

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А. Ф. ИОФФЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

АМОРФНЫЕ
И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
ПОЛУПРОВОДНИКИ

Сборник трудов
Международной конференции
Санкт-Петербург
05–07 июля 2021 года



ПОЛИТЕХ-ПРЕСС

Санкт-Петербургский
политехнический университет
Петра Великого

Санкт-Петербург
2021

ББК 24.5
А61

Аморфные и микрокристаллические полупроводники : сб. тр. Международн. конф., Санкт-Петербург, 05–07 июля 2021 года. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2021. – 248 с.

Сборник включает доклады, представленные на 12-й Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 05–07 июля 2021 года).

Материалы сборника могут быть полезны широкому кругу научных работников, преподавателей и специалистов, работающих в области физики, химии и технологии неупорядоченных материалов, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов и высших учебных заведений для ознакомления с современным состоянием исследований и разработок.

Ответственный за выпуск – главный научный сотрудник,
доктор технических наук, профессор *Е. И. Теруков*

ISBN 978-5-7422-7384-4
doi: 10.18720/SPBPU/2/id21-28

© Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
Российской академии наук, 2021
© Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого, 2021

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
IOFFE INSTITUTE

AMORPHOUS
AND MICROCRYSTALLINE
SEMICONDUCTORS

Proceedings of International Conference

Saint Petersburg

July 5–7th, 2021



POLYTECH-PRESS

Peter the Great
St.Petersburg Polytechnic
University

Saint Petersburg

2021

Amorphous and microcrystalline semiconductors, proceedings of international conference, July 5–7th, 2021. – SPb.: POLYTECH-PRESS, 2021. – 248 p.

The proceedings include the papers presented at the XII International Conference “Amorphous and microcrystalline semiconductors” (St. Petersburg, 5–7 July 2021). Materials of the book can be useful to a wide range of researchers, teachers and professionals working in the field of physics, chemistry and technology of disordered materials, as well as graduate students and the physical, chemical and engineering faculties of universities and higher education institutions to become familiar with the current state of researches and developments.

Responsible for the issue – Prof., Dr. Sc. E.I. Terukov

ISBN 978-5-7422-7384-4

© Ioffe Institute, 2021
© Peter the Great St. Petersburg State
Polytechnic University, 2021

ОРГАНИЗАТОРЫ

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике
Российская ассоциация солнечной энергетики
при организационной и технической поддержке ООО "Андерс"

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

- Гуревич С.А., ФТИ им.А.Ф. Иоффе РАН, председатель программного комитета
- Алёшин А.Н. (Физико-технический институт, Санкт-Петербург)
- Бабаев А.А. (ИФ ДНЦ РАН, Махачкала)
- Вихров С.П. (РГРТУ, Рязань)
- Голубев В.Г.(Физико-технический институт, Санкт-Петербург)
- Казанский А.Г. (МГУ, Москва)
- Козюхин С.А. (ИОНХ РАН, Москва)
- Колобов А.В. (РГПУ им. Герцена, Санкт-Петербург)
- Koughia K.V. (University of Saskatchewan, Canada)
- Иванов-Омский В.И. (Физико-технический институт, Санкт-Петербург)
- Мазинов А.С. (ФТИ КФЕ им. В.И. Вернадского)
- Мошников В.А. (СПбГЛТЕ, Санкт-Петербург)
- Орехов Д.Л. (НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике)
- Попов А.И. (НИУ, Москва)
- Приходько О.Ю. (НАО КазНУ им. Аль-Фараби, Казахстан)
- Sazonov A.Yu. (University of Waterloo, Canada)
- Серёгин П.П. (РГПУ им. Герцена, Санкт-Петербург)
- Смирнов А.Г. (БГУИР, Минск)
- Токмолдин С.Ж. (ФТИ, Казахстан)
- Терехов В.А. (Воронежский госуниверситет)
- Теруков Е.И. (Физико-технический институт, НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике)
- Усачев А.М. (Ассоциация солнечной энергетики)

Информация о конференции и тезисы докладов размещены на сайте по адресу:
<http://www.ioffe.ru/AMS/AMS12>

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель оргкомитета конференции
Теруков Е.И., проф., д.т.н. ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике

Секретарь оргкомитета
Трапезникова И.Н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Координатор оргкомитета
Николаев Ю.А., НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Члены оргкомитета
Трапезникова И.В., БАН

АДРЕС ОРГКОМИТЕТА

194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26,
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

ТЕМАТИКА

- Халькогенидные и стеклообразные полупроводники;
- Наноструктурированные, пористые и кластерные материалы;
- Аморфный гидрогенизированный кремний и сплавы на его основе;
- Аморфный и алмазоподобный углерод, сплавы на его основе;
- Органические полупроводники;
- Технологии и методы получения, структурные и электро-физические свойства;
- Оксиды;
- Технические приложения, в том числе для солнечной энергетики.

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

ХАЛЬКОГЕНИДНАЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКА

А.В. Колобов^{1,2}

¹Кафедра физической электроники, РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

²National Institute of Avanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Japan

эл. почта: akolobov@herzen.spb.ru

Современная электроника и оптоэлектроника основаны в основном на использовании кремния и полупроводников типа A^mB^v . Интересно отметить при этом, что почти все полупроводниковые эффекты (температурная зависимость проводимости, фотопроводимость и др.) впервые наблюдались на халькогенидах. Интерес к кремнию проявился после наблюдения транзисторного эффекта. В последние годы интерес к халькогенидным полупроводникам снова выходит на передний план.

Использование халькогенидных полупроводников в электронике началось в первой половине XX века, когда были изготовлены первые селеновые фотоэлементы, на смену которым пришли фоторезисторы на основе CdS и CdSe. Обнаружение Б.Т. Коломийцем в ФТИ им. А.Ф. Иоффе в середине 1950-х годов полупроводниковых свойств халькогенидных стекол вызвало новый интерес к халькогенидам и перевернуло представление о природе возникновения запрещенной зоны. До этого полагалось, что существование запрещенной зоны связано с наличием кристаллического дальнего порядка, который по определению отсутствует в стекле [1]. Открытие Б.Т. Коломийца показало, что наличие полупроводниковых свойств в первую очередь определяется ближним порядком. Это открытие положило начало новой области физики - аморфные полупроводники.

1. Спустя несколько лет S.R. Ovshinsky продемонстрировал эффект переключения и памяти в сплавах некоторых теллуридов и предложил использовать контраст свойств между кристаллической и аморфной фазами для записи и хранения информации [2]. Впоследствии эта идея была реализована в виде перезаписываемых оптических дисков, таких как CD, DVD и Blu-Ray. В 2017 году, после около 30 лет господства FLASH, Micron и Intel совместно выпустили новый вид энергонезависимой памяти - Optane, в которой как активные элементы, так и селекторы выполнены из халькогенидных полупроводников [3].

2. Новый бум в исследовании халькогенидов связан с открытием около 10 лет назад топологических изоляторов, нового класса материалов, в которых существование запрещенной зоны в объеме сочетается с наличием проводящих поверхностных состояний. При этом спин электрона связан с его импульсом. Поверхностная проводимость обеспечивается присущей материалу симметрией кристалла, и воздействия, не нарушающие эту симметрию, не могут изменить это свойство. Топологические изоляторы, наиболее значимыми из которых являются Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 , представляют собой двумерные халькогенидные материалы, в которых ковалентно связанные нанослои (quintuple layers) удерживаются между собой слабым ван-дер-Ваальсовым взаимодействием [4,5]. Топологические изоляторы активно исследуются для применений в спинтронике и с целью создания квантового компьютера.

К классу двумерных халькогенидов относятся дихалькогениды переходных металлов, уникальные свойства которых, такие как прямозонная структура в пределе монослоя, спин-долинное взаимодействие, рекордно большие энергии связывания экситонов и пр. позволяют считать их суперматериалами, способными "побить графен". На основе монослоев дихалькогенидов успешно реализованы

различные приборные структуры от полевых транзисторов до лазеров, продемонстрирована возможность их использования для изготовления сенсоров, в биологии и т. д [6,7]. Класс двумерных халькогенидов постоянно расширяется. Так, двумерный $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [8], продемонстрировал интересные возможности использования в энергонезависимой памяти, а полупроводники типа InSe обладают рекордно высокой подвижностью и позволяют путем изменения количества монослоев, варьировать ширину запрещенной зоны в широчайшем диапазоне от 1,4 до 2,6 эВ [9].

В предлагаемом обзоре будут подробно описаны уникальные свойства различных классов халькогенидных полупроводников, а также реализованные и перспективные функциональные устройства на их основе. Будет также дан критический анализ существующих проблем, решение которых необходимо для практической реализации халькогенидной наноэлектроники.

Обсуждаемые в докладе результаты частично получены в ходе реализации грантов РФФИ 19-07-00353, 19-53-26017 и 20-52-50012.

Литература

- [1] N.F. Mott, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1977/mott/lecture>
- [2] S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1450
- [3] <https://www.techinsights.com/blog/intel-3d-xpoint-memory-die-removed-intel-optanetm-pcm-phase-change-memory>
- [4] J.E. Moore, Nature, **464** (2010) 194
- [5] H. Zhang et al., Nature Phys. **5** (2009) 438
- [6] A.V. Kolobov and J. Tominaga, Two-dimensional transition-metal dichalcogenides, Springer 2016
- [7] E. Gibney, The super materials that could trump graphene, Nature, **522** (2015) 274
- [8] S. Hatayama, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, **10** (2018) 2725
- [9] D.A. Bandurin, et al., Nature Nanotech., **12** (2107) 223

ПРИСТЫЙ КРЕМНИЙ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Г.Г. Зегря¹, Г.Г. Савенков^{1,2}, А.А. Карпова¹, В.П. Улин¹, А.Г. Зегря¹,
В.М. Фрейман¹, Е.В. Шашков³, Н.С. Воробьев³, Ю.М. Михайлов⁴

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

³Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва

⁴Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.

тел.: (812) 292-7367, эл. почта: zegrya@theory.ioffe.ru

Первые способность пористого кремния к взрывчатому превращению была обнаружена в 1992 году, когда случайное попадание капли концентрированной азотной кислоты на поверхность образца пористого кремния стало причиной вспышки света, сопровождавшейся хлопком [1]. Стремительно возросший интерес к этому эффекту выразился в проведении многочисленных исследований, направленных на изучение зависимости энергетических и временных характеристик взрывчатого превращения пористого кремния, заполненного окислителем [2]. Достоинствами энергонасыщенных композитов на основе пористого кремния и окислителя являются их экологичность по сравнению со штатными инициирующими взрывчатыми веществами, содержащими тяжелые металлы, а также высокая теплота взрыва до 22.5 ± 2.2 кДж/г [3]. Взрывчатые свойства композитов на основе пористого кремния обеспечивают их высокую востребованность для различных практических применений: создание саморазрушающихся кремниевых чипов [4], источников энергии для кремниевых микроактюаторов [5], пиропатронов для воздушных подушек безопасности [6].

В настоящем докладе освещены результаты экспериментов по исследованию физико-химических свойств энергонасыщенных композитов на основе пористого кремния с различными окислителями. Подробно рассматриваются такие вопросы, как

Влияние уровня легирования исходного кристаллического кремния на структурные характеристики пористого продукта (удельная поверхность, пористость, кажущаяся плотность, средний диаметр пор и распределение их по размерам), а также зависимости этих параметров от скорости протекания электрохимического процесса [7].

Теоретическая модель анодного порообразования в монокристаллическом кремнии, которая позволила качественно объяснить наблюдаемые зависимости размеров пор в кристаллах кремния от типа и концентрации в них свободных носителей заряда, а также от плотности анодного тока. Обсуждается механизм экзотермической реакции в системах на основе пористого кремния, заполненного окислителем [8].

Исследование чувствительности композитов на основе пористого кремния и окислителя к механическим воздействиям (удару и трению) [9].

Инициирование взрывчатых превращений энергонасыщенных композитов на основе пористого кремния и окислителя с помощью облучения сильноточным электронным пучком [10], подачи высоковольтного разряда [10], при использовании полупроводниковых быстродействующих ключей [11]. Отдельное внимание уделено оптическому инициированию взрывчатых превращений при облучении композитов лазерными импульсами, а также увеличению их чувствительности к инфракрасному лазерному излучению путем добавления в состав композита графеноподобного порошкового материала [12].

Теоретический анализ механизма генерации синглетного кислорода на поверхности фотовозбужденного нанопористого кремния [13].

Необычное воспроизводимое явление, возникающее при взрывчатом превращении композитов на основе пористого кремния и окислителя. Это явление заключается в том, что интенсивность вспышки света, сопровождающей взрывчатое превращение, исчезает на десятки микросекунд, после чего происходит одновременное излучение коротких и мощных светового и электромагнитного импульсов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-29-01085 офи_м.

Литература

- [1] P. McCord, S.L. Yau, A.J. Bard *Science* **257** 68 (1992)
- [2] L. Canham, ed. *Handbook of Porous Silicon* (Cham: Springer), p. 975-983 (2014)
- [3] N.W. Piekkel, C.J. Morris, W.A. Churaman, M.E. Cunningham, D.M. Lunking, L.J. Currano *Propellants, Explos., Pyrotech.* **40** 16 (2015)
- [4] С.К. Лазарук, А.В. Долбик, П.В. Жагило, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко *ФТП* **39** 917 (2005)
- [5] С.К. Лазарук, А.В. Долбик, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко *ФТП* **41** 1130 (2007)
- [6] D. Clement, J. Diener, E. Gross, N. Künzner, V.Y. Timoshenko, D. Kovalev *Phys. Status Solidi A* **202** 1357 (2005)
- [7] А.Г. Зегря, В.В. Соколов, Г.Г. Зегря, Ю.В. Ганин, Ю.М. Михайлов *Письма в ЖТФ* **45** 3 (2019)
- [8] Г.Г. Зегря, В.П. Улин, А.Г. Зегря, Н.В. Улин, В.М. Фрейман, Ю.М. Михайлов *ЖТФ* **89** 1575 (2019)
- [9] М.В. Агеев, Ю.Н. Ведерников, Г.Г. Зегря, У.М. Побережная, В.К. Попов, Г.Г. Савенков *Письма в ЖТФ* **46** 48 (2020)
- [10] Г.Г. Зегря, Г.Г. Савенков, В.А. Морозов, А.Г. Зегря, Н.В. Улин, В.П. Улин, А.А. Лукин, В.А. Брагин, И.А. Оськин, Ю.М. Михайлов *ФТП* **51** 501 (2017)
- [11] Г.Г. Савенков, А.Ф. Кардо-Сысоев, А.Г. Зегря, И.А. Оськин, В.А. Брагин, Г.Г. Зегря *Письма в ЖТФ* **43** 57 (2017)
- [12] Г.Г. Зегря, Г.Г. Савенков, А.Г. Зегря, В.А. Брагин, И.А. Оськин, У.М. Побережная *ЖТФ* **90** 1708 (2020)
- [13] Д.М. Самосват, О.П. Чикалова-Лузина, Г.Г. Зегря *ФТП* **53** 1485 (2019)

ФОТОВОЛЬТАИКА НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А.Р. Тамеев¹, С.А. Козюхин², Г.Л. Русинов³

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

³ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург
тел: (495) 955-4032, факс: (495) 952-5308, эл. почта: tameev@elchem.ac.ru

Основу органических и гибридных солнечных элементах составляют фотоактивный и зарядо-транспортные слои. Фотоактивный слой может быть сформирован из одного материала (например, органо-неорганические галогениды металла со структурой перовскита), двухкомпонентной смеси, образующей объемный гетеропереход (полимерный фотопроводник (донор) и фуллерен (акцептор)), и трехкомпонентной смеси, где третьей компонентой служит примесь, призванная повышать поглощение света и эффективность генерации носителей заряда. Зарядо-транспортные слои обеспечивают перенос электронов и дырок из фотоактивного слоя на катод (электронный транспортный слой) и анод (дырочный транспортный слой), соответственно.

В докладе обсуждаются (1) подходы в создании новых материалов, (2) электронные процессы в функциональных слоях, определяющие требования к полупроводникам, (3) тенденции в разработках солнечных элементов нового поколения. На примере соединений класса π -сопряженных гетероароматических ядер [1,2] показано, что полупроводники для зарядо-транспортных слоев должны обладать как относительно высокой подвижностью основных носителей заряда, так и уровнями энергии электронных транспортных состояний, которые согласованы с уровнями энергии фотоактивного слоя и работой выхода материалов электродов. Рассмотрены подходы в разработке фотоактивных слоев на основе перовскитных структур [3,4], квантовых точек полупроводников [5,6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-13-00409-П).

Литература

- [1] Y. Kvashnin, E. Verbitskiy, O. Eltsov, P. Slepukhin, A. Baranova, A. Tameev, N. Nekrasova, G. Rusinov, J. Nunzi, O. Chupakhin, V. Charushin *ACS Omega* **5** 8200 (2020)
- [2] N. Demina, N. Rasputin, R. Irgashev, A. Tameev, N. Nekrasova, G. Rusinov, J. Nunzi, V. Charushin. *ACS Omega* **5** 9377 (2020)
- [3] O. Iakobson, O. Gribkova, A. Tameev, J. Nunzi *Sci. Rep.* **11** 5005 (2021)
- [4] D. Saranin, S. Pescetelli, A. Pazniak, D. Rossi, A. Liedl, A. Yakusheva, L. Luchnikov, D. Podgorny, P. Gostishev, S. Didenko, A. Tameev, D. Lizzit, M. Angelucci, R. Cimino, R. Larciprete, A. Agresti, A. Di Carlo *Nano Energy* **82** 105771 (2021)
- [5] A. Chistyakov, M. Zvaigzne, V. Nikitenko, A. Tameev, I. Martynov, O. Prezhdo *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4129 (2017).
- [6] A. Saunina, M. Zvaigzne, A. Aleksandrov, A. Chistyakov, V. Nikitenko, A. Tameev, and I. Martynov. *J. Phys. Chem. C* **125** 6020 (2021)

КРЕМНИЕВЫЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: КЛЮЧ К СОЗДАНИЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО КОНКУРЕНТНОЙ ЦЕНЕ НА РЫНКЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Е.И. Теруков

ООО «НТЦ ТПТ», Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Email: e.terukov@hevelsolar.com

История фотовольтаики началась в 1839 году, когда Эдмонд Беккерель обнаружил фотогальванический эффект, а первый эффект генерации фотовольтаического напряжения на селене обнаружили Адамс и Дэй в Лондоне в 1876 году. Однако первый в мире практически значимый солнечный элемент с эффективностью 6% был создан в 1954 году сотрудниками «Bell Labs» Дэррилом Чаплином, Кальвином Фуллером и Геральдом Пирсоном при содействии Мортон Принса. С этого момента и по настоящий день кремниевые солнечные элементы являются основой большой наземной энергетики и открывают двери к источнику безграничной энергии Солнца. Но в то время первые солнечные элементы даже на кремнии были дороги, и их основное использование было связано с Космосом. Запуск первых спутников в России и США стимулировал развитие этого направления и заложил основу для практического интереса к фотовольтаике в большой наземной энергетике. Отметим, что еще в 2000 году общая мощность фотовольтаики в мире едва дотягивала до одного гигаватта, а уже в 2019 году глобальный рынок фотовольтаики достиг общей мощности более 600 ГВт.

Большой вклад в развитие отечественной фотовольтаики внесли ученые ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Первые солнечные элементы с эффективностью, превышающей 1% в России были разработаны в 1938 году в Физико-техническом институте базе серно-галлиевых соединений (Ю.П. Маслаковец и Б.Т. Коломиец). Исследования выполнялись под руководством А.Ф. Иоффе, который в 1938 г. впервые сформулировал и внес на рассмотрение правительства СССР программу энергетического использования солнечных фотоэлектрических крыш.

Научной базой для создания отечественных солнечных батарей стала разработка учеными ФТИ технологии фотодиодов с p-n-переходами на германии (Ж.И. Алферов, С.М. Рывкин, 1955) и кремнии (В.М. Тучкевич, В.Е. Челноков, 1957). Понятно, что эти работы велись в интересах космических задачи уже тогда на отечественных кремниевых солнечных элементах был достигнут КПД = 8%. В дополнение к «классическим» полупроводниковым материалам - германию и кремнию, с 1950 года в ФТИ начался синтез и исследования материалов типа АЗВ5 под руководством Н.А. Горюновой, на основе элементов третьей и пятой групп периодической системы. В конце 1950-х годов в ФТИ были созданы и первые фотоэлементы на основе арсенида галлия (Д.Н. Наследов, Б.В. Царенков), имеющие значительно лучшую температурную стабильность параметров по сравнению с кремниевыми фотоэлементами. %), а создание в ФТИ впервые в мире солнечных элементов на основе AlGaAs-GaAs гетероструктур (Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, 1969) открыло новую страницу в космической солнечной фотоэнергетике. А основу наземной солнечной энергетики в РФ заложили сотрудники ФТИ (А.Г. Забродский, Е.И. Теруков, А.С. Абрамов, Д.А. Андронников, А.В. Бобыль, 2016), предложив для внедрения в отечественное производство гетероструктурную технологию кремниевых солнечных элементов.

В настоящей работе основное внимание уделено гетероструктурным солнечным элементам на кремнии, которые в отличии от кремниевых ячеек типа IBC, PERC или PERT, получают при низких температурах, обладают на максимальным КПД и двухсторонностью, а также низким температурным коэффициентом (ниже -

0,3% / ° C) в ФЭП , в отличие от вышеупомянутых кремниевых ФЭП, р-п-переход в котором формируется высокотемпературным диффузионным способом. Все эти преимущества делают солнечные элементы SHJ очень привлекательными для фотоэлектрической промышленности.

Литература:

- [1] A. Abramov, D. Andronikov, S. Abolmasov, E. Terukov «Silicon Heterojunction Technology: A Key to high Efficiency solar cells at low cost», V. Petrova-Koch (ed.) “High-Efficiency low cost Photovoltaic», Springer Series in Optical Science 140 (2020)
- [2] Andrey Kosarev, Ismael Cosme, Svetlana Mansurova, Dmitriy Andronikov, Alexey Abramov and Eugeny Terukov «Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited Materials and Organic Semiconductors in Photovoltaic Devices» Santosh Kurinec (ed.) Emerging Photovoltaic Materials, (511–550) Scrivener Publishing LLC (2019).
- [3] Eugeni Terukov, Andrey Kosarev, Alexey Abramov and Eugenia Malchukova «From 11% Thin Film to 23% Heterojunction Technology (HJT) PV Cell: Research, Development and Implementation Related 1600 × 1000 mm² PV Modules in Industrial Production» IntechOpen, Solar Panels and Photovoltaic Materials (2018)
- [4] A.V. Sachenko, Yu.V. Kryuchenko, V.P. Kostlyov, A.V. Bobyl, E.I. Terukov, S.N. Abolmasov, A.S. Abramov, D. Andronikov, M.Z. Shvarts, I.O. Sokolovskiy, M.E. Evstineev «Temperature dependence of photoconversion efficiency in silicon heterojunction solar cells: Theory vs. experiment» Journal of Applied Physics, vol.119, 225702, (2016).

ОСОБЕННОСТИ ИЕРАРХИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА ПОРИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ИХ ДИАГНОСТИКИ И ПРИМЕНЕНИЯ

Ю.М. Спивак, В.А. Мошников

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им.В.И.Ульянова (Ленина)

тел: (812) 234-3164, факс: (812) 234-3164, эл. почта: ymkanageeva@yandex.ru

Современное материаловедение характеризуется повышенным интересом к пористым иерархическим структурам, при этом дизайн и архитектура предполагает использование различных технологий и в настоящее время нуждается в развитии методик диагностики [1-5]. В настоящем обзоре дано краткое рассмотрение основных современных стратегий получения полых и пористых наносфер, а также иерархических мультимодальных пористых систем [5-12]. Рассмотрены перспективы применения таких материалов в наноэлектронике, медицине, сенсорике, альтернативной энергетике и т.д.

Вторая часть обзорного доклада посвящена основным работам, выполненным в СПбГЭТУ «ЛЭТИ», а также оригинальным методам анализа, которые могут быть применимы для широкого класса не только пористых микро- и наносистем, но и традиционных аморфных микрокристаллических и гибридных композиций (инкорпорированных, интеркалированных, инкапсулированных). Эти работы в основном иллюстрируются на примере пористого кремния [13-34] и наноструктурированных материалов для излучателей и фотоприемников [35-37], а также приводятся разработки метрологических эталонов для калибровки рельефа методами атомно-силовой микроскопии [36, 38].

Литература

- [1] Материаловедение микро- и наносистем. Иерархические структуры. Под ред. В.А. Мошникова (СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 204 с. (2017)
- [2] Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике. Под ред. В.А. Мошникова, О.А. Александровой (СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 266 с. (2017)
- [3] Y. Yang, L.-H. Li, Y. Li, et al. *Chem Soc Rev* **45**, 481 (2017)
- [4] F.J. Martin-Martinez, K. Jin, B.D. López, M.J. Buehler *ACS Nano* **12** 8, 7425 (2018)
- [5] K. Ariga, L.K. Shrestha *Materials* **13** 10, 2280 (2020)
- [6] F. Liu, Yu. Cheng, J. Tan, et al. *Front. Chem.* **9** 149 (2021)
- [7] E. Gallo, C. Diaferia, N. Balasco, et al. *Scientific Reports* **11** 1 2470 (2021)
- [8] M. Zhu, Y. Cheng, Q. Luo, et al. *Mater. Chem. Front.* **5** 2552 (2021)
- [9] A.M. El-Toni, M.A. Habila, J.P. Labis, et al. *Nanoscale* **8** 5 2510 (2016)
- [10] H. Zou, K. Shang *Mater. Chem. Front.* **5** 3765 (2021)
- [11] S. Lotfalian, A. Nematollahzadeh, S. Ghasemi *Reactive and Functional Polymers* **160** 104821 (2021)
- [12] D. Zhu, Y. Hu, X. Zhang, et al. *Microchim Acta* 186 124 (2019)
- [13] R. Castro, Yu. Spivak, S. Shevchenko, V. Moshnikov *Materials* **14** 10 2471 (2021)
- [14] Ю.М. Спивак, Р.А. Кастро, М.П. Севрюгина и др. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* **12** 170 (2020)
- [15] V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, A.S. Lenshin, et al. *J. Non-Cryst. Sol.* **358** 3 590 (2021)
- [16] R. Smerdov, Y. Spivak, I. Bizyaev, et al. *Electronics* **10** 1 13 (2021)
- [17] А. В. Кожемяко, А. П. Евсеев, Ю. М. Спивак и др. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* **5** 75 (2020)

- [18] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В. Середин и др. *ФТП* **45** 9 1229 (2011)
- [19] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников *ФХС* **38** 3 383 (2012)
- [20] A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, Yu. M. Spivak, V.A. Moshnikov *МАС* **135** 2–3, 293 (2012)
- [21] Yu.M. Spivak, S.V. Myakin, V.A. Moshnikov, et al. *J. Nanomaterials* **2016** 2629582 (2016)
- [22] Y.M. Spivak, A.Y. Gagarina, M.O. Portnova, et al. *JP: CS*, **1697** 1, 012126 (2020)
- [23] Y. Spivak *Proc. IEEE Int. Conf. Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2019* **190** (2019)
- [24] Ю.М. Спивак, А.О. Белорус, А.А. Паневин, и др. *ЖТФ* **88** 9 1394 (2018)
- [25] Y.M. Spivak, Y.V. Bukina, A.D. Isachenko, et al. *AIP Conference Proc. MOSM III* **3** 0018396 (2020)
- [26] Ю.М. Спивак *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника* **6** 54 (2013)
- [27] Ю.М. Спивак, В.А. Мошников *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **1** 97 (2010)
- [28] Е.В. Мараева, В.А. Мошников, А.А. Петров, Ю.М. Таиров *ФТП* **50** 6 791 (2016)
- [29] Мошников В.А., Гамарц А.Е., Чеснокова Д.Б., Мараева Е.В. // *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47. № 1. С. 23-27.
- [30] А.Е. Гамарц, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова *ФТП* **40** 6 683 (2006)
- [31] D.B. Chesnokova, V.A. Moshnikov, A.E. Gamarts, et al. *J. Non-Cryst. Sol.* **356** 37 2010 (2010)
- [32] *Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение*. Под ред. В. А. Мошникова ((СПб.: Технолит) 240 с. (2008)
- [33] А.Е. Гамарц, Ю.М. Канагеева, В.А. Мошников *ФТП* **39** 6, 667 (2005)
- [34] Ю.М. Канагеева, В.А. Мошников *Вакуумная техника и технология* **18** 2 87 (2008)
- [35] Н.А. Лашкова, Н.В. Пермяков, А.И. Максимов и др. *Науч.-тех. Вед. Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физ.-мат. науки.* **1** 213 (2015)
- [36] В. А. Мошников, Ю. М. Спивак, П. А. Алексеев, Н. В. Пермяков. *Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур* (СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ») 144 с. (2014)
- [37] N. V. Permiakov, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov, et al. *Polymer Science, Ser. A* **60** 3 417 (2018)
- [38] В. А. Мошников, Ю. М. Спивак *Метрологический тестовый образец*. Пат. РФ № 95396 У1 Оpubл. 27.06.2010. Бюл. № 18. МПК G01B15/00 (2006.01) (решение о выдаче патента на ПМ от 24.02. 2010 по заявке № 2010100087.

Секция А.

**АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД, НАНОУГЛЕРОД,
ГРАФЕН И ДРУГИЕ ШИРОКОЗОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ**

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ 2D НАНОУГЛЕРОДОВ

А.П. Возняковский¹, А.Ю. Неверовская¹, А.А. Возняковский², С.В. Кидалов²,
А.П. Карманов³, Л.С. Кочева³

¹ФГУП «НИИСК» Санкт-Петербург

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

³Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

тел: +7 905 226 82 67, эл. почта: voznar@mail.ru

2D нанотрубки в настоящее время рассматриваются как материал, способный обеспечить достижение прорывных решений в фотовольтаике. Наиболее часто упоминаемым представителем 2D нанотрубок является графен. Семейство 2D нанотрубок, кроме, собственно, графена, включает и его агломераты – частицы, содержащие от 2 до сотен листов графена. Так, различают частицы 2D нанотрубки состоящие от 2 до 10 листов (малослойный графен – *MCL/FLG*). Однако, только латеральными размерами не исчерпывается все многообразие семейства 2D нанотрубок. Так, они могут различаться планарными размерами, дефектностью (наличием/отсутствием), а также химической природой терминальных функциональных групп листа графена (оксид графена, восстановленный оксид графена и т.д.). Можно предположить, конкретные свойства частиц 2D нанотрубки, а, соответственно, и области их возможного практического применения будут зависеть от двух факторов – природы прекурсора и методики их получения. Первоначально, наиболее распространен был метод получения 2D графеновых структур эксфолиацией графеновых листов из природного графита - методика «сверху-вниз». При использовании методики «сверху-вниз» механизм формирования графеновых листов достаточно понятен, а их структура задается структурой листов исходного природного графита. Недостатком методик «сверху-вниз» является невозможность получить графеновые структуры в количествах необходимых для реального применения в фотовольтаике.

Низкая производительность методики «сверху-вниз» побудило многие исследовательские группы перейти на методики получения 2D нанотрубок, основанных на способе «снизу-вверх». При использовании этой методики, конкретный механизм формирования графеновых структур определяется способом их получения и, как правило, может быть описан только в рамках феноменологических моделей. Отвлекаясь от конкретики механизмов формирования графеновых структур по методике «снизу вверх» отметим, что общим для них является процесс термализации нативных углеводородов с формированием диссипативных структур углеродных примитивов, которые в дальнейших процессах самоорганизации формируют устойчивые структуры в виде графеновых листов.

Также как и для методики «сверху-вниз» перспектива использования методики «снизу-вверх» в реальных технологиях фотовольтаики существенным образом зависит от сырьевой базы и производительности метода синтеза.

Ранее, на примере природного полимера – крахмала, мы показали, что его карбонизация в условиях процесса твердопламенного горения позволяет получать 2D нанотрубки в виде GNS с числом графеновых листов в стеке 2-5 [1]. К настоящему времени, отработаны методики карбонизации целой серии биополимеров: глюкозы, целлюлозы, лигнина. Полученные карбонизированные продукты были исследованы методами электронной микроскопии. В качестве примера, на рисунке 1 приведены электронные микротопографии *FLG*, полученные карбонизацией целлюлозы, а также их дифрактограмма.

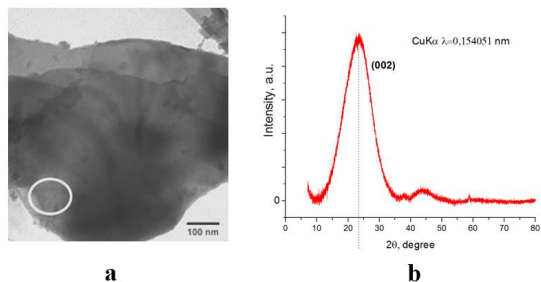


Рис. 1. Изображения *FLG* синтезированных методом CBC. а – СЭМ изображение, б – дифрактограмм *FLG*.

Как видно из рисунка 1, полученный карбонизированный продукт прозрачен для потока электронов при ускоряющем поле напряжения равного 50 кВ, что указывает на небольшое количество графеновых слоев в стеке. Полученные данные были подтверждены расчетами, количества слоев из данных о положении и ширине пика 002. По данным расчета количество слоев в пачке не превышает 5. Дополнительно к микроскопическим исследованиям нами были получены значения удельной поверхности образцов (таблица 1).

Таблица 1. Удельная поверхность GNS, полученных из различных биополимеров.

Исходный биополимер	Целлюлоза	Глюкоза	Лигнин
Удельная поверхность полученных <i>FLG</i> , м ² /г	620	436	525

Как показывают данные таблицы 1, значения удельной поверхности GNS, полученных карбонизацией различных биополимеров заметно различаются. Таким образом, можно заключить, что, при совпадении латеральных размеров отдельных частиц *FLG*, полученных карбонизацией различных биополимеров, ансамбли их частиц заметно различаются по внутренней организации. Вероятно, здесь определяющую роль играют не латеральные, а планарные размеры и характеристики частиц, определяющие организацию агрегатов и агрегатов их частиц. Выяснение причин влияния структуры исходного биополимера на морфометрические параметры формируемых частиц *FLG* мы планируем в ходе продолжения работы.

Выводы

Полимеры природного происхождения представляют собой практически неисчерпаемый прекурсор для получения 2D графеновых структур. Предложенный нами метод карбонизации биополимеров в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяют получать *FLG* с малым числом графеновых листов в стеке, что делает их перспективными для использования в реальных технологиях фотовольтаики.

Литература

[1] Voznyakovskii A. P., Neverovskaya A. Yu., Ja. A. Otvalko, E. V. Gorelova, A. N. Zabelina //NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS 9 125 (2018)
Работа поддержана грантом РФФИ 18-29-24129мк

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ И ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.С. Тютюнник, А.С. Мазинов, В.С. Гурченко

КФУ им. В.И. Вернадского, Симферополь

тел: (3652) 60-82-60, эл. почта: mazinovas@cfiv.ru

В последние десятилетия наблюдается рост интереса исследователей к органическим материалам, которые способны эффективно поглощать электромагнитное излучение в видимом диапазоне [1]. Создание гетероструктур на основе углеродных и органических материалов позволяют формировать гибкие солнечные элементы неограниченной площади, что в совокупности с простотой и дешевой производством является особо привлекательным направлением [2]. Ранее была показана возможность создания гетероперехода на основе фуллерена C₆₀ и органического соединения 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина, с отношением прямого тока к обратному 4 порядка [3].

В данной работе представлены проводящие свойства гетероструктур на основе фуллерена, полученного методом распылением графита [4] и органических материалов (рис. 1): 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина (МФГИ); 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (МФФП); 3-(2-пирин)-5-фенил-1,2,4-триазол (ПФТ); 4-(2-флюорофенилиминометил)-5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3пиразол-3-она (ФМФП). Синтез органических веществ осуществлялся по аналогичной методике [5,6].

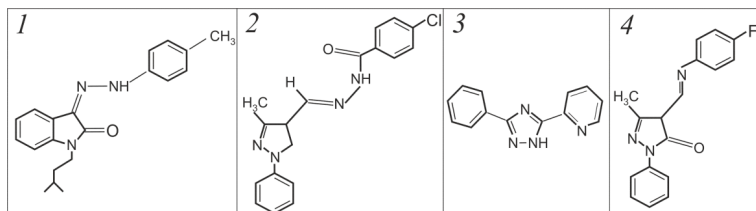


Рис. 1 Исследуемые органические соединения: 1) МФГИ; 2) МФФП; 3) ПФТ; 4) ФМФП.

Для измерения проводящих свойств, в качестве контактной группы использовались алюминиевая подложка (Al) толщиной 120 нм и оксид индия-олова (ITO) (рис. 2). Фуллерен, растворенный в дихлорметане (CH₂Cl₂), при концентрации 0,5 мг/мл, методом полива из раствора наносился на алюминиевую контактную группу. Органические прекурсоры, предварительно растворенные в хлороформе (CHCl₃) осаждались на ИТО.

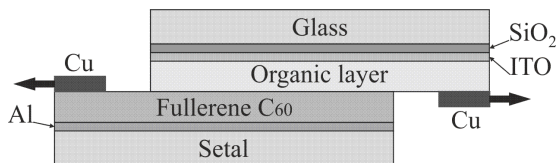


Рис. 2 Структурная схема измерения вольт-амперных характеристик

Для четырех типов образцов построены соответствующие световые и темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) (рис. 3). Вид ВАХ представлен в логарифмическом масштабе. Во всех четырех вариациях наблюдается увеличение

тока при облучении пленочных структур широкополосным излучением видимого диапазона. Так максимальное увеличение по току прослеживается у C_{60} -МФГИ более 180 раз, при темновом токе 66 нА и световом 12 мА. Увеличение в 20 раз (6,4 нА и 130 нА) наблюдается у гетероструктуры C_{60} -МФФП, увеличение по току при облучении более чем в 15 раз (170 пА и 2,7 нА) соответствует структуре C_{60} -ПФТ. Минимальное изменение параметров у соединения фуллерена с ФМФП почти в 4 раза, при темновом токе 15 нА и световом 58 нА.

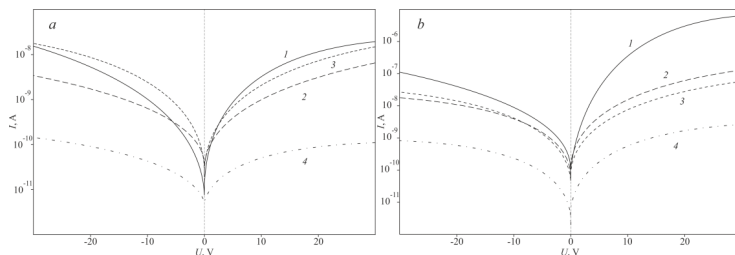


Рис. 3 Темновая (а) и световая (б) вольт-амперные характеристики углеродо-органических гетероструктур: 1) C_{60} – МФГИ; 2) C_{60} – МФФП; 3) C_{60} – ФМФП; 4) C_{60} – ПФТ.

Таким образом, добавление органического слоя в систему ИТО-Organic layer- C_{60} -Al, позволило увеличить несимметричность темновых ВАХ. Фотоэлектрические характеристики показали увеличение токов от 4 до 180 раз в зависимости от используемого органического материала, что позволяет говорить о наличии потенциального барьера на границе раздела.

Литература

- [1] J. Zheng, Y. Li, Y. Cui, J. Jia, Q. Ye, L. Han, J. Gao (Tetrahedron) V. 71 p. 3802–3809 (2015)
- [2] Z. Lin, X. Guo, L. Zhou, C. Zhang, J. Chang, J. Wu, J. Zhang (Org. Electron.). V. 54 p. 80–88 (2018)
- [3] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага *Вольт-амперные характеристики и фотоэлектрический эффект гетероструктур фуллерен C_{60} -4- метилфенилгидразон N-изоамилизатина.* (Письма в ЖТФ), **45**(19) 40-43 с. (2019)
- [4] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага (Прикладная физика) **6** 48 с. (2019)
- [5] M. Cig'а'n, K. Jakusov'a, M. G'aplovsk'y, J. Filo, J. Donovalov'a, A. G'aplovsk'y (Photochem. Photobiol. Sci.). V. 14 p. 2064–2073 (2015)
- [6] A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, E.V. Braga, I. Nemes, B.F. Minaev *Synthesis and photophysical properties of Zn(II) Schiff base complexes possessing strong solvent-dependent solid-state fluorescence* (Polyhedron) V. 155 p. 202-208 (2018)

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО И ТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

М.Е. Бойко¹, М.Д. Шарков¹, А.М. Бойко¹, С.Н. Ивашевская², В.И. Николаев¹

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²Институт геологии РАН, Петрозаводск

тел: (921) 311-2649, факс: (812) 297-1017, эл. почта: mischar@mail.ru

Алмазной шихтой называется первичный продукт детонации углеродного материала. Алмазная шихта состоит из [1] 30–60% неалмазного углерода, около 10% металлосодержащих примесей, а также 30–60% ультрадисперсных алмазов (УДА). В соответствии с известной структурной моделью [2] зерна УДА состоят из алмазного ядра размером несколько нанометров, окруженного оболочками-многогранниками (наподобие луковой шелухи) из атомов углерода, в основном, в sp^2 состоянии (как в графите или фуллеренах). Размеры такого фуллеренового покрытия могут достигать сотен нанометров [2, 3].

Эксперимент

Образцы алмазной шихты, исследуемые в данной работе, были предоставлены НП ЗАО "Синга" (г. Минск, Беларусь). Здесь и далее они обозначаются АШ-1 и АШ-2, причем к образцу АШ-2 позже была применена термическая обработка.

Данные рентгеновской дифрактометрии (РД) от АШ-1 и АШ-2 были получены на установке "Thermo Scientific ARL X'TRA Powder X-Ray Diffraction System" (Институт геологии, г. Петрозаводск) при $Cu K\alpha_1$ излучении (длина волны 1.5406 Å). Результаты РД от обоих образцов приведены на Рис. 1.

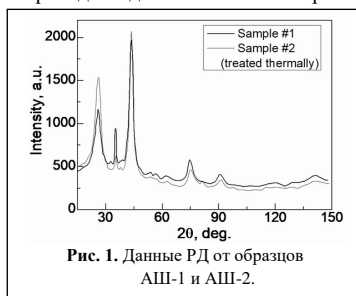
Также для образцов АШ-1 и АШ-2 была проведена регистрация кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) на установке ДРОН-8 в НПО "Буревестник" (СПб) при излучении $Cu K\alpha_1$ в просвечивающем режиме. Кривая МУРР от образца АШ-1 была повторно измерена после того, как образец был механически деформирован для придания ему таблеточной формы. Все измерения проводились по методу Бонда [4] – в двух противоположных направлениях от вектора прямого пучка. На Рис. 2, Рис. 3, Рис. 4 приведены данные МУРР от образца АШ-1 исходно, от него же повторно и, соответственно, от образца АШ-2.

Результаты

Из данных РД следует, что оба образца содержат как алмазную фазу (№ 00-058-1638 в базе данных ICDD), так и графитную (№ 00-041-4187 в базе ICDD). На Рис. 1 наблюдаются рефлексы алмазной решетки ($2\theta/deg$: 43.7, 75.5, 91.4, 120.5, 141.1), а также пик $2\theta=26.6^\circ$, отвечающий рефлексу графита 0002 (по карте ICDD: 26.4°). Рефлекс $1\bar{1}00$ (42.4°), вероятно, сливается с рефлексом 111 алмаза.

Из Рис. 1 также следует, что термообработка образца АШ-2 не привела к ощутимому снижению доли неалмазных состояний углерода. Области когерентного рассеяния, оцененные по модели Селякова-Шеррера [5], оказались около 5 ± 2 нм.

Анализ данных МУРР, проведенный по модели Гинье [6, 7], дал следующие результаты. Для кривой МУРР от АШ-1, показанной на Рис. 2, получены размеры частиц около 30 нм. Для данных МУРР, полученных от АШ-1 после его



деформации (Рис. 3), радиусы зерен оценены около 100 нм. Далее, кривая МУРР от АШ-2 (Рис. 4) дала величину радиуса зерен примерно 45 нм.

Модель Порода [6, 7] для кривой МУРР от АШ-1 после деформации (Рис. 3) дала оценку периферийных фрагментов кривой как степенных функций с показателями примерно 1.5 и 1.8 по модулю. Для кривой МУРР от АШ-2 модули показателя оказались около 1.8 и 4. Значение 4 типично для плотного 3D порошка (закон Порода [6, 7]), а показатели около 2 индицируют наличие в образце 2D-компонент. Т.о., в АШ-1 и АШ-2 есть низкоразмерные фрагменты, что согласуется с гипотезой о луковичном покрытии зерен УДА.

Также был рассмотрен широкий пик на кривой МУРР на Рис. 3. Фурье-фильтрация пика показало, что его компоненты могут отвечать периодам от 5 до 15 нм. Эти значения, вероятно, описывают расстояния между отдельными парами концентрических оболочек фуллереновых лукович.

Выводы

Показано, что в образцах АШ-1 и АШ-2 есть компоненты как с графитовой, так и с алмазной структурой. Получены оценки размеров зерен УДА в двух образцах алмазной шихты, один из которых подвергался деформации. Подтверждена гипотеза о существовании у зерен УДА концентрических оболочек луковичного типа.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за помощь и сотрудничество: сотрудникам аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН Ининой И.С., Терновому А.Н., Парамонову А.С.; сотрудникам НПП «Буревестник» Ивановой Т.И., Курскову А.В.

Литература

- [1] Г.И. Саввакин, В.И. Трефилов *ДАН СССР* **321** (1) 99 (1991)
- [2] P. Redlich, F. Banhart, Y. Lyutovich, P.M. Ajayan *Carbon* **36** (5-6) 561 (1997)
- [3] A.E. Alexensky, M.V. Baidakova, M.E. Boiko, V.Yu. Davydov, A.Ya. Vul *NIST: Special Publication* **885** 457 (1995)
- [4] W.L. Bond *Acta Crystallogr* **13** (10) 814 (1960)
- [5] N. Seljakow *Zeitschrift für Physik* **31** (1) 439 (1925)
- [6] O. Glatter, O. Kratky (eds.) *Small-Angle X-Ray Scattering* (London: Academic Press) 516 p. (1982)
- [7] Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* (М.: Наука) 280 с. (1986)

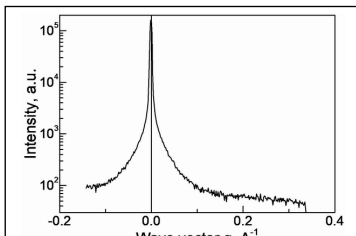


Рис. 2. Данные МУРР от образца АШ-1 до деформации.

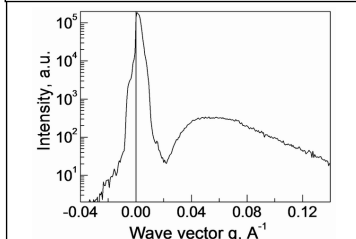


Рис. 3. Данные МУРР от АШ-1 после деформации. Асимметрия относительно

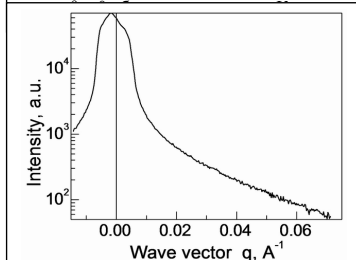


Рис. 4. Данные МУРР от образца АШ-2.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

А.Д. Баринов^{1,2}, А.И. Попов^{1,2}, Р.А. Астро Карта³, А.В. Колобов³, А.А. Кононов³, Т.С. Чуканова¹, В.М. Емец¹

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

³Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

тел: (495)362-7168, эл. почта: BarinovAD@mpei.ru

Введение

Аморфные алмазоподобные кремний-углеродные плёнки хорошо показали себя в качестве защитных покрытий в различных областях: медицине, автомобилестроения, оптоэлектронике и пр. Имеются сообщения и работы по электрическим свойствам как чистых плёнок, так и металлсодержащим наноккомпозитам на их основе, которые свидетельствуют о возможности варьирования электропроводности плёнок в диапазоне от 10^{-13} до 10^3 См/см методами структурной и химической модификации [1, 2]. Однако таким важным свойствам, как диэлектрические, посвящено очень мало работ. Не говоря уже об определении возможностей структурной и химической модификации этих свойств. Первые результаты по исследованию влияния структурной модификации представлены в работе [3]. В настоящем докладе обсуждаются результаты исследования возможности химической модификации аморфных кремний-углеродных плёнок путём введения в плёнку переходного металла – титана и гафния – и её влияние на диэлектрические свойства (диэлектрическую проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь), их частотные и температурные зависимости.

Изготовление образцов

Алмазоподобные кремний-углеродные плёнки синтезировались методом плазмохимического разложения кремнийорганического прекурсора и одновременного магнетронного распыления металла. Нанесение плёнок производилось при приложении к подложкодержателю высокочастотного потенциала минус 200 В на частоте 1,76 МГц. Плёнки напылялись на металлические подложки (алюминий, нержавеющая сталь), сверху методом термического осаждения формировался круглый металлический электрод из алюминия диаметром 5-8 мм.

В качестве прекурсора использовался полифенилметилсилоксан (ПФМС), химическая формула которого $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Содержание металла варьировалось от 0,2 до 10 ат. %.

Методика исследования

Для исследования диэлектрических свойств применялась установка для комплексного измерения диэлектрических свойств материала Novocontrol Alpha-A (Novocontrol Technologies, Германия). Частотный диапазон составлял от 10^{-2} до 10^7 Гц, температура варьировалась от -100 до 200 °С. Измерения проходили при давлении 10 Па. Частотные зависимости параметров материала определялись по сдвигу фазы между приложенным синусоидальным сигналом напряжения (действующее значение 1 В) и сигналом тока, протекающего через образец. Схема замещения рассматриваемой структуры плоского конденсатора – параллельная.

Результаты исследования

Концентрационные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, полученные при комнатной температуре и различных частотах, для исследуемых плёнок с титаном представлены на рисунке 1.

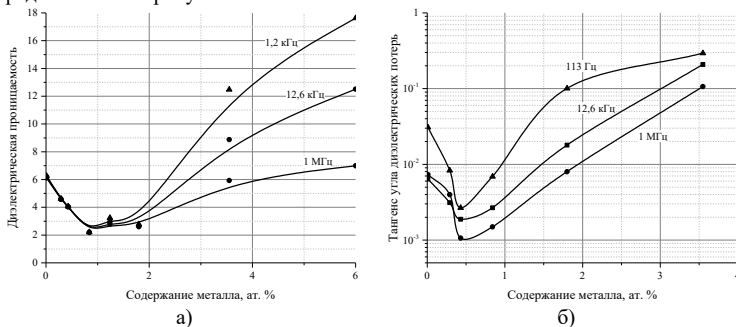


Рис. 1 – Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б)

Концентрационные зависимости диэлектрических параметров показывают, что при малых концентрациях введение титана вызывает уменьшение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Введение металла в малых концентрациях (до 1 ат. %) приводит к уменьшению количества релаксаторов в материале. Для этого вводимый металл должен либо компенсировать дипольные моменты существующих релаксаторов, либо разрушать диполи, существующие в исходной матрице, за счёт образования связей титан – углерод и, возможно, титан – кислород.

При увеличении концентрации титана более 1 ат. % возрастает объём фазы, содержащей его соединения с элементами структурной сетки кремний-углеродной плёнки, например, с углеродом. Эта фаза имеет повышенную электропроводность по сравнению с исходной матрицей. Благодаря этому возникает межфазная поляризация, приводящая к росту диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Аналогичные результаты получены для плёнок с гафнием. В докладе обсуждаются полученные результаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-07-00021 а.

Литература

- [1] М.А. Величко, Ю.П. Гладких *Научные ведомости Белгородского национального исследовательского университета. Серия Математика. Физика.* **6** (227) 42 (2016)
- [2] А.Д. Баринов, А.И. Попов, М.Ю. Пресняков *Неорганические материалы* **53** 7 (2017)
- [3] А.Д. Баринов, Т.Д. Гуринович, А.И. Попов, Т.С. Чуканова, М.А. Шапегина, М.Л. Шупегин *Неорганические материалы* **56** 8 (2020)

МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ НАНОКОМПЗИТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

А. Д. Баринов^{1,2}, А. И. Попов^{1,2}, И. Н. Мирошникова^{1,2}, Т. С. Чуканова¹

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

²ИНМЭ РАН, Москва, тел: (495)362-7168, эл. почта: popovai2009@gmail.com

Успех в разработке и создании приборов твердотельной электроники в значительной степени определяется возможностями и эффективностью методов управления свойствами материала. Возможности управления свойствами кристаллических полупроводников путем легирования примесями замещения обеспечили современное развитие микро- и нанoeлектроники. В то же время одновременно с открытием некристаллических полупроводников [1] Б. Т. Коломийцем была установлена невозможность управления их свойствами путем легирования примесями замещения. Для управления свойствами таких материалов был разработан ряд альтернативных методов: химической модификации свойств многокомпонентных халькогенидных стеклообразных полупроводников [2], структурной модификации свойств неупорядоченных полупроводников [3], основанный на изменении структуры материала при постоянном химическом составе. В настоящем докладе рассматривается применение указанных выше подходов к относительно новому классу материалов: аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок.

Аморфные алмазоподобные кремний-углеродные пленки, получаемые плазмохимическим разложением кремний-органических соединений, обладают достоинствами алмазоподобных пленок аморфного углерода, но при этом свободны от многих недостатков последних, что обуславливает их применение в различных областях техники [4]. Структурная (или физическая) модификация свойств осуществлялась путем воздействия различных физических факторов на структуру растущей кремний-углеродной пленки в процессе её изготовления. В качестве модифицирующих факторов использовались величина потенциала на подложкодержателе и бомбардировка растущей пленки потоком ионов аргона различной интенсивности. Величина потенциала на подложкодержателе определяет кинетическую энергию осаждающихся на подложку частиц в процессе роста пленки. Бомбардировка поверхности роста ионами аргона влияет на структуру формируемой пленки. Показано, что варьирование указанных выше параметров при изготовлении образцов приводит к изменению морфологии их поверхности, механических свойств и электропроводности материала. Так в пленках, изготовленных разложением полифенилметилсилоксана, изменения электропроводности с помощью указанных выше факторов составляют 7 – 8 порядков величины.

Благодаря высокой стабильности кремний-углеродной структурной сетки, рассматриваемые материалы допускают введение большого количества примесей без нарушения аморфного состояния матрицы. Это дает возможность в широких пределах управлять свойствами алмазоподобных кремний-углеродных пленок методом химической модификации. Введение в кремний-углеродную матрицу переходных металлов приводит к образованию двухфазной системы: аморфная кремний-углеродная матрица с внедренными в неё нанокристаллами размерами единицы нанометров. Исследования концентрационных зависимостей электропроводности показали, что для переходных металлов они имеют перколяционный характер. При введении металла до 30 – 35 ат. % электропроводность возрастает на 9 порядков величины от 10^{-6} до $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Таким образом, совместное использование методов структурной (физической) и химической модификации позволяет изменять электропроводность материала на 15 порядков величины.

Вместе с тем, в процессе исследований было установлено, что ряд экспериментальных фактов не представляется возможным объяснить в рамках моделей структурной и химической модификаций. Взаимосвязь между химическим составом и атомной структурой материала приводит к необходимости учета влияния введения примесей на атомную структуру или учета структурно-химической модификации материала. Рассмотрим данный вопрос на примере концентрационной зависимости электропроводности кремний-углеродной пленки при введении в неё тантала (рисунок 1). Как видно из рисунка, зависимость имеет три ярко выраженных участка. На первом участке электропроводность плавно возрастает от 10^6 до $3 \cdot 10^4$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. На втором участке электропроводность возрастает резко на 6 порядков величины. Наконец на третьем участке, когда концентрация металла превышает 22 ат. %, наблюдается слабая зависимость от концентрации металла. Такой вид зависимостей типичен для перколяционных систем. Результаты расчета концентрационной зависимости электропроводности в соответствии с приближением самосогласованного поля Бруггемана [5] показаны на рисунке пунктирной линией. Видно, что в области больших концентраций металла и на участке резкого изменения электропроводности наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных

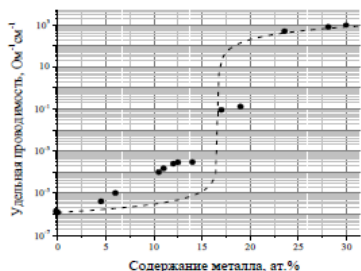


Рис. 1. Концентрационная зависимость проводимости танталсодержащих пленок (точки – эксперимент, пунктирная кривая – расчет)

результатов. В тоже время на первом участке экспериментальные точки лежат существенно выше расчетной кривой. Такое расхождение может быть в случае, если образование нанокристаллов карбида металла не только уменьшает долю диэлектрической фазы кремний-углеродной матрицы, но и изменяет её электропроводность. Для выяснения причин изменения свойств кремний-углеродной матрицы при введении в материал переходных металлов необходимо учитывать, что при образовании карбидов металла углерод заимствуется из кремний-углеродной матрицы, что приводит к изменению структуры и свойств последней. Изъятие атомов углерода ведет к росту концентрации оборванных связей и к увеличению плотности локализованных состояний в хвостах разрешенных зон. В свою очередь, это приводит к росту прыжковой проводимости в диэлектрической матрице (первый участок на рисунке). Таким образом, при химической модификации алмазоподобных кремний-углеродных пленок переходными металлами, кроме образования новой фазы (нанокристаллы карбида металла), происходит модификация структуры исходной кремний-углеродной матрицы вследствие изъятия из неё атомов углерода при неизменном суммарном содержании углерода в материале.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-07-00021 а.

- [1] Н.А. Горюнова, Б.Т. Коломиец *Изв. АН СССР, Сер. физ.* **20**, 1496 (1956).
- [2] S.R. Ovshinsky *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Edinburgh (ed. by W. Spear) 519 (1977).
- [3] A. Popov, N. Mikhalev, V. Shemetova *Philos. Mag. B*, **47**, 73 (1983).
- [4] A. Popov *Disordered Semiconductors: Physics and Applications. 2d edition*. Pan Stanford Publ. 327 p. (2018)
- [5] А.А. Снарский и др. *Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах*. (М.: ЛКИ) 304 с. (2007).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ НА ПРОЦЕСС ЗОЛОТО-ИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО СУБОКСИДА КРЕМНИЯ

А.О. Замчий, Е.А. Баранов, Н.А. Лунев, И.Е. Меркулова, В.О. Константинов

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

тел: (923) 705-8738, факс: (383) 330-8480, эл. почта: zamchiy@gmail.com

Тонкие пленки поликристаллического кремния (poly-Si) на подложках из недорогого, несобственного материала (например, стекла) широко используются при производстве полупроводниковых приборов большой площади, таких как тонкопленочные транзисторы и солнечные элементы [1]. Одним из перспективных способов получения тонких пленок poly-Si на подложках из стекла является метод металл-индуцированной кристаллизации (МИК) аморфного кремния (a-Si). Метод МИК подразумевает изотермический печной отжиг двуслойных структур (металл/a-Si), полученных в различной компоновке. Использование металла, выступающего в роли катализатора процесса, позволяет существенно снизить его температуру и время по сравнению с методом твердофазной кристаллизации [2].

Одним из таких катализаторов является золото (Au), и в настоящее время активно ведутся исследования кинетики процесса золото-индуцированной кристаллизации (ЗИК) a-Si, а также структуры и кристаллических свойств получаемого poly-Si в зависимости от температуры, времени кристаллизации и характеристик исходных слоев a-Si/Au [3, 4].

В работах [5, 6] показано, что в качестве кремнийсодержащего прекурсора в процессе МИК с использованием алюминия, помимо a-Si, может выступать аморфный субоксид кремния ($a\text{-SiO}_x$, $0 < x < 2$). В настоящей работе впервые показана возможность получения poly-Si методом ЗИК $a\text{-SiO}_x$. Проведено исследование влияния температуры и времени отжига на структурные и фазовые характеристики материала, получаемого в данном процессе.

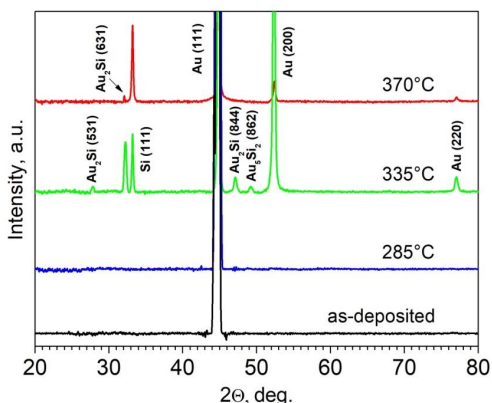


Рис. 1. Дифрактограммы исходного и отожженных образцов.

Тонкие пленки Au толщиной около 20 нм осаждались методом термовакуумного напыления на подложки из плавленого кварца. Далее на Au методом плазмохимического осаждения из газовой смеси $\text{SiH}_4\text{-O}_2$ были нанесены тонкие

пленки a-SiO₂ (x = 0.2) толщиной около 150 нм. Полученные структуры были отожжены в условиях высокого вакуума (~ 10⁻⁵ Па) в печи при температуре 285 - 400°C в течение 3 - 50 часов. Структура отожженных образцов была исследована методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгенофазового анализа (РФА), дифракции отраженных электронов. Для изучения морфологии исходных и отожженных образцов использовались методы оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

На рис.1 показаны дифрактограммы исходного и отожженных при разных температурах в течение 10 часов образцов, полученные с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CoK α -излучение, 2 θ диапазон - 20 – 80°). Исходный образец содержит рефлекс при углах 2 θ порядка 44.7°, соответствующий фазе кристаллического Au (111). Отжиг при температуре 285 °C не приводит к появлению новых рефлексов. Увеличение температуры отжига до 335 °C ведет к формированию кристаллического Si (111) (рефлекс с максимумом при углах 2 θ порядка 33.2°). Кроме того, рентгенограмма содержит рефлексы, которые могут относиться к метастабильным силицидам золота определенного состава (Au₂Si и Au₅Si₂) различной кристаллографической ориентации, о чем свидетельствуют рефлексы с максимумами при углах 2 θ равных 27.8°, 32.2°, 47.1° и 49.2° [7]. Помимо этого, можно наблюдать рефлексы, соответствующие Au (200) и (220) с максимумами при углах 2 θ порядка 52.0° и 76.7°, соответственно. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 370 °C приводит к практически полному исчезновению сигнала от фаз силицидов, что, по-видимому, обусловлено их распадом на отдельные кристаллические фазы Au и Si [7].

В работе показано, что в процессе отжига образцов со структурой “подложка/тонкая пленка золота/тонкая пленка a-SiO_{0.2}” уже при температуре 330 °C poly-Si формируется в нижнем слое (на подложке), при этом золото диффундирует в верхний слой. При увеличении температуры процесса механизм формирования poly-Si остается неизменным, однако возрастает скорость процесса кристаллизации. По-видимому, процесс формирования poly-Si протекает путем образования силицидов золота, которые полностью распадаются на кристаллические фазы золота и кремния при в процессе отжига при температурах выше 370 °C при временах процесса более 8 часов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-79-10143. Авторы благодарят д.ф.-м.н. В.А. Володина и к.ф.-м.н. И.В. Королькова за проведение исследований методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и РФА, соответственно.

Литература

- [1] K. Toko and T. Suemasu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 373002 (17pp) 2020.
- [2] O. Nast, Ph.D. Thesis Philipps-Universität Marburg 2000.
- [3] Ch. Kishan Singh, T. Tah, K.K. Madapu, K. Saravanan, S. Ilango, S. Dash, *J. Non-Cryst. Solids* **460** 130 2017.
- [4] R.R. Chromik, L. Zavalij, M.D. Johnson, and E.J. Cotts *J. Appl. Phys.* **91**(11), 8992 2002.
- [5] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, S.Ya. Khmel, V.A. Volodin, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, *Appl. Phys. A* **124** 646 2018.
- [6] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, E.A. Maximovskiy, V.A. Volodin, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, I.V. Korolkov *Mat. Lett.* **261** 127086 2020.
- [7] L. Hultman, A. Robertsson, H.T.G. Hentzell, I. Engström, P.A. Psaras, *J. Appl. Phys.* **62**, 3647 1987

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ a-C<Pd> ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ МОЩНОСТИ ПОСТОЯННОГО ТОКА ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО РАЗРЯДА

А.П. Рязузов^{1,2}, А.Р. Асембаева^{2,3}, Р.Р. Немкаева², Н.Р. Гусейнов²

¹ФТФ КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

²НАО КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

³Satbayev University, Алматы, Республика Казахстан

тел: (707) 718-4551, эл. почта: Aliya.asembaeva@mail.ru

В последние годы аморфные алмазоподобные пленки успешно применяются в машиностроении, обработке металлов, в других отраслях промышленности, где требуется увеличить прочность инструмента и деталей машин [1]. Одной из важных задач является управление электронными процессами в аморфных a-C пленках путем модификации структуры наночастицами металлов. Инертность атомов металлов платиновой группы (Pd, Ir, Pt) к образованию химических связей с атомами углерода делает их перспективным материалом для модификации a-C пленок. Так же, структуру и свойства a-C пленок можно изменять в широком спектре изменения технологические параметры синтеза [2].

В данной работе представлены результаты исследования структуры и свойств аморфных алмазоподобных углеродных пленок, модифицированных наночастицами палладия, полученных при разных мощностях постоянного тока ионно-плазменного разряда.

Синтез a-C<Pd> пленок осуществлялся методом магнетронного ионно – плазменного со-распыления в атмосфере газа аргон. Пленки a-C<Pd> синтезировались на кварцевых и кремниевых (100) подложках при значениях мощности постоянного тока 15.75Вт, 17.5Вт, 19.25Вт, 21Вт и давлении 0,7 Па. Температура подложек при синтезе составляла <math><50^{\circ}\text{C}</math>.

Методом рамановской спектроскопии изучено влияние концентрации наночастиц палладия и мощности постоянного тока на формирование структуры a-C пленок. Спектры RS были получены с использованием лазеров на длине волны 473нм и 633нм. Как показали исследования RS спектрам углеродных структур характерны основные G и D пики на интервалах частот 1500-1600 см⁻¹ и 1340-1420 см⁻¹ соответственно [3] Было показано, что положение G пика существенно зависит как от концентрации палладия в углеродной матрице так и от мощности DC разряда при синтезе. Кроме этого, проведен расчет дисперсии G пика [1], которая показала, что пленки, синтезированные при низких значениях мощности DC разряда, в основном формируют алмазоподобные структуры.

Можно заключить, что изменение условий синтеза и модифицирование наночастицами палладия существенно влияют на процесс структурообразования в a-C матрице, благодаря которому можно получать композитные тонкие a-C<Pd> пленки с различным количеством структурных единиц.

[1] G. Thorwarth, C. Falub, U. Müller, B. Weisse, C. Voisard, M. Tobler, *Acta Biomater* **6**, (2010)

[2] A. P. Rязузов, R. R. Nemkayeva, O. I. Yukhnovets, N. R. Guseinov, S. L. Mikhailova, F. Bekmurat, A. R. Assembayeva *Optics and Spectroscopy* **127** 2 (2019)

[3] A. C. Ferrari, J. Robertson *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362** 1824 (2004)

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ИРИДИЯ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА DLC a-C ПЛЕНОК

Ф. Бекмурат^{1,2}, Р.Р. Немкаева², А.П. Рязузов^{1,2}

¹ФТФ КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

²НАО КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

тел: +7 (707) 331-0112 эл. почта: zh.farizal@mail.ru

Аморфные алмазоподобные углеродные (a-C) пленки благодаря своим уникальным физико-химическими свойствами известны как прочные, твердые покрытия. Методом магнетронного ионно-плазменного со-распыления углерода с некарбидообразующим металлом, возможно, получать аморфные DLC пленки с металлическими наночастицами. Наночастицы возникают путем самоорганизации в процессе роста пленки. Одним из некарбидообразующих металлов является иридий. При синтезе a-C<Ir> пленок, атомы иридия формируют равномерно распределенные по объему пленки наночастицы. Изменение размеров наночастиц, их формы, концентрации и распределение в углеродной матрице позволяют контролировать электронные свойства.

Полученные RS характеризуются основным G пиком на частоте 1550 см⁻¹. Такое положение G пика характерно для a-C пленок содержащие sp³ узлы ≥60% [1]. Для более детального изучения структуры углеродной матрицы провели разложение по нормальному распределению основного G пика. Достоверность аппроксимации результирующей кривой на экспериментальную кривую составляла >0,99. Было выявлено, что с увеличением концентрации иридия формирование структуры пленки переходит от алмазоподобной в графитоподобную фазу.

По оптическим спектрам пропускания и отражения, согласно стандартной методике [1], определяли ширину запрещенной зоны (E_g) при α~10⁵см⁻¹ и α_d≈1. Как известно [2, 3], за формирование краев потолка валентной зоны и дна зоны проводимости отвечают π электроны sp² узлов. Как показало исследование RS увеличение sp² связано с появлением наночастиц иридия. Кроме этого, на распределение электронной плотности состояний в запрещенной зоне и на край валентной зоны влияет плотность электронных состояний наночастиц иридия. Нужно еще раз отметить, что положение основного G пика на частоте 1550 см⁻¹, соответствует алмазоподобным структурам. Поэтому вклад в формирование зонной структуры вносят не только π электроны, но и плотность электронов наночастиц иридия.

Из проведенных исследований по рамановской спектроскопии, изучения оптических свойств, можно заключить, что структуру и электронные свойства аморфных алмазоподобных углеродных пленок можно существенно изменять, модифицируя их наночастицами иридия.

[1] A.P. Ryaguzov, R.R. Nemkayeva, O.I. Yukhnovets, N.R. Guseinov, S.L. Mikhailova, F. Bekmurat, A.R. Assembayeva The effect of nonequilibrium synthesis conditions on the structure and optical properties of amorphous carbon films. Optics and Spectroscopy, 2019, Vol. 127, No. 2, P. 251–259

[2] Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Philos.Trans.R.Soc. 2004. A 362. P. 2477-2481

[3] Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys.Rev.B. 2000. Vol. 61, No. 20. P. 14095(1-6)

ОТКРЫТИЕ ОБОЛОЧЕЧНО-УЗЛОВОГО СТРОЕНИЯ АТОМОВ И, КАК СЛЕДСТВИЕ, АНИЗОТРОПИИ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЁТКИ ГРАФЕНА

Г.П. Шпеньков

тел: (+48) 691093737, эл. почта: g.shpenkov@gmail.com

Рассматривая элементарные частицы волновыми по природе образованиями, энергетическими пульсирующими сгустками первичного физического вихревого поля-пространства (физического вакуума или так называемого эфира), мы пришли к выводу, что атомы имеют оболочечно-узловую структуру, идентичную со структурой узлов стоячих волн в сферическом поле-пространстве [1-4]. Как мы пришли к такому выводу?

Одно из частных решений стандартного (классического) волнового уравнения даёт расположение узлов стоячих волн в трёхмерном сферическом пространстве. Представив эти решения в графическом виде в определённом порядке в соответствии с квантовыми числами l и m и приписав последовательно каждому из главных потенциальных полярно-азимутальных узлов соответствующий порядковый номер (Рис. 1), мы обнаружили корреляцию их с атомными номерами Z элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

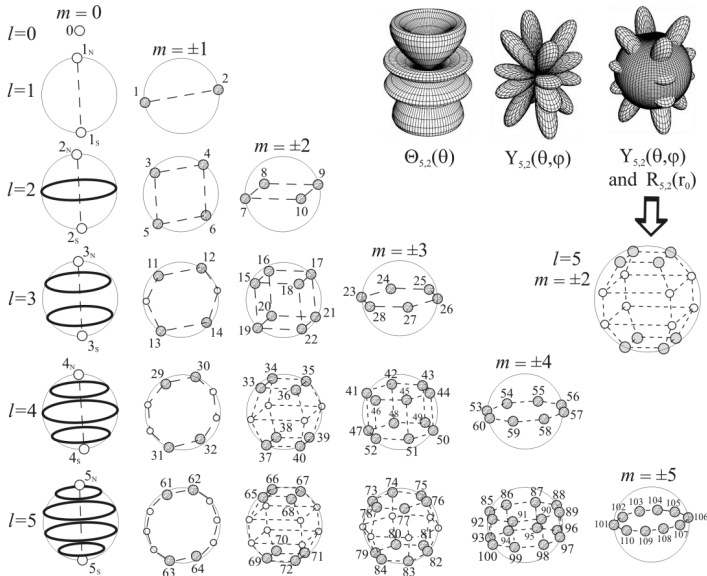


Рис. 1. Оболочечно-узловая структура стоячих волн в сферическом пространстве.

Так, атому углерода ($Z=6$), полагая его структуру подобной узловой структуре волновых оболочек стоячих волн, соответствуют 6 потенциальных и 6 кинетических полярно-азимутальных узлов \square по 2 на внутренней ($l=1, m=\pm 1$) и по 4 на внешней ($l=2, m=\pm 1$) узловых оболочках (см. Рис. 2 и 3).

Устойчивая гексагональная кристаллическая решётка графена из углеродных атомов молекулярно-подобной структуры образуется путём перекрытия узлов данных атомов вдоль их сильных межузельных связей единственно таким образом,

что внутри кристалла образуются полые каналы по всей длине кристалла из непрерывной цепочки пустых полярных узлов (Рис. 4).

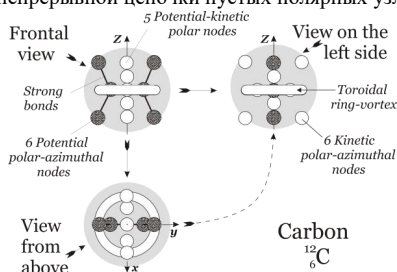


Рис. 2. Атом углерода – шестиузловая молекула водородных атомов (к последним мы относим протон, нейтрон и тритиум).

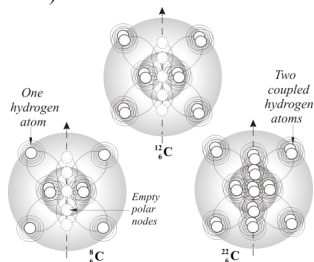


Рис. 3. Схема заполнения узлов в стабильном ^{12}C и двух предельных короткоживущих изотопах углерода, ^8C и ^{22}C .

Это означает, что решётка графена анизотропна и, соответственно, его физические свойства вдоль канала и в перпендикулярном направлении будут отличаться, что и было подтверждено экспериментально при измерении проводимости (Рис. 5). Вдоль пустых каналов сопротивление практически не зависит от температуры, носители заряда движутся почти без рассеивания, их подвижность высока □ максимальна среди всех известных материалов.

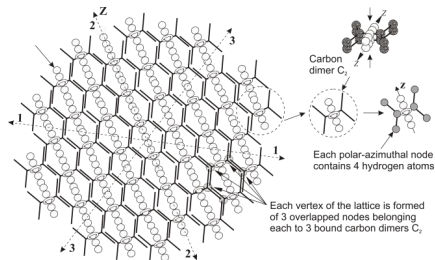


Рис. 4. Схема связей в графене.

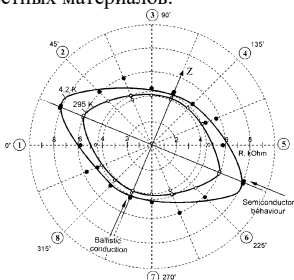


Рис. 5. Полярная диаграмма сопротивления в плоскости круглого графенового листа одноатомной толщины ($D=10\text{ nm}$, $T=4.2$ и 295 K , ширина контактов $h=580\text{ nm}$).

Температурная зависимость проводимости в перпендикулярном направлении показывает, что в данном направлении графен ведет себя как полупроводник.

Литература

- [1] G.P. Shpenkov *An Elucidation of the Nature of the Periodic Law*: in "The Mathematic of the Periodic Table" (Nova Science Publishers, NY) p. 119-160 (2006)
- [2] G.P. Shpenkov *Physics and Chemistry of Carbon in the Light of Shell-Nodal Atomic Model*: in "Quantum Frontiers of Atoms and Molecules" (Nova Science Publishers, NY) p. 277-324 (2011)
- [3] L.G. Kreidik, G.P. Shpenkov *An Analysis of the Basic Concepts of Quantum Mechanics and New (Dialectical) Solutions for the Field of a String and H-atom*: in "Old Problems and New Horizons in World" (Nova Sc. Publishers, NY) p. 376 (2019)
- [4] G.P. Shpenkov: <https://shpenkov.com/pdf/AMS12Shpenkov.SPb2020.pdf>

ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И БУТАДИЕН СТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА

А.А. Бабаев¹, А.О. Саадиева¹, Е.М. Зобов¹, Е.И. Теруков², А.Г. Ткачев³

¹Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки. Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук. Институт физики им. Х. И. Амирханова. 367015, Махачкала

²Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук. 194021, Санкт-Петербург

³Тамбовский государственный технический университет, Тамбов
babaev-arif@mail.ru

Исследованы морфологии поверхности, электропроводность пленок композита на основе многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) и бутадиен стирольного латекса. Для получения композита использованы МСУНТ с диаметром от 10 до 30 нм и длиной 2 мкм, толщина слоя композита 200 мкм. Для исследования поверхности были созданы две серии композитов в которых концентрация МСУНТ менялась от 8% до 35% по массе в жидкой фазе. На рис.1. приведены фотографии поверхностей образцов высушенных композитов с различным содержанием МСУНТ в % масс. Четко видно появление сильно неоднородного рельефа вблизи концентрации 15-20% по массе в жидкой фазе, что может быть объяснено как переход частиц МСУНТ от состояния с приблизительно равномерным распределением по объёму образца к сильно кластеризованной сети отдельных островков, разделённых разветвлёнными «долинами».

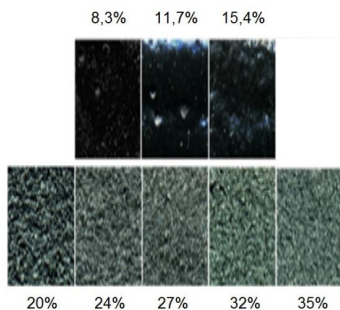


Рис. 1. Фотографии рельефа поверхности высушенных слоёв композита (размер кадра 8 x 6 мм, указаны концентрации МСУНТ, масс. % в жидкой фазе)

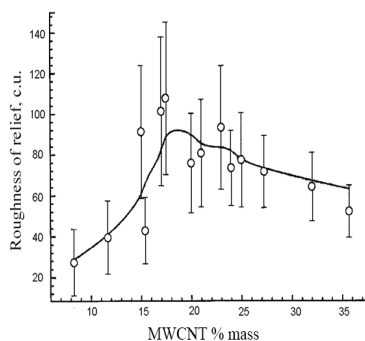


Рис.2. Концентрационная зависимость неоднородности рельефа композита МСУНТ в полимере

По мере увеличения концентрации МСУНТ пространство долин постепенно начинает заполняться углеродными нанотрубками, таким образом, средний рельеф становится более однородным. Известна тенденция нанотрубок к образованию кластеров в которых нанотрубки слипаются друг с другом благодаря взаимодействию сил Ван-дер-Ваальса. Как видно из рис. 1 и рис. 2 в интервале 15-20% поверхность из гладкой превращается в сильно шероховатую с характерным

размером неоднородностей 150-500 мкм, средняя величина которых медленно уменьшается с дальнейшим ростом концентрации МСУНТ. Расширив количество исследуемых образцов были получены значения соответствующие интенсивности рельефа, а также значение статистической дисперсии параметра рельефа по площади для каждого образца.

Обе величины представлены на рис.2. как функция концентрации МСУНТ, причем среднее значение рельефа даны как экспериментальные точки и значения дисперсии как соответствующие погрешности измерения за счет неоднородного распределения МСУНТ в полимере. Видно, что у большого числа образцов зависимость имеет большой статистический разброс, тем не менее, выраженный скачкообразный переход и здесь вполне отвечает тому, что было отмечено на рис.1.

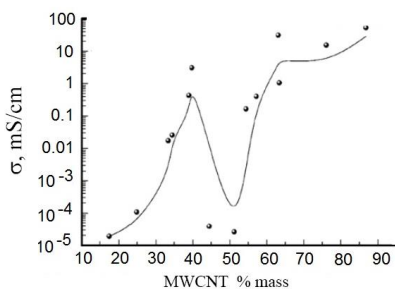


Рис.3. Концентрационная зависимость электропроводности композита на основе МСУНТ и полимера

На рис. 3 приведён график концентрационной зависимости электропроводности (σ) образцов, измеренной на малом постоянном токе. Концентрации здесь заданы в массовых процентах по твёрдой фазе. Критическая концентрация МСУНТ, соответствовавшая резкому изменению характера изменения поверхности, при 15,4-20% по массе в жидкой фазе, соответствует концентрации 43-52% по массе в твёрдой фазе. Изменение концентрации МСУНТ в полимере от 40-43% масс, приводит к резкому

уменьшению проводимости на 5 порядков за счет образования кластеров МСУНТ, при этом вззоре

между кластерами высокоомный полимер. При дальнейшем росте концентрации МСУНТ происходит заполнение зазора МСУНТ и увеличивается на 5-6 порядков до насыщения. Минимум электропроводности при концентрации 43-52% МСУНТ в твёрдой фазе может быть объяснён переходом от трёхмерной к двумерной организации системы, т.е. переходом к той стадии роста кластеров МСУНТ в слое, при котором их средний размер достигает по порядку величины толщины слоя.

Заключение. На фоне роста σ с увеличением концентрации МСУНТ в полимере электропроводность увеличивается на 7 порядков. В узком диапазоне концентраций 43-52% МСУНТ обнаружен эффект стохастического «переключения», выражающийся в скачкообразных изменениях σ образцов на 5-6 порядков. В практическом отношении это может представлять интерес в сенсорных устройствах, системах защиты информации.

Работа выполнена в рамках проекта, реализованного в соответствии постановлением Правительства РФ № 218 (договор 02025310123)

О СТРУКТУРНО-ПРИМЕСНОЙ МОДИФИКАЦИИ АМОРФНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

А.П. Рязузов^{1,2}, А.Р. Асембаева^{2,3}, М.А. Кудабаяева¹, Ф. Бекмурат¹, Р.Р. Немкаева²,
Н.Р. Гусейнов²

¹ ФТФ КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

² НАО КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

³ КазНИТУ им. Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан

тел: +7(707) 718-4551, эл. почта: aliya.asembaeva@mail.ru

Открытие ряда аллотропных состояний углерода, в конце 80-х и в начале 90-х годов прошлого столетия, возродило огромный научный и практический интерес ученых к углеродным структурам. Немалый интерес был вызван и к аморфным алмазоподобным углеродным (DLC) пленкам. На данный момент существует ряд интересных работ [1-3] показывающие возможность структурно-примесной модификации DLC пленок. Таким образом, аморфный углерод (а-С) встает в один ряд с таким полупроводниковым материалом как аморфный кремний и может занять свое место в создании новых структур в микро- и нанoeлектронике.

В работе рассматривается возможность структурной и примесной модификации DLC пленок в зависимости от условий синтеза. Особый интерес вызывают вещества не образующие с углеродом химической связи. Как известно, некарбидообразующие переходные металлы, такие как платина, никель, серебро, золото, постпереходные металлы висмут, олово и другие, способны в едином процессе формирования аморфной углеродной матрицы, коагулировать в наночастицы и вносить существенные изменения в структуру матрицы и в электронные свойства DLC пленок.

Исследование чистых а-С пленок показало [4], что мощность ионно-плазменного разряда на постоянном токе (CD) существенно влияет на формирование структуры DLC пленок. В тоже время, исследования комбинационного рассеяния света (КРС) выявили, что в основе формирования DLC пленки является структурная единица, фонon которой, определяется G пиком на частоте 1545 см^{-1} . Данное положение G пика не меняется в DLC пленках синтезированных при температуре подложки $T_{\text{sub}} < 50^\circ\text{C}$ и при изменениях мощности разряда (в интервале от 14 до 21 Вт) и давления газа от 0.5 до 1.2 Па. Но, нужно отметить, что увеличение мощности CD разряда приводит к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны (E_g) на $\sim 0.5 \text{ эВ}$. Помимо этого увеличение давления газа аргон приводит к увеличению E_g в пределах $0.15 \pm 0.5 \text{ эВ}$ в зависимости от мощности CD разряда. Данные полученные XPS методом коррелируют с изменением ширины запрещенной зоны и показывают, что уменьшение E_g связано с уменьшением sp^3 узлов в DLC пленке от 65% до 30%, но при этом остается определенная локальная структура из связи sp^2 - sp^3 узлов, фонon которой, определяется на частоте КРС 1545 см^{-1} . Существенное изменение частоты фонона и соответственно локальной структуры а-С пленок наблюдается только при температурах синтеза $T_{\text{sub}} \geq 100^\circ\text{C}$.

Модифицирование некарбидообразующими веществами, а именно элементами платиновой группы палладием и иридием, показали существенное влияние на электронные свойства DLC пленок [5]. Изменение концентрации на $\approx 0,8 \text{ ат.}\%$ наночастиц палладия и иридия в матрице а-С пленок приводит к существенному изменению проводимости на 10^8 и 10^7 См/см , соответственно. Т.е., наблюдается перколяционная проводимость, при этом ширина запрещенной зоны уменьшается на $\sim 1.4 \text{ эВ}$ у пленок а-С<Pd> и на $\sim 1.1 \text{ эВ}$ у а-С<Ir> пленок. Исследования КРС а-С<Pd, Ir> пленок показало, что положением G пика не меняется в пленках

синтезированных при температуре $T_{\text{sub}} < 50^\circ\text{C}$ на кварцевых подложках. Таким образом, в матрице DLC пленок присутствует определенная локальная структура, которая не меняется от концентрации вводимой примеси. Это показывает и постоянство дисперсии G пика $\sim 0.3 \text{ см}^{-1}/\text{нм}$ в а-C<Pd> пленках и $\sim 0.32 \text{ см}^{-1}/\text{нм}$ в а-C<Ir> пленках при изменении концентрации примеси до 2 ат.%. Более подробное исследование спектров КРС, а именно, разложение по нормальному распределению на составляющие G пика показало, что изменение мощности DC разряда и концентрации примеси приводит к изменению соотношения sp^2/sp^3 узлов. Формирование краев зон и распределение состояний электронов внутри запрещенной зоны зависит от распределения плотности π электронов sp^2 узлов. Поэтому, существенное изменение электронных свойств в а-C пленках зависит не только от содержания наночастиц металлов, но и от распределения плотности π электронов sp^2 гибридных связей.

Были проведены исследования по влиянию на соотношение sp^2/sp^3 узлов в а-C пленках с введением в качестве примеси атомов кремния. Кремний и углерод элементы четвертой группы и образуют около 250 полиморфных структур. Поэтому необходимо знать насколько сильно введение небольших концентраций кремния будет влиять как на структуру, так и на свойства синтезируемых DLC пленок. Методом со-распыления были синтезированы а-C_{1-x}Si_x пленки с концентрацией кремния не более 20 ат.%. КРС исследования показали сильное смещение основного G пика на $\sim 35 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область спектра с увеличением концентрации кремния, что указывает на увеличение sp^3 гибридных связей в матрице а-C пленок. Кроме этого, появляется дополнительный пик в области 860 см^{-1} характерный для структурной единицы SiC [6] в неупорядоченной матрице. Изучение оптических свойств выявило ступенчатое увеличение запрещенной зоны при относительных концентрациях Si 0.065 и 0.105. В DLC пленках $E_g \approx 1.65 \text{ эВ}$, с увеличением концентрации Si E_g принимает значения $2.4 \pm 0.3 \text{ эВ}$, $3.0 \pm 0.1 \text{ эВ}$ и $3.2 \pm 0.05 \text{ эВ}$, что соответствует значениям E_g трех основных политипам 3C, 6H и 4H карбида кремния [7].

В а-C_{1-x}Si_x пленках с $E_g = 2.4 \text{ эВ}$ можно наблюдать незначительное изменение проводимости в пределах $10^{-8} \div 10^{-9} \text{ См/см}$.

Из выше сказанного следует, что используя структурно-примесную модификацию, возможно, управлять свойствами DLC пленок в широком интервале электронных свойств. Это в свою очередь, расширяет область применения алмазоподобных углеродных пленок.

Литература

- [1] A.P.Ryaguzov, G.A.Yermekov, T.E.Nurmamytov, R.R.Nemkayeva, N.R.Guseinov, R.K.Aliaskarov J.Mater.Res. 31 127 (2016)
- [2] Sh.Sh.Sarsembinov, O.Yu.Prikhodko, A.P.Ryaguzov, S.Ya.Maksimova, Ye.A.Daineko, F.A.Mahmoud Phys.Status Solidi C 7 805 (2010)
- [3] А.П.Рягузов, Р.Р.Немкаева, Н.Р. Гусейнов ФТП 52 1207 (2018)
- [4] А.П.Рягузов, Р.Р.Немкаева, О.И.Юхновец, Н.Р.Гусейнов, С.Л.Михайлова, Ф.Бекмурат, А.Р.Асембаева Оптика и спектроскопия. 127 251 (2019)
- [5] A.P.Ryaguzov, R.R.Nemkayeva, N.R.Guseinov, A.R.Assembayeva, S.I.Zaitsev J.Non-Cryst.Sol. 532 119876(1-6) (2020)
- [6] M.Wieligor, Y.Wang, T.W.Zerda, J.Phys.: Condens.Matter 17 2387 (2005)
- [7] J.B.Casady, R.W.Johnson Solid-State Electronics 39 1409 (1996)

Секция В.

**АМОРФНЫЙ,
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ,
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КРЕМНИЙ
И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ**

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ПЛЕНОК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Д.В. Орлов¹, Д.В. Шулейко¹, Д.В. Амасев², С.В. Заботнов¹, М.Н. Мартышов¹, А.Г. Казанский¹, П.К. Кашкаров¹

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

тел: (926) 544-7799, факс: (495) 939-4657, эл. почта: onlyorlov@gmail.com

Аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H) представляет интерес для создания на его основе тонкопленочных элементов для фотоэлектрических систем. Нанокристаллизация под действием фемтосекундных лазерных импульсов позволяет существенно увеличить проводимость и расширить возможности применения структур на основе данного материала в фотовольтаике [1]. Кроме этого, в результате такой обработки возможно формирование поверхностных периодических структур (ППС) с ярко выраженной искусственной анизотропией [2, 3], что может быть использовано в оптоэлектронных приложениях. В данной работе была исследована анизотропия структурных, электрических и фотоэлектрических свойств пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами.

Исследуемые образцы пленок a-Si:H толщиной 600 нм на стеклянных подложках были облучены фемтосекундными лазерными импульсами ($\lambda=1250$ нм, $\tau=125$ фс, $E=70$ мкДж и $\nu=10$ Гц). Модификация пленок a-Si:H производилась в сканирующем режиме при помощи двух автоматизированных механических трансляторов, в результате чего на ее поверхности были сформированы две области квадратной формы (3 мм x 3 мм). При этом в случае области 1 скорость перемещения образца составляла 50 мкм/с, а области 2 – 2 мкм/с.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), на облученной поверхности были сформированы ППС с периодом, меньшим длины волны излучения (рис. 1). При этом ориентация обнаруженных структур определялась поляризацией падающего излучения и зависела от скорости сканирующей обработки лазерным пучком [3]. На поверхности области 1 формировались структуры с периодом $0,88\pm 0,03$, ортогональные поляризации лазерного излучения, а в случае области 2 – решетки с периодом $1,12\pm 0,02$, штрихи которых направлены вдоль поляризации.

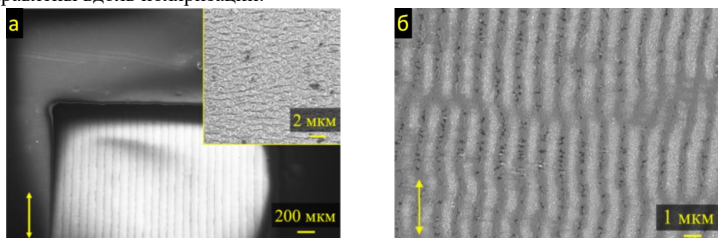


Рис. 1. РЭМ-изображения облученной поверхности пленки a-Si:H: область 1 (а), область 2 (б). Стрелкой указано направление поляризации фемтосекундного лазерного излучения.

Были проведены измерения темновой проводимости и фотопроводимости в плоскости образцов вдоль и ортогонально ориентации ППС. Величина удельной темновой проводимости пленок a-Si:H после фемтосекундной лазерной обработки увеличилась на 3–4 порядка вплоть до величин $\sim 10^{-5}$ См/см за счет формирования нанокристаллической фазы. Помимо этого, формирование ППС обусловило наличие искусственной анизотропии проводимости облученных областей. Различие величин проводимости составило до 2 раз в ортогональных направлениях.

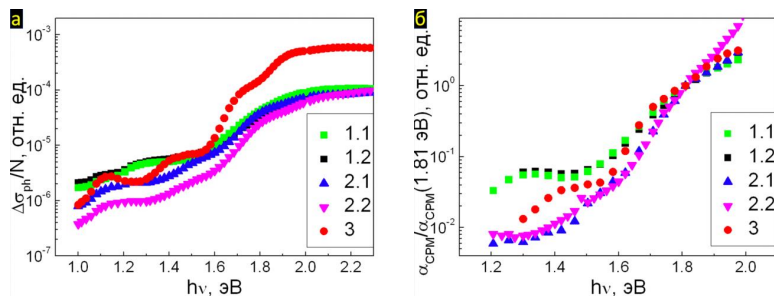


Рис. 2. Спектральные зависимости (а) фотопроводимости и (б) коэффициента поглощения, полученные при помощи метода постоянного фототока для областей 1 (1.1 вдоль ППС, 1.2 – ортогонально), 2 (2.1 вдоль ППС, 2.2 – ортогонально) и 3 (необлученный a-Si:H).

Также, для области 2 наблюдалась анизотропия спектральной зависимости фотопроводимости (рис. 2 а), вероятно, связанная с влиянием рельефа ППС как на коэффициент поглощения пленок, так и на время жизни носителей заряда в пленке. Однако спектральные зависимости коэффициентов поглощения, измеренные методом постоянного фототока вдоль и ортогонально ППС (рис. 2 б) оказались практически идентичны, что говорит о влиянии именно времени жизни носителей заряда на спектральные особенности фотопроводимости. Время жизни носителей заряда при протекании тока вдоль ППС оказывается больше, чем в ортогональном направлении. Это может объясняться анизотропным распределением нанокристаллической фазы в пленке, обеспечивающим протекание тока преимущественно вдоль штрихов периодического рельефа.

Обнаруженная анизотропия фотопроводимости подтверждает перспективы применения модифицированных фемтосекундным лазерным излучением пленок a-Si:H в качестве основы поляризационно-чувствительных элементов фотовольтаики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы (грант № 19-32-70026).

Литература

- [1] A.V. Emelyanov, M.V. Khenkin, A.G. Kazanskii, et al. *Thin Solid Films* **556** p. 410–413 (2014)
- [2] D.V. Shuleiko, F.V. Potemkin, I.A. Romanov, et al. *Las. Phys. Lett.* **15** 056001 (2018)
- [3] R. Drevinskas, M. Beresna, M. Gecevičius, et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 171106 (2015)

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА АЛЮМИНИЙ-ИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО СУБОКСИДА КРЕМНИЯ

И.Е. Меркулова¹, А.О. Замчий¹, Е.А. Баранов¹, В.О. Константинов¹, Н.А. Лунев¹

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН

тел: 8-923-193-6421, эл. почта: itpmerkulova@gmail.com

Перспективным подходом для получения тонких пленок поликристаллического кремния (поликремния) на низкотемпературных подложках является метод алюминий-индуцированной кристаллизации (АИС) аморфного кремния (a-Si) [1]. Данный метод позволяет получать пленки поликремния при низких температурах и малых временах отжига. В результате АИС a-Si происходит макроскопический обмен слоями между Al и Si с формированием пленки поликремния. На кинетику процесса АИС a-Si оказывают влияние такие параметры, начальная компоновка слоев [2], как толщина и тип мембранного слоя [3], размер зерна Al [4], температура отжига [5]. Кинетика процесса АИС также зависит от наличия примесей в пленке a-Si (например, кислорода). В данной работе была исследована кинетика процесса АИС аморфного субоксида кремния (a-SiO_x) с низкой стехиометрией (x = 0.23) при температурах ниже точки эвтектики системы “Al/Si” – 577 °С, а также впервые было получено значение энергии активации процесса АИС a-SiO_x. Ранее, авторами работы были описаны особенности процесса АИС для тонких пленок a-SiO_x с высокой стехиометрией (x = 1.8) [6].

Тонкие пленки a-SiO_x (x = 0.23) толщиной 160 нм были синтезированы из газовой смеси SiH₄-O₂ методом плазмохимического осаждения на подложках из кварца. В качестве мембранного слоя использовался слой естественного окисла, полученного в результате экспонирования образцов на атмосфере. Далее методом термовакуумного осаждения на образцы наносился слой poly-Al толщиной 130 нм. Полученные структуры «кварц/a-SiO_{0,23}/SiO₂/Al» подвергались высокотемпературному отжигу в вакуумной печи (10⁻⁵ Па), при температурах 370 - 400 °С до 24 часов. Вакуумная печь оборудована оптическим микроскопом для *in situ* наблюдений.

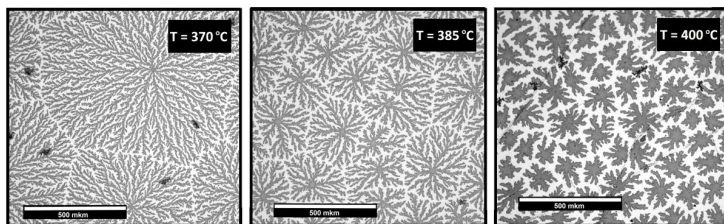


Рис. 1. Оптические снимки поверхностной морфологии образцов после отжига при температурах 370 °С, 385 °С и 400 °С.

Фотографии поверхности образцов, отожженных при температурах 370 °С, 385 °С и 400 °С, были получены для степени покрытия – процента поверхности, покрытого кристаллическим материалом - 54% (рис.1). Показано, что с увеличением температуры увеличивается плотность зародышеобразования от 3 мкм⁻² до 53 мкм⁻², что, как известно, приводит к уменьшению среднего латерального размера кристаллических структур. Также предполагается, что для низких температур отжига рост кристаллических структур описывается моделью

роста с агрегацией, ограниченной диффузией (diffusion-limited aggregation, DLA), так как структуры имеют дендрическую структуру, имеющую форму Броуновского дерева. С увеличением температуры наблюдается изменение поверхностной морфологии образцов [7].

Используя оптические снимки поверхности со стороны пленки, были получены кривые степени покрытия в зависимости от времени отжига для температур 370 °С, 385 °С и 400 °С. Показано, что кривые степени покрытия для всех температур отжига выходят на постоянное значение 54%, что предполагает завершение процесса обмена слоями. Такое итоговое значение степени покрытия было получено для соотношения толщин слоев a-SiO_x и Al равного 1,23. С ростом температуры существенно сокращается время, которое требуется для завершения процесса обмена слоями - выхода графика на «плато» - с 15 до 1 часа. Из графика Аррениуса, построенного для температур 370 °С, 385 °С и 400 °С, была рассчитана энергия активации процесса АИС a-SiO_x. Значение энергии активации было получено, используя зависимость времени, необходимого для достижения значения степени покрытия 40% от температуры процесса. Энергия активации, полученное для процесса АИС a-SiO_x, составила 3,8 эВ, что значительно выше, чем диапазон значений энергии активации для процесса АИС a-Si – от 0.8 эВ [8] до 1.9 эВ [9].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №19-79-10143

Литература

- [1] O. Nast, T. Puzzer, L. M. Koschier, A. B. Sproul, S. R. Wenham *Applied Physics Letters* **73(22)** 3214-3216 (1998)
- [2] S. Tutashkonko, N. Usami *Thin Solid Films* **616** p. 213-219. (2016)
- [3] D. W. Lee, M. F. Bhopal, S. H. Lee *Materials Letters* **174** p. 217-220 (2016)
- [4] D. W. Lee, M. F. Bhopal, S. H. Lee *AIP Advances* **8 (6)** p. 065308 (2018)
- [5] Ö. Tüzün et al. *Applied Physics A* **99 (1)** p. 53-61 (2010)
- [6] A. O. Zamchiy et al *Materials Letters* p. 129723. (2021)
- [7] C. J. Meechan, J. A. Brinkman *Physical Review* **103** 1193 (1956)
- [8] J. O. McCaldin, H. Sankur *Applied physics letters* **19(12)** p. 524-527 (1971)
- [9] J. Schneider et al. *Journal of non-crystalline solids* **338** p. 127-130 (2004)

ДИФFUЗИЯ КОЛЕБАНИЙ В АМОРФНОМ КРЕМНИИ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ

Я.М. Бельтюков¹, Д.А. Паршин², В.М. Жиордано³, А. Танги³

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²Санкт-петербургский Академический университет, Санкт-Петербург

³LaMCoS, INSA Lyon, Лион, Франция

тел: +7 911 290 45 32, эл. почта: ybeltukov@gmail.com

Задача о распространении колебательных возмущений в неупорядоченных средах является одной из актуальных проблем в физике конденсированного состояния. Микроскопическая природа таких возмущений до сих пор остается малоизученной, несмотря на то, что характер колебательных возмущений существенно определяет такие важные явления, как теплоемкость, теплопроводность и распространение звука в аморфных материалах. Одним из широко используемых на практике аморфных материалов является аморфный кремний.

В 1999 году Алленом и Фельдманом на основе компьютерного моделирования была предложена простая классификация колебаний в неупорядоченных средах на примере аморфного кремния [1]. Самые низкочастотные колебательные возмущения - это плоские продольные или поперечные волны (акустические фононы). С ростом частоты на фононы все больше действует беспорядок, что ведет к уменьшению длины свободного пробега фононов. При некоторой частоте ω длина свободного пробега фонона сравнивается с длиной волны. Это так называемый критерий Иоффе-Регеля. В отличие от электронных возмущений, при этой частоте не наступают явления локализации. Колебания по-прежнему распространяются, однако это распространение носит диффузионный характер, и поэтому они называются диффузонами.

Мы применили методы молекулярной динамики для исследования распространения колебательных возмущений в аморфном кремнии [2] и в аморфном кремнии с кристаллическими нановключениями [3] и сравнили полученные результаты с макроскопическим расчетом теплопроводности. Мы показали, что упругий контраст между наночастицей и окружающей ее матрицей приводит к дополнительному рассеянию распространяющихся упругих волн, что значительно снижает их длину свободного пробега. Как следствие, наличие наночастиц уменьшает частоту критерия Иоффе-Регеля. Кроме того, в зависимости от упругого контраста, нановключения могут приводить к локализации колебательных возмущений внутри наночастиц. Эти результаты позволяют в конечном итоге понять совокупность противоречивых результатов, представленных в отношении теплопереноса в нанокompозитах, и дают четкие указания на характеристики, которыми должны обладать отдельные фазы нанокompозита для эффективного контроля их теплопроводности.

Работа выполнена при поддержке гранта Совета по грантам Президента Российской Федерации № МК-3052.2019.2.

Литература

[1] P.B. Allen, J.L. Feldman, J. Fabian, F. Wooten. *Phil. Mag.* B **79** 1715 (1999).

[2] Y.M. Beltukov, C. Fusco, D. A. Parshin, A. Tanguy. *Phys. Rev. E* **93**, 023006 (2016).

[3] A. Tlili, V. M. Giordano, Y. M. Beltukov, P. Desmarchelier, S. Merabia, A. Tanguy, *Nanoscale* **11**, 21502 (2019).

ЛОКАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И МИКРОСТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ПЛЁНОК ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ПЭМ

В.Ю. Колосов

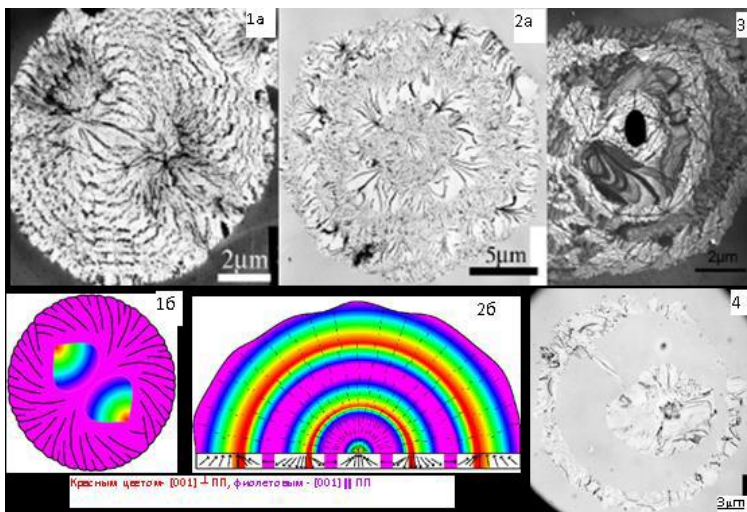
Уральский федеральный университет, Екатеринбург

тел: (343)3899701, эл. почта: kolosov@urfu.ru

Электронный пучок в колонне просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) можно использовать в качестве удобного тонкого инструмента для локального нагрева пленки, инициирующего переходы аморфная фаза – кристалл (в т. ч. многократные, обратимые – подобные используемым в элементах памяти на фазоизменяемых материалах - PCMs), рост кристаллов, перекристаллизацию и т.д. Интенсивность электронного пучка можно менять в широком диапазоне, изменяя токи конденсоров и диафрагмы, фокусировку, сходимости пучка, сканирование. Представлены превращения, инициированные и исследованные в основном *in situ* в ПЭМ, преимущественно с применением метода изгибных экстинкционных решеток для анализа ориентации решетки [1].

Исследуется сложная зональная структура, ориентациях решетки, текстуре и влиянии толщины пленки для круглых, закристаллизованных пятен (масштабом мкм) и их центрах. Пятна взрывной и радиальной / тангенциальной / сферолитной кристаллизации, текстуры и/или необычные трансротационные микрокристаллы [2] формировались электронным пучком в различных ПЭМ (5-200Kv) в тонких (10-100 нм) аморфных плёнках различной химической природы (преимущественно материалы на основе группы VI, в т.ч. оксиды, а также V и Ge), производимые различными методами (тепловым, электронно-лучевым и лазерным испарением, твердотельный аморфизацией). Несколько типов пятен кристаллизации с характерными особенностями и различиями показаны на Рис. 1 - 8. Кристаллы самых сложных структур в конечном итоге приобретают азимутальные сферолито-подобные регулярные разориентировки решётки, осложненные внутренним изгибом плоскостей решетки (transrotation) вокруг осей, лежащих в плоскости пленки (ПП), Рис. 1-3: Рис.1а (гексагональной Se, скорость роста ~ 1 мкм / с) - соответствует закономерному искажению, наиболее заметному вокруг 2 полюсов (где $[001] \perp$ ПП) с зародышевой областью между ними ($[001] \parallel$ ПП); Рис. 2а (α -Fe₂O₃) - чередующиеся круговые монокристаллические ($[001] \perp$ ПП) нечетные зоны и мелкозернистые ($[001] \parallel$ ПП) чётные зоны; Рис.3 (Te и Cu-Te) – 2х-фазные перемежающиеся зоны: нечетные зоны - Te (с сильными градиентами кристаллографической разориентировки $\sim 200^\circ/\text{мкм}$), чётные зоны - Cu-Te фазы (с малыми градиентами $\sim 10^\circ/\text{мкм}$), Рис. 1 б, 2 б - цветные схемы решетки ориентаций (для $[001]$ гексагональной структуры) в соответствующих кристаллов (Рис. 1а, 2а). Изученные чередующиеся зоны могут отличаться по ориентации решетки (Рис. 2а, б), фазам материала (Рис. 3-4), несовершенству решетки (Рис. 2 а, б).

Наибольший интерес представляют закономерно образующиеся трансротационные микрокристаллы и структуры на их основе, которые постепенно обнаруживаются в разных тонких плёнках, начиная с материалов для записи информации, основанных на переходах аморфная фаза – кристалл (PCMs) [3-4].



Работа выполнена при частичной поддержке Гранта РФФИ 20-02-00906

Литература

- [1] I. E. Bolotov, V. Yu. Kolosov, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **69**, N1, 85-96 (1982).
- [2] V. Yu. Kolosov and A. R. Thölen, *Acta Mater.* **48**, 1829-1840, (2000).
- [3] B. J. Kooi and J. T. M. De Hosson, *J. App. Phys.* **95**, 4714 (2004).
- [4] E. Rimini et al, *J. App. Phys.* **105**, 123502 (2009).

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А.В. Васин, Н.В. Вишняков, В.В. Гудзев, А. В. Ермачихин, В.Г. Литвинов, А.Д. Маслов, В.Г. Мишустин, Н.Б. Рыбин

Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, Рязань
тел: (4912) 72-02-99, эл. почта: rcpm-rgrtu@yandex.ru

Цель работы: разработка комплексного подхода при исследовании многослойных структур микро- и нанозлектроники, который заключается в совместном применении экспериментальных методов, основанных на различных физических принципах измерений.

В работе в качестве объектов исследований выбраны топологически выделенные фрагменты стандартных фотоэлектрических преобразователей на основе кристаллического (с-Si) и/или гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H), в том числе НПТ-структуры (НТЦ ППТ в энергетике, г. С.-Петербург), а также пластины мульти- и поликристаллического кремния (ХЕЛИОС-Ресурс, г. Саранск).

Для обеспечения комплексности исследований использованы следующие экспериментальные методы [1,2]:

- метод компенсации токов нестационарной фотопроводимости (МКТНФ), позволяющий измерять распределение внутренних электрических полей в активных полупроводниковых структурах, коэффициент собирания фотогенерированного заряда и, таким образом, определять влияние параметров барьерных структур на эффективность фотоэлектрического преобразователя;

- метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ), позволяющий определять энергию и концентрацию рекомбинационных центров, возникающих в процессе роста полупроводниковых слоев и их дальнейшей обработки и приводящих к потере части фотогенерированных носителей в процессе дрейфа;

- метод измерения адмиттансных характеристик полупроводниковых структур, дающий информацию об электрофизических свойствах, как активных барьерных структур, так и пассивных элементов конструкции фотоэлектрических преобразователей;

- метод энергодисперсионного анализа растровой электронной микроскопии для исследования распределения микро- и нанокристаллических включений, легирующих и неконтролируемых примесей в мульти- и нанокристаллическом кремнии, элементного состава включений;

- метод определения локальной плотности зарядовых состояний и их энергетического распределения в полупроводниковых тонкопленочных микро- и наноструктурах с помощью электросиловой зондовой микроскопии, позволяющий уточнить распределение электрических полей и плотности состояний по толщине активной области полупроводниковой структуры.

Основная часть электрофизических и оптоэлектрических измерений проводится на базе разработанного измерительного комплекса, который представляет собой комбинацию научно-исследовательского оборудования, производимого серийно, а также ряда оригинальных модулей и блоков, разработанных и изготовленных специально для реализации измерительных методик (рис.1).

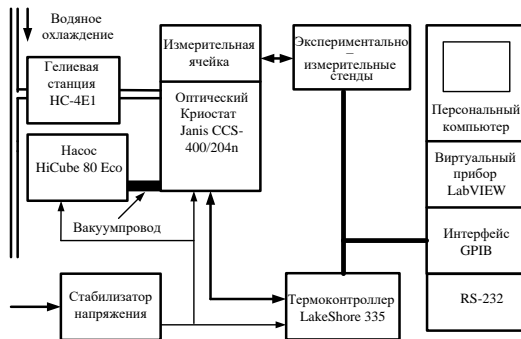


Рис. 1. Структурная схема автоматизированного экспериментального комплекса для исследования электрофизических и фотоэлектрических параметров барьерных полупроводниковых структур [2]

Основой автоматизированного экспериментального комплекса является оптический гелиевый криостат замкнутого типа Janis CCS-400/204N, позволяющий проводить измерения в вакууме (до 10^{-6} мбар) в температурном диапазоне 7...500 К. При этом обеспечивается экранирование исследуемой структуры от электромагнитных наводок, воздействия внешней засветки и колебаний температуры окружающей среды. Управление температурой осуществляется термоконтроллером LakeShore 335 с датчиками температуры DT-670-CU-NT-4H. Вакуум в измерительной ячейке поддерживается турбомолекулярным насосом Pfeiffer HiCube 80. В измерительной ячейке используются измерительные зонды, изготовленные из платиноиридиевой проволоки с шариками диаметром 0,3...1 мм на конце для предотвращения прокола тонких пленок. Для автоматизации процесса измерений в среде инженерного графического программирования LabVIEW разработаны программы управления измерительными стендами, с помощью которых через интерфейсы GPIB, USB и RS-232 осуществляется сбор информации с измерительных приборов.

Исследования тестовых структур с использованием комплексного подхода позволили рассчитать зонные диаграммы многослойных гетероструктур в комбинации аморфный - кристаллический полупроводник, определить энергетическое положение и концентрацию глубоких состояний и идентифицировать большую часть из них как неконтролируемые примеси и дефекты структуры полупроводникового слоя [3].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSSN-2020-0003) с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета имени В.Ф. Уткина.

Литература

- [1] V.G. Litvinov, N.V. Vishnyakov, V.V. Gudzev, V.G. Mishustin, S.P. et. al. USB Proceedings 2015 IEEE ICIT, Seville, Spain, pp.1071–1074 (2015)
- [2] Н.В. Вишняков, В.В. Гудзев, В.Г. Мишустин и др. Вестник РГРТУ. **60**. 164-170 (2017)
- [3] V.V. Gudzev, V.G. Litvinov, V.G. Mishustin et. al. Proceedings of 14th International Conference Elektro 2020, Mikulov, Czech Republic (2020)

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ПЛАЗМОННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ a-TiO₂:Ag, a-SiO₂:Ag И a-C:H:Ag

У. Досеке, Е.С. Мухаметкаримов, О.Ю. Приходько, С.Л. Михайлова, А. Арбуз

НАО КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

тел: +7 (705) 319-92-97, факс: +7 (727) 377-35-11, эл. почта: prikhodko_o@mail.ru

Плазмонные наноконпозиты представляют значительный интерес, связанный с возможностью их практического применения в различных областях, таких как солнечная энергетика, медицина, фотоника и т.д. Плазмонные наночастицы позволяют существенно модифицировать свойства матрицы, в которой они расположены. В качестве матрицы применяются различные диэлектрические и полупроводниковые материалы, такие как SnO₂, ZnO, SiO₂ и CdS, а также полимеры. Матрица в таких композитах предотвращает агрегацию металлических наночастиц. Параметры резонансного поглощения определяются диэлектрической проницаемостью матрицы и физико-химической природой самого металла.

В данной работе методом ВЧ магнетронного со-распыления получены композиты на основе аморфных тонких пленок диоксидов титана a-TiO₂ и кремния a-SiO₂, а также алмазоподобного углерода a-C:H, содержащие наночастицы серебра. На рисунке представлены ПЭМ изображения и электронограммы соответствующих композитов, в которых можно наблюдать изолированные друг от друга наночастицы серебра.

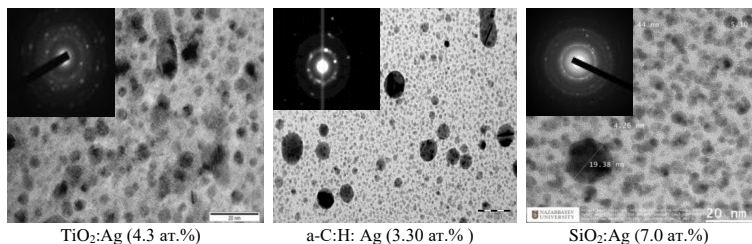


Рисунок – ПЭМ изображения и электронограммы композитных пленок

В спектрах пропускания рассматриваемых композитных пленках, наблюдается минимум, связанный с эффектом плазмонного поглощения света. При этом для a-SiO₂:Ag минимум расположен в области 400 нм. интенсивность которого возрастает с увеличением концентрации серебра. В матрице аморфного гидрогенезированного углерода a-C:H резонанс смещен в длинноволновую область и расположен при 450 нм, а в матрице a-TiO₂ резонанс наблюдается области 480-500 нм. Интенсивность резонансного поглощения во всех композитных пленках возрастает с увеличением концентрации серебра. Средний размер наночастиц серебра в матрицах в зависимости от технологических режимов получения составляет от 4 до 10 нм, а разброс по размерам описывается логонормальным распределением.

Работа выполнена при поддержке программы грантового финансирования Комитета Науки МОН РК, ИРН проекта AP09258922.

РАДИАЦИОННЫЕ НАРУШЕНИЯ В ВЫСОКООМНЫХ КРЕМНИЕВЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОДУКТАМИ ДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПА ^{252}Cf

С.В. Бахланов¹, А.В. Дербин¹, И.С. Драчнев¹, И.М. Котина¹, О.И. Коньков^{1,2}, М.С. Микулич¹, В.Н. Муратова¹, М.В. Трушин¹, Е.В. Унжаков¹

¹НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ, Гатчина

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (81371) 4-66-81, эл. почта: trushin_mv@npi.nrcki.ru

Исследовались радиационные повреждения детекторов, выполненных на базе аморфно-кристаллических $\alpha\text{-Si:H/c-Si}$ гетероструктур, вызванные облучением продуктами деления изотопа ^{252}Cf . Данный изотоп может применяться в качестве компактного источника нейтронов в нейтронно-активационном анализе, в лучевой терапии опухолей и в различных ядерно-физических экспериментах [1].

Исследуемые гетероструктуры создавались на основе бездислокационного FZ кремния p-типа проводимости с поверхностной ориентацией (111). Удельное сопротивление исходного кремния составляло $\rho = 2.5 \text{ кОм} \cdot \text{см}$, время жизни носителей – порядка 1000 пс. Пластины кремния диаметром 10 мм и толщиной 1 мм шлифовались, травились в смеси HF:HNO_3 (1:8) и промывались деионизованной водой. Аморфная пленка осаждалась на подложку методом разложения силана на постоянном токе в магнитном поле (MASD) из смеси газов SiH_4/Ar (0.34:1) при 250 °С [2]. Диаметр пленки был на 2 мм меньше диаметра подложки, толщина пленки составляла 200 Å. На аморфную пленку путем вакуумного напыления через маску наносился металлический алюминиевый контакт диаметром 7 мм. Тыльный омический контакт формировался путем вакуумного напыления палладия. Измеренные вольт-амперные характеристики продемонстрировали наличие четких выпрямляющих свойств, при этом токи утечки оставались меньше 1 мкА вплоть до обратных напряжений в несколько сотен вольт.

Изготовленные таким образом гетероструктуры облучались продуктами деления изотопа ^{252}Cf в вакуумной камере при комнатной температуре. Этот изотоп распадается по двум каналам, а именно посредством α -распада и спонтанного деления. В ходе спонтанного деления образуются два осколка деления и, в среднем, 3.8 нейтронов. Следовательно, детектор облучается как α -частицами, так и осколками деления. Облучение проводилось непрерывно в течение 200 часов, а общее количество зарегистрированных осколков деления (α -частиц) составило $4.3 \cdot 10^7$ ($2.2 \cdot 10^9$), соответственно.

Графики профилей распределения нескомпенсированных акцепторов, пересчитанные из измеренных вольт-фарядных характеристик приведены на Рисунке 1. Ввиду высокого удельного сопротивления используемой пластины кремния, измерения вольт-фарядных характеристик производились на частотах 2–10 кГц. На профиле распределения, измеренном на необлученной гетероструктуре, виден спад концентрации акцепторов в приповерхностной области. Этот спад вызван пассивацией ионизированных атомов бора атомами водорода, проникшими в объем кристалла в ходе нанесения слоя аморфного кремния при расщеплении газа силана и последующего прогрева детектора [3]. После облучения на профиле распределения обнаруживается появление двух максимумов на глубинах примерно 20 мкм и 11 мкм, причем последний частично компенсирует провал, связанный с пассивацией водородом ионов бора.

В программе TRIM [4] был проведен расчёт профилей распределения первичных вакансий образующихся в кремнии при бомбардировке осколками деления и α -частицами с энергиями, соответствующими распаду ^{252}Cf . Согласно этим расчетам, область максимальной генерации вакансий создаваемых налетающими осколками деления должна лежать в пределах 10-15 мкм. Налетающие α -частицы приводят к образованию вакансий на несколько большей глубине – в районе 25 мкм. В нашей предыдущей работе при облучении идентичной пластины кремния α -частицами был также обнаружен пик на профиле распределения некомпенсированных акцепторов, лежащий глубине около 20-25 мкм. Данный пик был связан с локальным образованием глубоких радиационных уровней акцепторного типа в нижней половине запрещенной зоны кремния [5].

Таким образом пики, наблюдаемые на профиле распределения акцепторов в облученной гетероструктуре на Рисунке 1, очевидно связаны с локальным формированием радиационных акцепторных уровней образованных осколками деления (на глубине порядка 11 мкм) и α -частицами (на глубине ~20 мкм). Это свидетельствует, что схожие реакции формирования вторичных радиационных дефектов, приводящих к локальному образованию акцепторных уровней, имеют место как в ходе облучения осколками деления, так и α -частицами. В дальнейшем, представляет интерес проведение исследований возможной пассивации образованных в результате облучения радиационных акцепторов водородом из приповерхностного слоя. Это даст возможность увеличить радиационный ресурс кремниевых детекторов, что является весьма актуальной задачей.

Работа была выполнена в рамках гранта РФФИ 20-02-00571а.

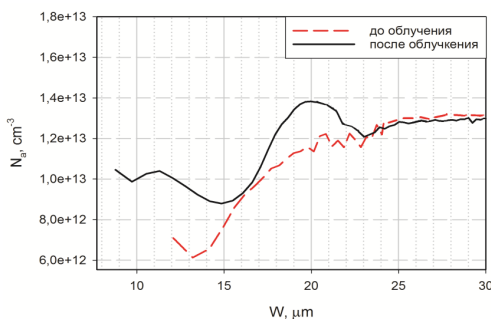


Рис. 1. Профили распределения некомпенсированных акцепторов в исследуемой гетероструктуре до и после облучения.

Литература

- [1] C. E. Aalseth et al. *Eur. Phys. J. Plus* **133(3)** 131 (2018)
- [2] V. Marachonov, N.A. Rogachev, E.I. Terukov, J.T. Ishkalov, V.E. Chelnokov, *J. Non-Cryst. Sol.* **137/138** 817 (1991)
- [3] S. J. Pearton, J. W. Corbett, T. S. Shi *Appl. Phys. A* **43** 153-195 (1987)
- [4] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler *SRIM, Stopping and Range of Ions in Matter*, see www.srim.org
- [5] S. V. Bakhlanov, N. V. Bazlov, I. D. Chernobrovkin, D.V. Danilov, A. V. Derbin, I. S. Drachnev, I. M. Kotina, O. I. Konkov, A. M. Kuzmichev, M. S. Mikulich, V. N. Muratova, M. V. Trushin, E. V. Unzhakov, *accepted for publication in Physica Status Solidi (a)*

АНОМАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКООМНЫХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО ГИДРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ 400 К

Н.Н. Ормонт, И.А. Курова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва

тел: (495) 939-3917, эл. почта: ormont@phys.msu.ru

В настоящей работе представлены результаты исследования изменений фотопроводимости σ_{ph} , темновой проводимости σ_d и зависимости фотопроводимости σ_{ph} от интенсивности освещения W (ЛАХ) высокоомных нелегированных пленок Si:H после их предварительного засветки белым светом при температурах 410 К и 425 К.

Исследовались высокоомные пленки a-Si:H толщиной 0.8 мкм, выращенные методом плазмохимического осаждения при температуре подложки $T_S=250^\circ\text{C}$ при скорости роста $1.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Эти пленки имели высокую фоточувствительность: $\sigma_{ph} / \sigma_d = 3 \cdot 10^5$ при $T=295 \text{ K}$ и интенсивности света $W=50 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$.

Измерялась кинетика изменений фотопроводимости $\sigma_{ph}(t)$ и темновой проводимости $\sigma_d(t)$ отожженной пленки a-Si:H во время освещения светом с интенсивностью $W=50 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ при разных температурах. Получено, что при температурах вблизи комнатной наблюдалось уменьшение $\sigma_{ph}(t)$ и $\sigma_d(t)$ со временем освещения (эффект Стеблера-Вронского [1]), при повышенных температурах – их увеличение (аномальный эффект Стеблера-Вронского [2]). При промежуточных температурах наблюдалось суперпозиция двух процессов – быстрого уменьшения и медленного роста фотопроводимости и темновой проводимости. Скорости этих процессов различались и росли с температурой.

Приводились исследования действия предварительной засветки пленки a-Si:H на ее фотоэлектрические свойства при повышенных температурах. Измерялись температурные зависимости темновой проводимости отожженной пленки a-Si:H и той же пленки после предварительной изохронной засветки в течение 10 мин. с разной интенсивностью света Q : $0,6 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$, $15 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$, $50 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ при температурах 425 К и 410 К

Получено, что предварительно засвеченные пленки имеют более высокую величину темновой проводимости σ_d и при $T < T_c$, где T_c – температура засветки пленки, σ_d экспоненциально зависит от обратной температуры. При увеличении температуры T выше T_c наблюдается отклонение темновой проводимости засвеченной пленки σ_d от экспоненциальной зависимости и приближение ее к равновесной величине $\sigma_d(T)$ для отожженной неосвещенной пленки. Это указывает на термическую релаксацию фотоиндуцированной темновой проводимости засвеченных пленок. Энергия активации экспоненциальной зависимости E_σ уменьшается от величины 0.85 эВ для отожженной пленки до 0.77 эВ при увеличении интенсивности предварительной изохронной засветки пленки Q . Установленные фотоиндуцированные изменения величины и температурной зависимости темновой проводимости засвеченных пленок могут быть связаны с увеличением энергии Ферми, обусловленным изменением распределения плотности электронных состояний в запрещенной зоне.

Измерены зависимости фотопроводимости σ_{ph} от интенсивности освещения W – т.е. люкс-амперные характеристики (ЛАХ) отожженной и предварительно засвеченных пленок a-Si:H при $T_c=425$ К и 410 К в области малых значений W . Получено, что величина фотопроводимости всех предварительно засвеченных пленок σ_{ph} больше, чем у отожженной пленки и возрастает с увеличением интенсивности предварительной засветки Q .

Зависимость фотопроводимости σ_{ph} от интенсивности освещения W для всех исследованных пленок различны. Это различие характеризуется параметром $\mathcal{Y} = \frac{d(\log \sigma_{ph})}{d(\log W)}$. Из наших измерений ЛАХ было получено, что параметр \mathcal{Y} изменялся

от значения, близкого к единице для отожженной пленки, до величин порядка 0.65 при увеличении интенсивности предварительной засветки пленки Q .

Ранее подобные изменения фотоэлектрических параметров наблюдались в засвеченных при повышенных температурах пленках a-Si:H n-типа, легированных фосфором и бором [3]. Была предложена модель, объясняющая эти изменения. Модель была основана на предположении об увеличении степени легирования пленок примесями и, следовательно, увеличения энергии Ферми в них при освещении пленок при повышенных температурах. Это приводит к увеличению заполнения электронами хвоста плотности состояний зоны проводимости и, следовательно, увеличению доли бимолекулярной рекомбинации, что уменьшает величину параметра \mathcal{Y} .

Данная модель может быть применима для объяснения наблюдаемых аналогичных фотоиндуцированных изменений параметров наших предварительно засвеченных нелегированных пленок при предположении присутствия в них неконтролируемой примеси. Исследованные нами нелегированные пленки характеризуются малой величиной темновой проводимости при комнатной температуре и большой величиной ее термической энергии активации, Это может быть связано с наличием компенсирующей неконтролируемой примеси. Неконтролируемой примесью, часто присутствующий в пленках a-Si:H, является кислород. Кислород, как многозарядная примесь, может быть в a-Si:H как донором, так и акцептором, образующим энергетические уровни в нижней и верхней половинах запрещенной зоны a-Si:H [4]. Можно предположить, что при комнатных температурах и малой концентрации кислорода по сравнению с концентрацией оборванных связей в наших образцах имеется донорный уровень кислорода, расположенный в нижней половине запрещенной зоны. При освещении пленки при повышенной температуре происходит увеличение концентрации электрически активного кислорода с образованием в верхней половине запрещенной зоны акцепторного уровня кислорода. Вследствие этого повышается энергия Ферми и увеличивается темновая проводимость и фотопроводимость пленки, которые растут с увеличением интенсивности ее изохронной предварительной засветки. При этом также увеличивается доля бимолекулярной рекомбинации электронов на уровнях хвоста зоны проводимости, что уменьшает параметр \mathcal{Y} .

Литература

- [1] D.L. Stabler, C.R. Wronski. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 292 (1977).
- [2] И.А. Курова, Н.Н. Ормонт. *ФТП* **47** (6) 757 (2013)
- [3] R. Bube, D. Redfield. *J.Appl.Phys.*, **66** (7), 3074 (1989).
- [4] I. Sakata, T. Kamei, M. Yamanaka. *Phys. Rev. B* **76**, 075206 (2007)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

А.С. Леньшин, К.А. Барков, Н.Г.Скопинцева, Середин П.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

тел: (473) 2208-363, факс:(473) 2208-363, эл. почта: lenshinas@mail.ru

Многослойный пористый кремний может применяться в качестве планарных волноводов с низким уровнем потерь для целей интегральной оптики, различных видов оптических, газовых и биологических сенсоров, в качестве фотонных кристаллов [1-4].

Пористый кремний (por-Si) был получен электрохимическим травлением кремниевых монокристаллических пластин с-Si (100) n-типа проводимости с удельным сопротивлением 0,2 Ом·см. В качестве травителя использовался раствор на основе HF, изопропилового спирта и перекиси водорода, взятых в соотношении 2:2:1. Для получения многослойной структуры различной морфологии проводилось последовательное ступенчатое изменение плотности тока анодирования.

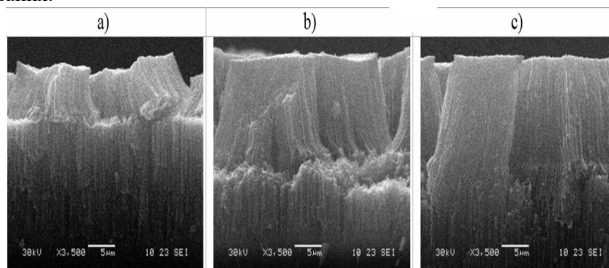


Рис.1. РЭМ-изображения сечений образцов расщепленного пористого кремния, полученных при двухстадийном травлении с плотностями тока: а) $j = 15/50 \text{ мА} / \text{см}^2$; б) $j = 50/15 \text{ мА} / \text{см}^2$; в) $j = 50/30 \text{ мА} / \text{см}^2$

Исследования особенностей морфологии полученных образцов с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6380 LV . ИК-спектры пропускания образцов были получены на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были получены прибором на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-VIS-NIR OceanOptics. Длина волны возбуждающего излучения составляла 405 нм. Данные об особенностях атомного и электронно-энергетического строения методом USXES были получены на спектрометре PCM-500 при различных глубинах анализа от 20 до 120 нм.

По данным ИК-спектроскопии (глубина анализа ~ 1-10 мкм) было установлено, что с увеличением плотности тока анодирования образцов в одностадийном режиме наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих водородным и кислородным связям с кремнием, что можно объяснить увеличением удельной плотности поверхности пористого слоя, приводящей к дополнительному окислению и большей адсорбции связей Н и ОН групп с поверхности. Сравнение двухслойных образцов с различной пористостью

слоев, полученных в режимах со ступенчатым увеличением плотности тока и с аналогичным уменьшением, показало отсутствие существенных различий в их составе. ФЛ образцов, полученных в различных режимах, по форме спектра и положению полосы также отличалась незначительно. Скорость травления двухслойного образца определялась суммой скоростей травления отдельных слоев.

Рентгеновские эмиссионные USXES Si L_{2,3} спектры образцов были получены на уникальном лабораторном рентгеновском спектрометре - монохроматоре «PCM-500», в высоком вакууме. Данная методика чувствительна к локальной парциальной плотности состояний атомов определенного сорта, благодаря чему возможна качественная оценка атомного строения пористого кремния, и полуколичественная оценка относительного содержания фаз в данном материале. Глубина анализа данным методом составляла ~ 30 и 120 нм [5].

Анализ данных USXES показывает, что при двухстадийном травлении увеличение тока анодирования способствует окислению более глубоких слоев пористой структуры, при этом вклад окисла на поверхности несколько снижается, а уменьшение тока анодирования при двухстадийном травлении в свою очередь существенно снижает вклад оксидов в фазовый состав более глубоких слоев por-Si.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта 19-42-363004.

Литература

- [1] С. Pacholsk. *Sensors* (2013) **13**. 4694.
- [2] F. A. Harraz. *Sensors and Actuators B*. (2014) **202**. 897
- [3] П. В. Середин, А.С.Леньшин, Д.Л. Голощапов. *ФТП*. (2015) **49**. № 7. 936
- [4] А.С. Леньшин, В.М.Кашкаров, В.Н. Ципенюк. *ЖТФ*. (2013) **83**. № 2. 136
- [5] Е. Р. Domashevskaya, Y.A. Peshkov, V.A. Terekhov. *Surf Interf. Anal.* (2018). **50**. 1265.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ КРЕМНИЕВЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ

А.Ю. Гагарина¹, Л.С. Богословская¹, Ю.М. Спивак¹, К.Н. Новикова², В.А. Мошников¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук

тел: +7 (911) 908-6331, эл. почта: gagarina.au@gmail.com

Пористый кремний (PorSi) является перспективным материалом для применения в различных областях полупроводниковой электроники. В последние годы все больший интерес представляет одна из модификаций пористого наноструктурированного кремния – массивы пористых кремниевых наностержней (PorSiNW). Для PorSiNW характерны фотолуминесценция в видимом диапазоне, биосовместимость, биодеградируемость, высокий коэффициент поглощения, что делает привлекательными композиты на их основе для применений в различных областях медицины, газовой сенсорики [1-2], биосенсорики [3-4] и солнечной энергетики. Потенциал таких структур также заключается в возможности создания гибридных функциональных сенсорных элементов, интегрируемых в едином чипе с обрабатывающей электроникой в интегральном исполнении. Однако, несмотря на ряд чрезвычайно полезных свойств, PorSiNWs до сих пор не введены в массовое производство по причине отсутствия дешевого и технологичного метода синтеза.

Синтез пористых кремниевых наностержней производился оригинальным двухстадийным методом модифицированного металл-стимулированного электрохимического травления (МАЕСЕ) монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5(111) в одноэлектродной электрохимической ячейке вертикального типа. На первом этапе осуществлялось электрохимическое осаждение наночастиц серебра из водного раствора AgNO_3 с одновременным порообразованием на поверхности пластины [5]. Как показано в наших предыдущих исследованиях, на первом этапе происходит одновременно формирование пористого слоя в кремнии и образование однородной островковой пленки серебра на поверхности пластины. На втором этапе производилась разработка технологических режимов по металл-стимулированному электрохимическому травлению образцов в электролитах различного состава. Условия выбирались таким образом, чтобы достичь на втором этапе преимущественно формирования каналов пор, перпендикулярных плоскости поверхности пластины.

Технологические условия эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 2 - Технологические параметры синтеза образцов PorSiNW

Образец	Первый этап			Второй этап		
	t, мин	j, мА/см ²	Электролит	t, мин	j, мА/см ²	Электролит
1	4,5	15	$\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{HF}:\text{AgNO}_3$	15	180	$\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{HF}$
2						$\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$

Исследования полученных образцов осуществлялись методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе марки FEI Quanta с типичным значением увеличения 20.000X и значением ускоряющего напряжения 20.000 кВ.

На рис. 1 представлены результаты растровой электронной микроскопии синтезированных методом МАЕСЕ монокристаллического кремния образцов при различных составах электролита.

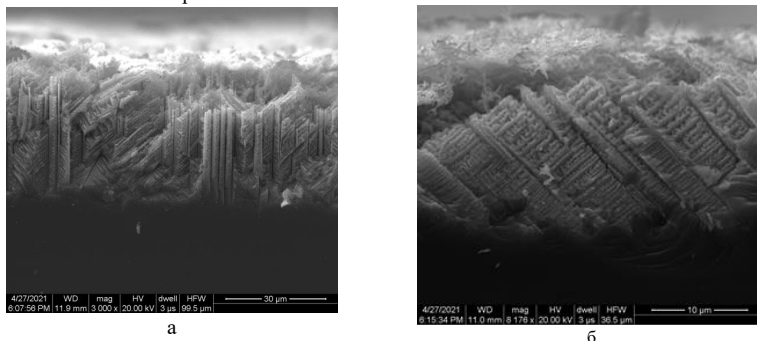


Рис. 1 – РЭМ-изображения: (а) – образца 1; (б) – образца 2

Для образца, полученного в водно-спиртовом растворе HF, аспектное соотношение составило 11:1. Высота стержней достигала порядка 30 мкм, ширина 2,8–3 мкм. Отсутствие наночастиц серебра в каналах пор объясняется последующей пост-обработкой, однако осажденная на поверхность на первом этапе островковая пленка серебра сохранилась. Также на рисунке 1 видно, что при добавлении H_2O_2 в электролит формирование каналов преимущественно происходит под углом в 45° относительно подложки, что продиктовано спецификой кристаллографической ориентации исходной пластины.

Исследования методами растровой электронной микроскопии показали, что при добавлении в электролит на основе водного раствора HF дополнительного окислителя возможна существенная реконструкция морфологии PorSiNW. В случае добавления H_2O_2 каналообразование происходит под углом относительно подложки, тогда как в отсутствие окислителя при прочих равных условиях удается сформировать массив перпендикулярных плоскости поверхности пластины пористых стержней.

Литература

- [1] K.Q. Peng, X. Wang, S.T. Lee. *APL* **95**(24) 243112 (2009)
- [2] R.S. Smerdov, A.S. Mustafaev, V.S. Soukhomlinov, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov *Conference of Russian Young Re-searchers in Electrical and Electronic Engineering* p.786-790 (2019)
- [3] P. Maher *Ageing Res. Rev.* **4**(2) 288 (2005)
- [4] Y. Bu, G. Zhu, S. Li, R. Qi, G. Bhave, D. Zhang, R. Han, D. Sun, X. Liu, Z. Hu, X. Liu *ACS applied nano materials* **1**(1) 410 (2017)
- [5] Y.M. Spivak, A. Y. Gagarina, M. O. Portnova, A. V. Zaikina, V.A. Moshnikov *JP:CS* **1697**(1) 012126 (2020)

СОЗДАНИЕ ВЕБ-ПРИЛОЖЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

М. Борисов¹, Н. Говоров², Е.В. Мараева¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

² ООО «Яндекс Беспилотные технологии», Санкт-Петербург

тел: (953) 353-0244, эл. почта: borisov-mikhail-v@yandex.ru

Дисперсные и пористые материалы находят все большее применение в различных отраслях промышленности, особенно в электронике, медицине и биологии. Большое разнообразие новых материалов требует большого количества времени на изучение и измерение параметров. Из-за этого возникла необходимость автоматизации анализа.

Цель работы: разработка веб-приложения для анализа результатов сорбционных исследований, полученных методом тепловой десорбции азота с использованием прибора Sorbi_MS.

Прибор Sorbi_MS предназначен для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве газа-адсорбата в данном приборе используются азот или аргон. Измерение удельной поверхности проводится при температуре жидкого азота (77 К) по 4-х точечному методу БЭТ. Также в приборе реализован расчет внешней удельной поверхности и объема микропор методом STSA.

Метод STSA является сравнительным методом и требует примерного равенства истинных плотностей исследуемого и эталонного образцов. Следовательно, этот метод зачастую будет давать неточные результаты. Аналогом является *t*-метод, предназначенный для определения тех же параметров. Этот метод не требует эталонного образца для расчетов и, следовательно, является более универсальным.

Для расчетов *t*-методом необходимо точки графика зависимости удельного объема адсорбированного газа от толщины монослоя этого газа линейно аппроксимировать. Далее по линейной аппроксимации с использованием соответствующих формул определяются внешняя удельная поверхность и объем микропор. Для расчета толщины монослоя адсорбированного газа через относительное давление, существует несколько моделей. Основными из них являются модели де Бура, Хэлси, Харкинса-Юры, Брукгоффа-де Бура и технического углерода. Они покрывают большую часть разнообразия пористых и дисперсных материалов.

Sorbi_MS сохраняет результаты измерений в виде текстовой таблицы в файлах со специальным расширением “.srb”. В формате текстовой таблицы столбцы разделяются запятой или точкой с запятой, а строки разделяются обычным переносом строки. В одном файле могут быть сохранены результаты измерений нескольких образцов, что было учтено при разработке.

Минимальный состав веб-приложения: frontend (или же клиентская часть, т.е. то что видит пользователь), backend (или серверная часть, то есть все расчеты и обработки запросов) и база данных (для хранения информации). Frontend и backend взаимодействуют между собой при помощи запросов, что позволяет выводить для пользователя нужную информацию. Также backend может записывать данные для хранения в БД или считывать записи оттуда. Для написания клиентской части были использованы языки программирования HTML, CSS, JavaScript и фреймворк на

языке JavaScript – ECharts. Для серверной части язык Python и его фреймворк Flask, в качестве БД была выбрана самая популярная – PostgreSQL.

На рисунке 1 продемонстрирован результат разработки веб-приложения. В шапке сайта расположена форма для загрузки файлов (1). После загрузки файла с измерениями, веб-приложение сохраняет его в своей базе данных и выводит на экран список (2) названий всех содержащихся в файле образцов. Затем, при выборе конкретного образца из списка, строятся все возможные графики. На рисунке 1 видно, что для выбранного образца, помимо графика БЭТ, построен график по модели де Бура. Также на каждом из графиков подписано уравнение аппроксимации, а в текстовых полях (3) в левом верхнем углу каждого графика выводятся соответствующие значения рассчитанных параметров.

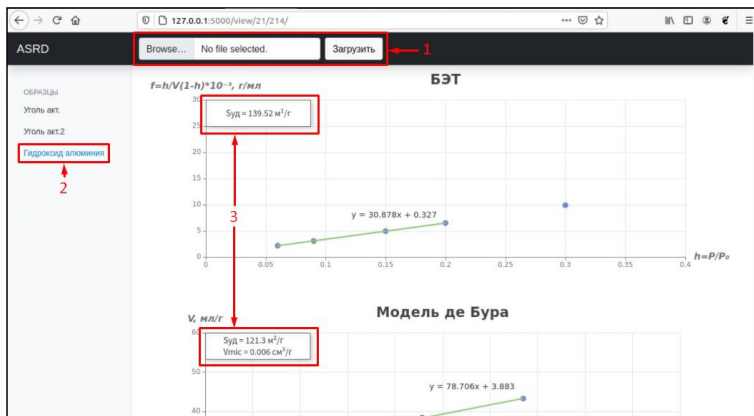


Рис. 1 – Страница разработанного веб-приложения

В итоге разработанное веб-приложение позволяет рассчитывать и анализировать внешнюю удельную поверхность и объем микропор, не используя сравнительные методы. t-метод позволяет анализировать пористые и дисперсные материалы любого типа просто используя подходящую модель для расчета толщины адсорбционного слоя. В текущей версии веб-приложения реализовано построение графиков по моделям де Бура, Хэлси, Харкинса-Юры, Брукгоффа-де Бура и технического углерода. В дальнейшем планируется расширение функционала, в том числе и увеличение количества используемых моделей.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АРХИТЕКТониКИ МАТЕРИАЛОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ЖЕРТВЕННЫХ НАНОСФЕР, В РАМКАХ ФРАКТАЛЬНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ЖЮЛЬЕНА

И.Е. Кононова¹, В.А. Мошников¹, П.В. Кононов²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

тел: (812) 234-3164, эл. почта: iegrachova@mail.ru

Большую актуальность приобретают пористые наноматериалы с иерархической архитектурой [1-12]. При этом модули вышестоящего иерархического уровня, связываясь в структуру, перераспределяют часть своих функций, степеней свободы. Новые свойства более сложных структур не могут быть сведены к свойствам модулей.

На протяжении десятилетий для получения иерархически структурированных пористых материалов были разработаны методы синтеза и развиты представления, в том числе об атомно-молекулярной архитектонике, как иерархической организации атомно-молекулярных субъединиц – базовых компонентов надмолекулярных структур с искусственным формированием или самоформированием их надмолекулярных композиций - супрамолекулярных ассоциатов, обладающих кристаллографическим (структурным), тополого-геометрическим (габитусным) и функциональным многообразием в рамках термодинамической и кинетической лабильности процессов их структуро- и формообразования [6].

В настоящей работе рассмотрено модельное создание многоуровневых иерархических материалов посредством самосборки наносфер с многоуровневой внутренней структурой, большой удельной площадью поверхности, низкой плотностью, многофазными гетерогенными границами.

Такие наноматериалы обладают огромным потенциалом в энергетике, защите окружающей среды, биоинженерии, катализе, сенсорике, создании литиево-ионных аккумуляторов, биомедицине и др.

Формирование материалов с многоуровневой системой пор "фрактального" происхождения может быть модельно проиллюстрировано изображением квазидвумерной проекции трехмерного детерминированного фрактального агрегата Жюльена .

В работе проведена оценка эквивалентных радиусов пор в иерархических структурах, полученных с использованием квазидвумерной проекции трехмерного детерминированного фрактального агрегата Жюльена. Показано, что при радиусе первичной сферической частицы 1 нм после первой и второй итераций в модельном агрегате присутствуют микропоры (с размером менее 2 нм), после третьей и четвертой итерации в агрегате формируются мезопоры (с размером в интервале 2...50 нм).

Выявлено, что микро-мезо-макропористая система формируется, начиная с пятого уровня иерархии.

При изменении значения радиуса первичных сферических частиц до 5 нм на первом уровне иерархии в структуре присутствуют только микропоры, мезопоры формируются на втором и третьем уровнях, макропоры начинают формироваться, начиная с четвертого уровня иерархии (микро-мезо-макропористая система).

Трехмерное моделирование иерархических структур проведено в среде Autodesk 3ds Max. Формировался трехмерный детерминированный фрактальный агрегат

Жюльена после четырех итераций. Произведен расчет параметров фрактального трехмерного агрегата Жюльена (пористость, нормированная плотность) от номера итерации.

Рассмотрены возможности применения моделирования для развития двух перспективных направлений современного наноматериаловедения: атомно-молекулярного дизайна и архитектурной материалов с иерархией пор, собранных посредством иерархической самосборки, а также иерархических структур из первоначально нанопористых элементов (например, полых наносфер или нанообъектов с более сложной многоуровневой внутренней структурой).

Проанализированы зависимости пористости и плотности фрактальных структур от размеров агрегатов (появления новых уровней пор иерархических материалов), зависимости изменения пористости трехмерного фрактального агрегата Жюльена в случае замены первичных идентичных сферических частиц на пористые сферы.

Литература

- [1] D. Ghosh, L.P. Datta, T. Govindaraju *Beilstein Journal of Nanotechnology* **11** 1. 124-140 (2020).
- [2] *Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы* под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова (М.: Физматлит) 552 с. (2006).
https://www.researchgate.net/publication/319183319_NANOTEHNOLOGIA_Fizika_p_rossesy_diagnostika_pribory
- [3] Liang Wu, Yu Li, Zhengyi Fu, Bao-Lian Su *National Science Review* **nwaa183** (2020)
- [4] А. И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова *Основы золь-гель-технологии нанокompозитов* (СПб.: Элмор) 254 с. (2007)
https://www.researchgate.net/publication/330142293_1maksimov_a_i_moshnikov_v_a_i_dr_osnovy_zol_gel_tekhnologii_1
- [5] И.Е. Грачева, В.А. Мошников *Наноматериалы с иерархической структурой пор* (СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ") 107 с. (2011)
https://www.researchgate.net/publication/316658224_Graceva_I_E_Mosnikov_V_A_Nanomaterialy_s_ierarhiceskoj_strukturoj_por_
- [6] А.А. Бобков, И.Е. Кононова, В.А. Мошников *Материаловедение микро- и наносистем. Иерархические структуры* (СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ") 204 с. (2017)
https://www.researchgate.net/publication/333248270_MATERIALVEDENIE_MIKRO_I_NANOSISTEM_IERARHICESKIE_STRUKTURY
- [7] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, E.V. Maraeva et. al. *Journal of Non-Crystalline Solids* **358** 2 433–439 (2012)
- [8] V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov et. al. *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** 37-40 2020–2025 (2010)
- [9] E.V. Abrashova, I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov *Journal of Physics: Conference Series* **461** 1 012019. (2013)
- [10] И.Е. Кононова, П.В. Кононов, В.А. Мошников *Неорганические материалы* **54** 5 500-512 (2018)
- [11] И.Е. Кононова (Грачева) *Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ* **5** 35-42 (2013)
- [12] R. T. Benjamin, T. S. Horozov, V. Paunov *Journal of Materials Chemistry A*. **7** 8030-8049 (2019)

РАЗРАБОТКА НОВОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НИЗКОПОРГОВЫХ АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ

Р.С. Смердов¹, Ю.М. Спивак², И.С. Бизяев³, П.А. Сомов⁴, В.И. Герасимов³,
А.С. Мустафаев¹, В.А. Мошников²

¹Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова, Санкт-Петербург

³СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург

⁴ООО «ТЕСКАН», Санкт-Петербург

тел.: 8911 239-4142, эл. почта: rostofan@gmail.com

Совершенствование систем электронно-зондовой микроскопии необходимо для проведения количественного анализа низкоразмерных областей с высоким пространственным и энергетическим разрешением. Решение этой проблемы возможно путем создания катодов различной геометрии (например, массивов острых полевых эмиттеров (FEA) [1]) и разработки новых эмиссионных материалов [2] для увеличения яркости электронной пушки и снижения ширины функции распределения носителей заряда. В качестве примера можно привести постепенную замену горячих катодов на основе нитей из торированного вольфрама эмиттерами из гексаборида лантана и полевыми катодами. Использование явления низкопороговой эмиссии в качестве средства снижения напряженности электрического поля, приложенного к катоду, позволяет получить сопоставимые значения плотности тока в гораздо более низких полях (в диапазоне от 1 до 40 В/мкм), чем те, для которых обычно наблюдается холодная полевая эмиссия (5 В/нм) [3].

В ходе исследования нами был разработан новый прототип катодного материала на основе пористого кремния, функционализированного углеродными наноструктурами на базе фуллерена C_{60} , а также физическая модель явления низкопороговой эмиссии с учетом локализованных состояний с отрицательной корреляционной энергией [4]. Хотя предложенная модель на сегодняшний день не позволяет учитывать ряд важных характеристик полевых эмиссионных систем (эффекты, рассмотренные в рамках Идеальной платформы эмиссии [5]) и методики исследования многоострых полевых эмиттеров большой площади ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН [6]), ее достоинством является возможность применения для описания процесса эмиссии электронов из более широкого класса углеродных материалов, характеризующихся как кристаллической, так и аморфной структурой.

Пористый кремний был выбран в связи с необходимостью получения регулярной матрицы с высокой удельной площадью поверхности [7] и аспектным соотношением, способствующими дальнейшей функционализации. Проведенные ранее исследования продемонстрировали возможность успешного синтеза как пористого кремния различной пространственной конфигурации и морфологии, так и наноструктур на его основе [8]. Композиционный катодный материал был синтезирован согласно представленному в [4] двухэтапному процессу, включающему создание матрицы из пористого кремния и ее последующую функционализацию углеродными наноструктурами на базе фуллерена C_{60} .

Рисунок 1 содержит эмиссионные характеристики полученных прототипов, для анализа которых использовалась методика, предложенная в [4]; результаты расчета параметров эмиссии представлены в Таблице 1. Полученное значение высоты потенциального барьера для электронов свидетельствует о наличии механизма низкопороговой эмиссии.

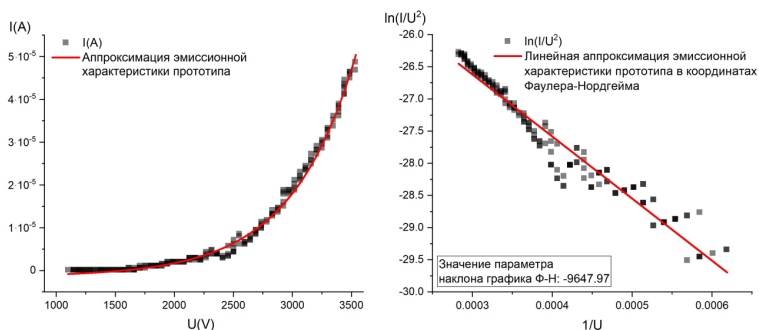


Рис. 1. Эмиссионные характеристики прототипа катодного материала на основе пористого кремния, функционализированного углеродными структурами на базе фуллерена C_{60} .

Таблица 1. Эмиссионные параметры прототипа

Значения пороговой напряженности поля, E_{th} , (В/мкм)	Достигнутый ток эмиссии, I_{max} , (мкА)	Средние значения высоты эффективного потенциального барьера для электронов Φ , (эВ)	Достигнутая плотность тока эмиссии, j_{max} , (мкА/см ²)
2,2	62,8 (при $E = 7,5$ В/мкм)	0,40	$6,28 \cdot 10^3$

По ряду параметров, в том числе величине напряженности порогового поля и высоте потенциального барьера для электронов, прототип не уступает таким современным и перспективным аналогам, как массивы металлических полевых эмиттеров [1], углеродные нанотрубки [9], а также классические монокристаллические полупроводниковые катоды [10].

Литература

- [1] C. Spindt, C. Holland, A. Rosengreen, I. Brodie *IEEE Trans. Electron. Devices* **38** 2355 (1991)
- [2] A. Knapek, R. Dallaev, D. Burda *Nanomaterials* **10** 1294 (2020)
- [3] G. Fursey, M. Polyakov, N. Bagraev, I. Zakirov, A. Nashchekin, V. Bocharov *J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech* **13** 814 (2019)
- [4] R. Smerdov, Y. Spivak, I. Bizyaev, P. Somov, V. Gerasimov, A. Mustafaev, V. Moshnikov *Electronics (Switzerland)* **10** 1 (2021)
- [5] M. Cahay, W. Zhu, K.L. Jensen, R.G. Forbes, S.B. Fairchild, T.C. Back, G. Gruen, T. Murray, J.R. Harris, D.A. Shiffler. *29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC)* 37 (2016)
- [6] E.O. Popov, A.G. Kolosko, S.V. Filippov, P.A. Romanov, E.I. Terukov, A.V. Shchegolkov, A.G. Tkachev *Appl. Surf. Sci.* **424** 239 (2017)
- [7] Y. Spivak, S. Mjakin, V. Moshnikov, M. Panov, A. Belarus, A. Bobkov *J. Nanomater.* **2016** 1 (2016)
- [8] R. Smerdov, A. Mustafaev, Y. Spivak, V. Moshnikov *Top. Issues Ration. Use Nat. Resour.* **2019** 434 (2019)
- [9] A.V. Eletsii *Physics-USpekhi* **53** 863 (2010)
- [10] A.A. Patterson, A.I. Akinwande *Journal of Applied Physics* **114** 234303 (2013)

Секция С.

**ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ И
СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ**

ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

С.А. Козюхин¹, П.И. Лазаренко², М.П. Смаев³, Ю.В. Воробьев⁴, Т.С. Кункель⁵,
В.В. Веретенников², Ю.С. Зайцева², А.А. Шерченков²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

⁴Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

⁵Московский физико-технический институт (НИУ), Москва

тел: (910) 669-0115, эл. почта: revosierra@gmail.com

В настоящее время наибольшее распространение для использования в устройствах фазовой памяти получили халькогенидные сплавы системы Ge-Sb-Te, обладающие способностью к быстрому и обратимым изменениям фазового состояния в результате низкоэнергетических внешних воздействий. Использование для инициации фазовых превращений лазерных импульсов фемтосекундной длительности на тонкопленочных образцах данных материалов вызывает возникновение ряда эффектов: кристаллизацию, лазерную реаморфизацию, абляцию материала, а также образование периодических поверхностных структур - «риплов». Целью данной работы являлось установление влияния параметров лазерного излучения (частота, мощность, количество импульсов и фокусировка пучка) и образца (толщина, материал подложки) на особенности формирования «риплов».

Аморфные пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) были сформированы на многослойных структурах ($\text{TiN}/\text{W}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ и SiO_2/Si) методом магнетронного напыления. Облучение образцов производилось лазером на основе Yb:KGW (длина волны 1030 нм). Длительность импульсов варьировалась от 180 фс до 10 пс, а частота следования импульсов изменялась в диапазоне от 1 кГц до 1 МГц. Для фокусировки лазерного пучка использовали линзу с фокусным расстоянием $f = 75$ мм.

Лазерное воздействие производилось в отдельных точках образца с различным количеством импульсов, приходящих на одну точку, и плотностью потока энергии (Рисунок 1). Для каждого значения частоты следования и длительности импульсов была записана своя экспериментальная матрица.

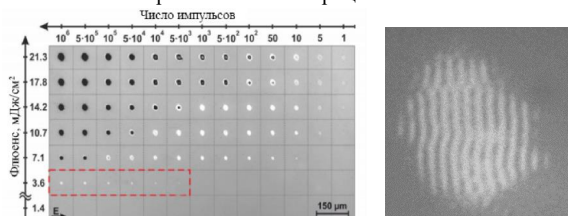


Рис. 1 – Общий вид полученной матрицы и оптическое изображение «риплов» в одной из облученных точек.

По результатам анализа полученных матриц определены диапазоны параметров лазерного излучения (плотность энергии, количество импульсов), позволяющие формировать кристаллические и ре-аморфизованные области, а также области с «рипами». Проиллюстрированная на рисунке 2 возможность регистрации сформированных «риплов» принципиально отличными способами объясняется изменением морфологии поверхности, а также повышением отражательной

способности и электропроводности ряда полос по сравнению с исходной аморфной пленкой. Таким образом, «рипплы» представляют собой последовательность полос материала, находящихся в разных фазовых состояниях – кристаллическом и аморфном, причём сформированы полосы перпендикулярно направлению поляризации светового поля.

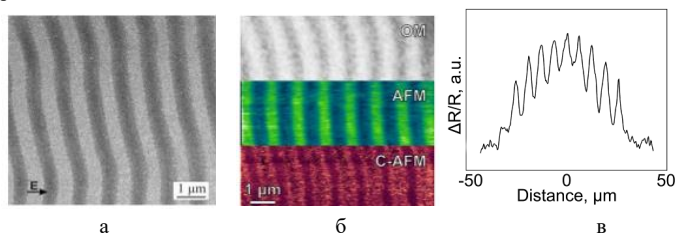


Рис. 2– Изображения «риплов», полученные при помощи различных методов микроскопии: а – растровая электронная микроскопия; б – оптическая и атомно-силовая микроскопия в режимах измерения топографии и тока; в – профиль отражательной способности поверхности пленки в месте возникновения «риплов».

Обработка оптических микрофотографий, полученных при 100-кратном увеличении, позволила определить профиль относительной отражательной способности $\Delta R/R$ облученных областей. Периодичность полос, полученных для всех условий эксперимента, приблизительно равна 1,026 мкм (рисунок 2, б), что в пределах погрешности близко к длине волны лазерного излучения. При этом изменение основных экспериментальных параметров (количества импульсов, плотности энергии лазерного излучения, диаметра лазерного пятна, а также толщины пленки и материала подложки) оказывает влияние на возникновение или отсутствие рипплов, а также на площадь занимаемой ими поверхности. При этом было установлено, что варьирование частоты следования импульсов излучения не приводит к возникновению изменений периодичности, а также их морфологии и размера «риплов».

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00379.

Литература

- [1] Kozyukhin, S. Laser-induced modification and formation of periodic surface structures (ripples) of amorphous GST225 phase change materials / S. Kozyukhin, P. Lazarenko, Y. Vorobyov, A. Baranchikov, V. Glukhenkaya, M. Smayev, A. Sherchenkov, Y. Sybina, A. Polohin, V. Sigaev // Optics and Laser Technology. – 2019. – Vol. 113. – P. 87-94. - DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.12.017 JCR.
- [2] Burr, G.W. Recent progress in phase-change memory technology / G.W. Burr, M.J. Brightsky, A. Sebastian, H.Y. Cheng, J.Y. Wu, S. Kim // IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems. – 2016. – Vol. 6. – №. 2. – P. 146-162.
- [3] Li, W.Q. Crystallization characteristics and local grain abnormal growth of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films induced by a Gaussian picosecond laser/ W.Q. Li, F.R. Liu, J.C. Guo, Y.Z. Zhang, Y.H. Wang, F. Liu, W. Xiao // Optics and Laser Technology. – 2019. – V. 111. – P. 585-591.
- [4] Zhai, F.X. Laser-induced phase transition processes of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films / F. Zhai, S. Liu, D. Wang, N. Liu, Y. Ren, Y. Hao, K. Yang // Optik. – 2019. – V. 185. – P. 126-131.

ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

П.И. Трофимов¹, И.Г. Бессонова¹, П.И. Лазаренко², Д.А. Кириленко³, Н.А. Берг³, С.А. Козюхин⁴, И.С. Синев¹

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург

²Национальный исследовательский университет МИЭТ, Зеленоград

³Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

тел.: (981) 125-4779, эл. почта: p.trofimov@metalab.ifmo.ru

Халькогенидные материалы с фазовой памятью (МФП) - это уникальное семейство оптических материалов, которые могут поддерживать два разных фазовых состояния с большим контрастом оптических и электрических свойств при нормальных условиях - аморфное и кристаллическое. Более того МФП могут быстро переключаться между этими двумя состояниями при воздействии оптических или электрических импульсов наносекундной длительности [1]. С другой стороны, важным эффектом, который часто сопровождает воздействие импульсного лазерного излучения на поверхность твердого материала, является формирование индуцированных лазером периодических поверхностных структур (ЛИППС или рипплов). Этот метод бесконтактной модификации поверхности является альтернативой литографии и может эффективно использоваться для различных приложений [2].

Механизм образования ЛИППС все еще обсуждается и зависит в том числе от материала экспонируемой подложки и режимов лазерного воздействия [3]. При этом, как правило, наблюдаются два типа индуцированных лазером периодических поверхностных структур ЛИППС: с высокой и низкой пространственной частотой. В обоих случаях эти поверхностные структуры воспроизводят интерференционную картину падающего и рассеянного света, которая отпечатывается в материале образца посредством поглощения, обычно сопровождаемого абляцией перегретого материала. В случае ЛИППС, формирующихся в тонких пленках МФП, вместо абляции перегретого материала наблюдается фазовый переход, сопровождающийся значительным изменением оптических свойств, в частности показателя преломления. Таким образом, формирование ЛИППС в пленках МФП приводит как к возникновению периодического рельефа поверхности из-за изменения объема материала при фазовом переходе, так и к пространственной модуляции оптических свойств [4]. Более того, этот процесс является обратимым, что позволяет формировать перезаписываемые решетки с переменным периодом и направлением в зависимости от режимов лазерного излучения. В данной работе мы исследуем формирование решеток с фазовым переходом на основе ЛИППС в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) с использованием фс-лазерных импульсов. Мы создаем решетки, используя построчную развертку лазерного луча по поверхности пленки МФП, и изучаем режимы формирования решеток с различным периодом и направлением относительно поляризации лазерного излучения.

Для создания двумерных фазовых дифракционных решеток в пленках GST толщиной 100 нм на сапфировых подложках лазерный луч с перестраиваемой длиной волны (Light Conversion Pharos + Orpheus, частота следования 1 МГц, длительность импульса 300 фс) фокусировался на поверхности пленки со стороны подложки. Затем перетяжкой луча проводилось сканирование поверхности пленки с помощью пьезосканера для облучения областей размером $50 \times 50 \text{ мкм}^2$ (Рис. 1а). Используя широкий диапазон перестройки лазерной системы, мы исследовали

спектральную зависимость периода ЛИППС и направления периодической картины в широком спектральном диапазоне от 600 до 2000 нм. Для определения периода сформированных дифракционных решеток на основе ЛИППС с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) были получены изображения рельефа поверхности в области, отпечатанной лазером (Рис. 1 в, г).

Кристаллизованные области пленки располагаются ниже поверхности исходной аморфной пленки на несколько нанометров из-за уменьшения объема материала во время кристаллизации. Зависимость периода ЛИППС от длины волны лазера для пленки GST 100 нм, извлеченная из данных АСМ, показана на Рис. 1б. Для длин волн от 1200 до 2000 нм периодические поверхностные структуры формируются параллельно поляризации лазера, что можно отнести к «диэлектрическому» режиму формирования ЛИППС [5]. Напротив, для длин волн ниже 800 нм режим формирования ЛИППС изменяется. В этой области длин волн для пленки GST 50 нм формируются ЛИППС, перпендикулярные поляризации лазерного луча, что, в свою очередь, можно отнести к «металлическому» режиму [6].

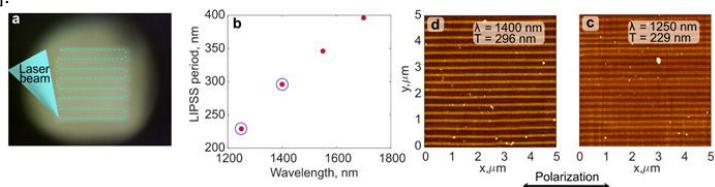


Рис. 1. (а) Схема изготовления фазовой дифракционной решетки в тонкой пленке GST с использованием фс-лазерной записи. (б) Зависимость периода ЛИППС от длины волны для 100 нм пленки GST на сапфире. (в, г) АСМ изображения полученных решеток в пленке 100 нм GST на разных длинах волн. Данные, обозначенные синими кружками на (б), извлечены из изображений АСМ (в, г).

В итоге, мы показали возможность формирования индуцированных лазером фазовых дифракционных решеток высокого качества в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на сапфире. Такие структуры формируются с контролируемым периодом и направлением по отношению к поляризации лазера. Кроме того, они являются быстрыми и простыми в изготовлении, а также перезаписываемыми. Эти качества делают их хорошими кандидатами для реализации перестраиваемых устройств ввода и вывода оптического излучения внутри чипа, а также устройств для управления световыми пучками.

Литература

- [1] Wuttig, M.; Taubner, T. *Nature Photonics* **11** 465-476 (2017)
- [2] Fuentes-Edfuf, Y.; Garcia-Lechuga, M.; Puerto, D.; Florian, C.; Garcia-Leis, A.; Sanchez-Cortes, S.; Solis, J.; Siegel, J. *Scientific Reports* **7** (2017)
- [3] Bonse, J.; Graf, S. *Maxwell Meets Marangoni Laser & Photonics Reviews* 2000215 (2020)
- [4] Kozyukhin, S.; Smayev, M.; Sigaev, V.; Vorobyov, Y.; Zaytseva, Y.; Sherchenkov, A.; Lazarenko, P. *Phys. Status Solidi B*, **257** 1900617 (2020)
- [5] Bonse, J.; Hohm, S.; Kirner, S. V.; Rosenfeld, A.; Kruger, J. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, **23** (2016)
- [6] Fuentes-Edfuf, Y.; Sanchez-Gil, J. A.; Florian, C.; Giannini, V.; Solis, J.; Siegel, J. *ACS Omega*, **4** 6939–6946 (2019)

ЛОКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В.Б. Глухенькая¹, А.В. Ромашкин¹, А.О. Якубов¹, П.И. Лазаренко¹, А.А. Шерченков¹, С.А. Козюхин²

¹НИУ «Московский институт электронной техники», г. Зеленоград

²Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва

эл. почта: kapakucek2009@yandex.ru

В элементах многоуровневой энергонезависимой оптической (Blu-Ray) и электрической фазовой памяти (PCM RAM, Intel 3D XPoint) в качестве активного функционального слоя применяются тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST), что обусловлено высокой скоростью фазовых превращений (<50 нс) и появлением оптического и электрического контрастов между аморфной и кристаллической структурой. Кроме того, возможность формирования более 10 состояний с различной долей кристаллической фазы открывает перспективные направления применения тонких пленок GST в области нанофотоники и интегральной оптики с целью осуществления управления параметрами светового сигнала. В настоящий момент разрабатываемые на основе GST оптические многоуровневые элементы не обладают высокой надежностью и стабильностью работы, что обусловлено неоптимальностью и низкой воспроизводимостью режимов формирования состояний с различной степенью кристаллизации. Для решения данной проблемы необходимо иметь детальное представление о процессах, протекающих в тонких пленках GST во время кристаллизации. В связи с этим настоящая работа направлена на исследование температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света (КР-спектров) совместно с измерениями температурной зависимости удельного сопротивления с целью выявления закономерностей локальных структурных перестроений в тонких пленках материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (30 нм) были сформированы методом магнетронного распыления материалов мишени на термически окисленные Si-подложки с планарным расположением Al и W электродов. Исследование температурной зависимости КР-спектров проводилось в атмосфере инертного газа в диапазоне температур 25÷350°C. Нагрев образцов и измерение электрофизических характеристик осуществлялись на термостоліке Linkam. Локальные структурные изменения исследуемых пленок до/после/во время нагрева проводились методом комбинационного рассеяния света (Centaur U HR: $\lambda=532$ нм, $P_{\text{max}}=10$ мВт).

В ходе проведения качественного анализа полученных спектров было установлено, что в процессе динамического нагрева происходит изменение формы КР-спектров в целом. Полученные спектры были разложены на 7 составляющих пиков гауссовой формы. Выделение пиков проводилось на основе анализа литературных данных [1] и результатов предварительного разложения спектров бинарных тонкопленочных соединений GeTe и Sb_2Te_3 [2]. Таким образом, пики А, C_1 , C_2 и F были проассоциированы с колебаниями $\nu_1(A_1)$, $\nu_4(F_2)$, $\nu_2(E)$ и $\nu_3(F_2)$ мод тетраэдров $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$ и 4), связанных по

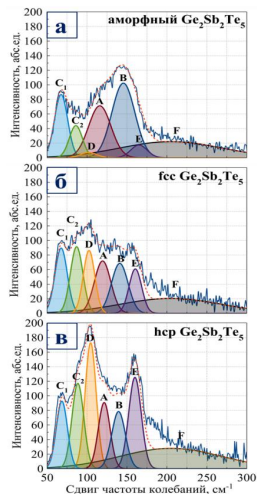


Рис. 1. КР-спектры тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфном (а), fcc (б) hcp (в) состояниях

углам; пики D и E – с колебаниями E_g^2 и A_{1g}^2 мод пирамидальных единиц Sb_2Te_3 ; пик B представляет смесь колебаний всевозможных дефектных структурных единиц теллуридов Ge и Sb и чистого Te, разделить которые в текущий момент не представляется возможным.

Результаты разложения спектров, форма которых существенно отличается друг от друга (при 25, 185 и 350°C), представлены на рис. 1, (а, б, в). Согласно данным рентгенофазового анализа при 25°C материал находится в исходном аморфном состоянии, а при 185 и 350°C – в метастабильной (fcc) и стабильной (hcp) кристаллических модификациях соответственно. Таким образом, по изменению положения максимумов пиков, их площади и взаимной интенсивности, а также по изменению величины полной ширины на полувысоте (FWHM), а, следовательно, по изменению формы спектра в целом можно судить об изменении структуры исследуемого материала в процессе температурного воздействия.

На рис. 2 представлены температурная зависимость изменения площади пиков КР-спектров в сравнении с изменением удельного сопротивления исследуемых тонких пленок.

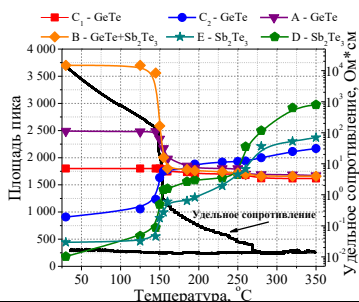


Рис. 2. Температурные зависимости кривой удельного сопротивления и площади пиков КР-спектров тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Анализируя данные зависимости, можно сказать, что с ростом температуры площадь высокоинтенсивного пика A, характеризующего колебания структурных единиц GeTe, падает, а площадь пиков D и E, характеризующих колебания структурных единиц Sb_2Te_3 , закономерно растет. Причем области резкого изменения площадей пиков A, D и E близки к температурным интервалам фазовых переходов, определяемых по изменению удельного сопротивления (145-160°C и 265-290°C для переходов в fcc и hcp соответственно).

Можно предположить, что процесс кристаллизации тонких пленок GST из аморфного в метастабильное кристаллическое (fcc) состояние происходит в равной степени за счет перестроения атомов Ge и Sb из тетраэдрической и пирамидальной координации (для соединений GeTe и Sb_2Te_3 соответственно) в дефектную октаэдрическую. Это подтверждается изменением площади практически всех пиков, ассоциируемых с колебаниями структурных единиц GeTe (A, B, C_2) и Sb_2Te_3 (пики B, D, E). При этом скорость изменения площадей всех пиков в диапазоне температур 145-160°C примерно одинакова, в то время как в области второго фазового перехода наиболее сильные изменения претерпевают только пики D и E, а площади остальных пиков остаются практически неизменными или меняются монотонно. Неизменность площадей пиков, соответствующих колебаниям структурных единиц GeTe, свидетельствует о протекании второго фазового перехода без активного участия данных структурных единиц. Таким образом, формирование стабильной гексагональной модификации происходит преимущественно за счет локальных перестроений атомов сурьмы, что частично находит подтверждение в результатах EXAFS [3], которые выявили, что во время перехода fcc→hcp длина связей Ge-Te практически не меняется (2,83 и 2,87 Å соответственно), в то время как длина жестких ковалентных связей Sb-Te увеличивается с 2,91 до 3,07 Å.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект №20-79-10322)

- [1] K. Shprotko, L. Revutska, O. Paiuk, *Optical Materials* **73** (2017)
- [2] P. Nemeč, V. Nazabal, A. Moreac, *Materials Chemistry and Physics* **136** (2012)
- [3] Z. Sun, J. Zhou, R. Ahuja, *Physical Review Letters* **96** 5 (2006)

НЕДЕБАЕВСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКИХ СЛОЯХ ХАЛЬКОГЕНИДНОЙ СИСТЕМЫ GeTe

А.А. Кононов¹, Р.А. Кастро¹, Ю. Сайто², Н.И. Анисимова¹, Г.А. Бордовский¹, А.В. Колобов^{1,2}

¹ Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

² Национальный институт передовых промышленных наук и технологий (AIST), Цукуба, Япония

тел: (981) 787-01-45, эл. почта: kononov_aa@icloud.com

Введение

GeTe широко применяется в энергонезависимых оптических запоминающих устройствах, таких как компакт-диски, DVD-диски и диски Blue-ray [1, 2]. Разница в удельном сопротивлении (почти в 10^6 раз) аморфного и кристаллического состояний и способность многократно реверсировать фазовый переход делают GeTe хорошим кандидатом для ВЧ-переключателей [3]. В данной работе впервые исследуются процессы диэлектрической релаксации в аморфном и кристаллическом GeTe с целью выявления различий в их поведении в переменном электрическом поле.

Методика эксперимента

Тонкие пленки GeTe толщиной 50 нм были получены методом ВЧ магнетронного распыления при комнатной температуре на кремниевые подложки. Диэлектрические спектры исследуемых тонких пленок измерялись на спектрометре Concept-81 в диапазоне частот $f=10^0$ Гц – 10^6 Гц при $T = 283$ К – 343 К с приложенным напряжением $U = 1,0$ В.

Результаты и обсуждения

Рисунок 1 показывает существование двух релаксационных процессов в аморфной фазе и одного процесса в кристаллической. Первый релаксационный процесс (I), обнаруженный в области частот 10^1 - 10^3 Гц, претерпевает небольшие изменения при кристаллизации: значение фактора диэлектрических потерь уменьшается и максимум потерь сдвигается в область более высоких частот. Данные изменения объясняются увеличением степени порядка в структуре кристаллического материала. Существование данного процесса может быть связано с кооперативными и локальными перегруппировками бинарных кластеров или блоков GeTe в переменном электрическом поле [4].

При более высоких частотах обнаруживается еще один релаксационный процесс ($\Pi_{ам}$) в аморфном GeTe (рисунок 1). Оба процесса находятся в области средних частот и имеют линейные температурные зависимости времени релаксации (рисунок 2), что свидетельствует о дипольной релаксации. Для всех процессов рассчитаны энергии активации: $E_a(I_{ам}) = (0,40 \pm 0,04)$ eV, $E_a(\Pi_{ам}) = (0,18 \pm 0,01)$ eV, $E_a(I_{кр}) = (0,28 \pm 0,01)$ eV.

Мы полагаем, что отсутствие второго релаксационного процесса в кристаллическом GeTe обусловлено структурными изменениями при переходе из аморфного состояния в кристаллическое [5]. Переход от тетраэдрической координации к октаэдрической сопровождается сдвигом атома Ge к центру элементарной ячейки GeTe. При этом дипольный момент, обусловленный нецентральным расположением атома Ge в аморфной фазе, практически исчезает в кристаллической и Π релаксационный процесс отсутствует.

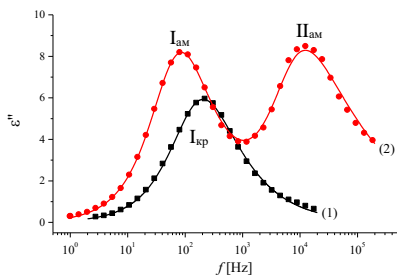


Рис. 1. Частотная зависимость фактора потерь ϵ'' при комнатной температуре. (1) – кристаллический GeTe, (2) – аморфный GeTe. Сплошная линия – аппроксимация экспериментальных кривых уравнением Гавриляк-Негами [6]

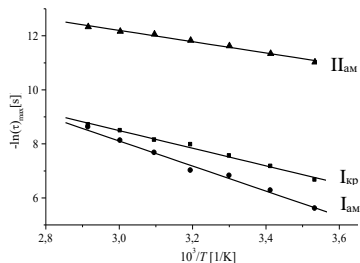


Рис. 2. Температурная зависимость наиболее вероятного времени релаксации

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № FSNZ-2020-0026)

Литература

- [1] N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K.I. Nishiuchi, K.I. Nagata, M. Takao *Japanese Journal of Applied Physics* **26** 61 (1987)
- [2] P. Mahanta, M. Munna, R.A. Coutu *Technologies* **6** 48 (2018)
- [3] S.K. Bahl, K. L. Chopra (1969) *Journal of Applied Physics* **40** 4940 (1969)
- [4] R.R. Santos, E. Prokhorov, J. González-Hernández, G. Luna-Bárceñas, Y. Kovalenko *Journal of non-crystalline solids* **356** 2541 (2010)
- [5] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A.L. Ankudinov, S.N. Yannopoulos, K.S. Andrikopoulos *Journal of Physics: Condensed Matter* **16** S5103 (2004)
- [6] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer* **8**, 161 (1967)

СПЕКТРАЛЬНАЯ ФУРЬЕ-МИКРОСКОПИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

А.И. Соломонов^{1,2}, П.И. Лазаренко³, В.В. Ковалюк⁴, А.Д. Голиков⁴, А.И. Проходцов⁴, Г.Н. Гольцман⁴, С.А. Козюхин⁵, С.А. Дьяков⁶, Н.А. Гиппиус⁶, С.Г. Тиходеев⁷, А.Б. Певцов¹

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург

³НИУ МИЭТ, Зеленоград

⁴ФГБОУ ВО МПГУ, Москва

⁵ИОНХ РАН, Москва

⁶Сколковский институт науки и техники, Москва

⁷МГУ, Москва

эл. почта: solomonoff.alexandr@gmail.com

Материалы с фазовой памятью на основе сложных халькогенидов системы Ge-Sb-Te являются перспективными средами для реализации метаповерхностей различной конфигурации [1]. Подобные структуры могут служить платформой для создания новых элементов управления световыми потоками за счет изменения фазового состояния материала при различных внешних воздействиях [2]. В настоящей работе реализована метаповерхность, представляющая собой систему полосок с субмикронным периодом из аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Показано, что в такой структуре могут эффективно возбуждаться квазиволноводные моды, что в свою очередь, приводит к возникновению узких резонансов в оптическом отклике структуры при определенных частотах и волновых векторах. Исследованы спектрально-угловые зависимости наблюдаемых пиков в спектрах отражения. Экспериментальные данные сопоставлены с расчетами дисперсионных кривых в одномерной периодической решетке из аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Аморфные тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 130 нм формировались на кварцевых подложках методом магнетронного распыления поликристаллической мишени. Применение методов электронной литографии и плазмохимического травления позволило сформировать из однородной пленки периодические решетки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с различным периодом Λ (от 100 нм до 1 мкм) и фактором заполнения w/Λ (от 0,2 до 0,9), где w – ширина полосок. На рис.1 представлена схема исследуемой структуры и пример ее изображения в растровом электронном микроскопе.

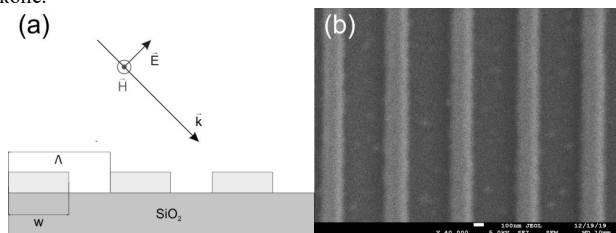


Рис. 1. Схема исследуемой структуры (а). РЭМ изображение массива полосок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на кварцевой подложке (б).

Оптические спектры отражения с угловым разрешением были измерены методом спектральной фурье-микроскопии. Неполаризованное излучение от галогенной лампы фокусировалось на структуру с помощью микрообъектива Olympus Plan PL с числовой апертурой $\text{NA} = 0.95$. Отраженный свет собирался тем же объективом и, проходя через систему пространственного фильтра и поляризатор Глана-Томпсона, проецировался на щель спектрометра Acton SP2500 с решеткой

300 шт/мм и CCD матрицей Pixis 256E. Фокусные расстояния и дистанции между линзами в оптической схеме установки были подобраны таким образом, что на поверхность CCD матрицы проецировалось фурье-изображение исследуемого объекта. В итоге в реальном масштабе времени формировалась двумерная карта (в координатах длина волны-угол) измеряемой периодической структуры (Рис. 2а).

Спектры отражения периодических структур были рассчитаны с помощью Фурье-модального метода в форме матрицы рассеяния [3].

В качестве примера на рис. 2а показан спектр отражения с угловым разрешением для ТЕ поляризации для структуры с периодом 480 нм и фактором заполнения 0.8. На рис. 2б показан спектр отражения, вычисленный с помощью Фурье-модального метода. Минимумы и максимумы образуют линии, которые можно отнести к дисперсионным кривым собственных мод в структуре.

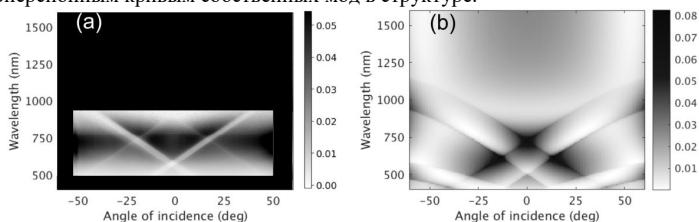


Рис. 2. Спектры отражения с угловым разрешением для ТЕ поляризации: эксперимент (а), теоретический расчет (б).

Сопоставление результатов теоретического анализа с данными измерений позволяет сделать вывод, что используемый метод расчета адекватно описывает экспериментальные спектрально-угловые зависимости пиков отражения, обусловленные возбуждением и дисперсией квазиволноводных мод в исследуемой структуре.

Таким образом, методом магнетронного распыления с последующей электронной литографией синтезирован набор субмикронных периодических решеток аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Методом спектральной фурье-микроскопии исследованы спектры отражения с угловым разрешением полученных структур. Установлен вид кривых дисперсии квазиволноводных мод в исследуемых структурах. Рассмотрены перспективы подобных структур для создания переключающих элементов для фотоники.

Благодарности

Экспериментальные исследования выполнены при частичной поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00785 А

Литература

- [1] Qian Wang, Edward TF Rogers, Behrad Gholipour, Chih-Ming Wang, Guanghui Yuan, Jinghua Teng, Nikolay I Zheludev. Nature Photonics, 10, No.1, 60 (2016).
- [2] Karvounis A., Gholipour B., MacDonald K. F., Zheludev N. I. Appl. Phys. Lett. 2016. Т. 109. № 5. С. 051103.
- [3] Tikhodeev S. G., Yablonskii A. L., Muljarov E. A., Gippius N. A., Ishihara T., Phys. Rev. B. 2002. Т. 66. № 4. С. 045102.

STUDY OF THE GLASS TRANSITION FOR THE VARIOUS As₄₀Se₆₀, As₄₀Se₃₀S₃₀, As₄₀Se₃₀Te₃₀, As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}, As_{33.3}Se_{33.3}Te_{33.4} GLASS COMPOSITIONS

R.I. Alekberov^{1,2}, A.I. Isayev¹, S.I. Mekhtiyeva¹

¹Institute of Physics named after academician G.M. Abdullayev's of Azerbaijan National Academy of Sciences, G. Javid ave 13, AZ1143 Baku, Azerbaijan

²Azerbaijan State University of Economics (UNEC), st. Istiqlaliyyat 6, Baku, AZ 1001

E-mail: rahim-14@mail.ru

The intensively increase in the number of work devoted to the study of the structure and physical properties of chalcogenide glassy (ChG) semiconductors due to their promising for use in a variety of infrared optical devices, such as infrared optical fibers, planar waveguides, fiber amplifiers, optical and electrical switches, lasers, etc [1].

In this article are synthesized the As₄₀Se₆₀, As₄₀Se₃₀S₃₀, As₄₀Se₃₀Te₃₀, As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}, As_{33.3}Se_{33.3}Te_{33.4} glass compositions and experiments have been carried out to measure the glass transition temperature. Measurements were performed on the STA-6000 Simultaneous Thermal Analyzer and the samples heated at a rate of 30 °C/min. The sample was heated at a rate of 30 °C/min. A typical sample weight was about 15 mg. An empty aluminum pan was used as a reference sample and matched the sample pans by ±0.15 mg. The heating schedules consisted of a heating scan from T₀= 25 to 300 °C at heating rate 30 °C/min.

The glass transition temperature of As₄₀Se₆₀, As₄₀Se₃₀Te₃₀, As₄₀Se₃₀S₃₀, As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}, As_{33.3}Se_{33.3}Te_{33.4} chalcogenide glasses have been studied differential scanning calorimetry (DSC) methods. It has been determined the values glass transition temperature(T_g) and also was calculated the parameters characterizing the amorphous matrix as cohesive energy(CE), the average bond energy(⟨E⟩) average coordination number(Z) in studied compositions. The results show that, there is correlation between the cohesive energy (CE), the glass transition temperature (T_g), the average bond energy (⟨E⟩).The glass transition temperature (T_g) is the temperature above which an amorphous matrix can have different structural configurations and below which the matrix is frozen into a relatively equilibrium structure. Therefore, it is reasonable to assume that the T_g should be associated with the parameters characterizing the amorphous matrix and determining the cohesive forces between the elements responsible for the stability of the amorphous structure. Among these parameters may include the average coordination number, the average bond energy, cohesive energy, etc. High values of the average bond energy and cohesive energy, which are a function of the coordination number, the type and energy of the bond and the degree of crosslinking prevent the decays of structural elements and the creation of mobile objects. The parallel observation changes of T_g and the values of the indicated quantities depending on the chemical composition, makes it possible to reveal the connection between them and express the possibility of directionally changing the properties of ChS materials. For the first time, the authors of [2] are established empirically relationship between glass transition temperature and the average bondenergy for binary and ternary chalcogenide glasses. there is a good correlation between the experimental and calculated values. The value of T_g increases as a result replacing a part of selenium atoms with sulfur (As₄₀Se₃₀S₃₀ and As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}) and decreases replacing with tellurium (As₄₀Se₃₀Te₃₀ and As_{33.3}Se_{33.3}Te_{33.4}). Such a change in the values of T_g, the average value of the bond energy, cohesive energy is due to changes occurring in the chemical bonds that form the amorphous matrix. In the first case, some of the As-Se and Se-Se chemical bonds in As₄₀Se₆₀ are replaced with bonds with high energy, i.e. As-S, S-S and Se-S bonds and in the second case with bonds lower energy, i.e. As-Te, Te-Te and Se-Te connections. Moreover, in the second case, the

greatest changes are observed in the values of these quantities, which are due to the lowest values of bond energy between atoms involving tellurium atoms. The table shows that the value of T_g in samples of non-stoichiometric $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,3}$ and $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ compositions are less than in $As_{40}Se_{30}S_{30}$ and $As_{40}Se_{30}Te_{30}$. This is due to the low value of the average coordination number of non-stoichiometric compositions (the value of Z is equal to 2.33). According to the topological theory [3], the glass transition temperature of chalcogenide glasses is directly related to the rigidity of the amorphous matrix, i.e. with the degree of crosslinking of polymer chains. At critical values, the average coordination number $Z = 2.4$ matrix from the floppy state goes into a rigid state. Therefore, the value of T_g for the samples stoichiometric compositions have a higher value than for non-stoichiometric compositions.

References

- [1] Tanaka K. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* K. Tanaka, K. Shimakawa (Heidelberg: Springer) 251p. (2011)
- [2] L. Tich, H. Ticha *Covalent bond approach to the glass-transition temperature of chalcogenide glasses* Journal of Non-Crystalline Solids **189** 141 (1995)
- [3] C. Phillips *Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys* J. Non-Crystal. Solids 34 153 (1979).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ С НАСТРАИВАЕМЫМ СПЕКТРОМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ИК-ОБЛАСТИ

Е.В. Мараева

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

тел: (812) 234-3164, эл. почта: evmaraeva@etu.ru

Твердые растворы на основе халькогенидов металлов, например, соединения на основе халькогенидов свинца-кадмия, являются перспективными полупроводниковыми материалами для изготовления излучателей спектрального диапазона 3–5 мкм и фотоприемников, работоспособных при комнатной температуре. Такие структуры находят широкое применение, в том числе в мониторинге газового состава атмосферы [1]. Известно [2], что отжиг халькогенидов свинца в кислородсодержащей атмосфере необходим для активации фотопроводимости и фотолюминесценции. При этом при изменении температуры термообработки и состава газовой среды [3, 4] может происходить изменение внутреннего состава зерен.

Целью настоящей работы являлось определение состава термически обработанных слоев твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xSe$ ($x=0\dots0.20$) с помощью специально написанной программы методом моделирования рентгеновских дифракционных линий. На рисунке 1 представлена блок-схема программы, на рисунке 2 - линии, соответствующие рефлексам (311) для слоев, обработанных при температуре $T = 420$ °С в атмосфере кислорода и в атмосфере, содержащей кислород и йод.

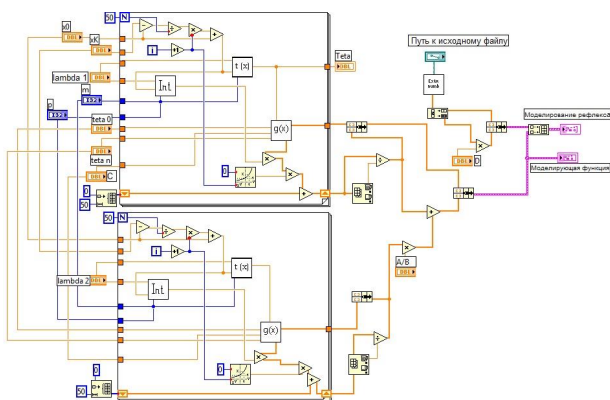


Рис. 1 Фрагмент блок-схемы программы для моделирования рентгеновских дифракционных линий твердых растворов

После обработки в атмосфере кислорода претерпевает изменения правая часть линии, относящаяся к высокому содержанию кадмия. В случае обработке в атмосфере, содержащей йод, произошло сужение и смещение рентгеновских линий в сторону меньших значений углов, что соответствует еще более низкому содержанию кадмия. Оценка состава по форме и ширине линии дает значение $X_{Cd} = 3-5\%$. Таким образом, химическая активность йода способствует выводу кадмия

из метастабильного твердого раствора. При увеличении температуры отжига наблюдается сходная картина смещения рентгеновских линий.

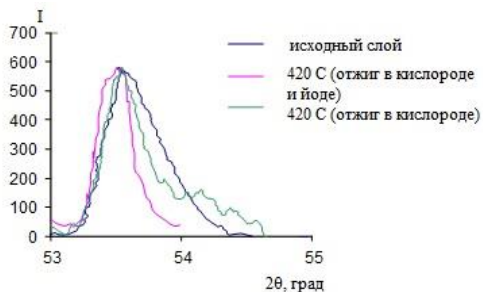


Рис. 2. Сопоставление рефлексов (311) из рентгенограмм исходного слоя типа 3 и слоев, обработанных при $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ в различной газовой среде

Приведенные закономерности согласуются со спектрами фотолуминесценции, приведенными на рисунке 3.

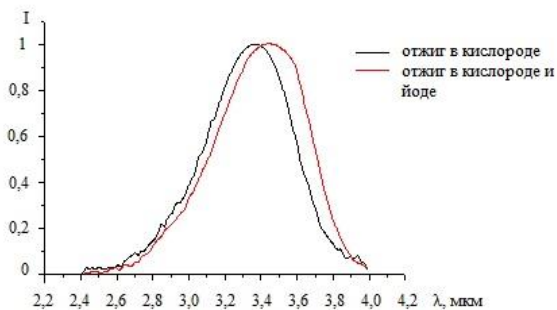


Рис. 3. Зависимость положения максимума фотолуминесценции для слоев, отожженных при $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ в условиях с разным составом газовой среды

На основании проведенных исследований были выбраны оптимальные условия отжига для получения излучателей, работающих на длинах волн 3,3 - 3,8 мкм.

Литература

- [1] D. B. Chesnokova, V. A. Moshnikov, A. E. Gamarts et al *Journal of Non-Crystalline Solids* **256** p. 2010-2014 (2010)
- [2] О. А. Александрова, А. И. Максимов, В. А. Мошников, Д. Б. Чеснокова *Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение* (СПб: Технолит) 240 с (2008)
- [3] Е.В. Мараева, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров *ФТП* **47** 1431-1434 (2013)
- [4] Е.В. Мараева, В.А. Мошников, А.А. Петров, Ю.М. Таиров *ФТП* **50** 791-793 (2016)

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xPb_{1-x}S$

Л.Н. Маскаева¹, И.Н. Мирошникова^{2,3}, В.Ф. Марков¹, Б.Н. Мирошников^{2,3}

¹УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

³Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

тел: (495) 362-7168, эл. почта: MiroshnikovaIN@mpei.ru

Одними из наиболее востребованных трехкомпонентных полупроводниковых соединений на основе $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ являются твердые растворы замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ с переменной шириной запрещенной зоны в пределах (0,4–2,42 эВ). Обсуждаемые материалы, отличающиеся высоким уровнем фотоответа в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра, перспективны в качестве поглощающих слоев в солнечных преобразователях.

Рамановская спектроскопия, являясь неразрушающим методом, позволяет получить дополнительную информацию о межатомных связях, характерных частотах фононов, силовых константах межатомных связей, фонон-фононном и фонон-электронном взаимодействиях. Настоящая работа посвящена изучению комбинационного рассеяния света в тонких пленках твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ ($0.056 \leq x \leq 0.90$).

Как известно, положение и форма линий в спектрах комбинационного рассеяния зависят от молекулярной структуры соединения, поэтому, предваряя исследование трехкомпонентных структур в виде твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, были изучены также КР спектры пленок бинарных соединений PbS, CdS. На рисунке приведены спектры комбинационного рассеяния пленок PbS, CdS и твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ на кварцевых подложках, зарегистрированные при комнатной температуре на спектрометре Renishaw-1000 ($\lambda = 514.5$ нм) в области частот колебаний кристаллической решетки исследуемых материалов от 50 до 953 cm^{-1} .

Пленки PbS кубической структуры B1 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) содержит интенсивный пик 134 cm^{-1} , который ответственен за комбинацию продольных и поперечных акустических мод (LA+TA). Нами была зафиксирована мода и при более низкой частоте (72 cm^{-1}), которую можно отнести к поперечным оптическим модам (TO). Наблюдаемая слабая линия Рамановского рассеяния в структуре PbS на частоте 179 cm^{-1} относится к продольной оптической моде (LO), а линии при 430 и 600 cm^{-1} происходят из первого и второго обертонов основных продольных оптических (LO) фононных мод PbS 2LO и 3LO. Слабый пик около 275 cm^{-1} можно отнести к двухфононным процессам ($2 \times 134 = 268$ cm^{-1}) PbS с некоторым сдвигом в высокочастотную область. Для тонкой пленки CdS интенсивная мода наблюдается на частоте 302 cm^{-1} , обусловленная проявлением в спектрах LO фононов. Кроме этого пика, проявляется линия обертонов LO фононов с уменьшенной интенсивностью на удвоенной частоте 2LO (при ~ 602 cm^{-1}).

При анализе спектров комбинационного рассеяния системы PbS-CdS с увеличением содержания кадмия в составе твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ установлено как изменение относительной интенсивности и уширение пиков, так и их смещение. Выявленные отличия являются следствием изменения координационного окружения атомов свинца при образовании твердых растворов замещения. Уменьшение параметра элементарной ячейки PbS при замещении ионов Pb^{2+} ионами Cd^{2+} , сопровождающееся изменением среднего радиуса катионной подрешетки ($\sim 24\%$), является причиной сдвига частоты оптического фонона, образующегося твердого раствора. Рисунок иллюстрирует также эволюцию КР спектров пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ при изменении их

элементного и фазового состава. В частности, наблюдается смещение низкочастотных линий, соответствующих возбуждению с энергией 72 и 134 см^{-1} в соединениях $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, ответственных за продольные и поперечные акустические моды катионной подрешетки, составленной из октаэдров, в высокочастотную область соответственно до 82 и до 137 см^{-1} . Это указывает на замещение атомов свинца более легкими атомами кадмия при образовании твердых растворов замещения. На КР спектре пленки $\text{Cd}_{0.68}\text{Pb}_{0.932}\text{S}$ зарегистрированы также пики, ответственные за присутствие фазы индивидуального CdS (300, 598 и 953 см^{-1}). В низкочастотной области на спектрах комбинационного рассеяния PbS и композиции твердого раствора идентифицированы слабые линии на частотах (71 и 134 см^{-1}), которые характеризуют микрокристаллический характер слоя и проявление его наноструктурных особенностей (209 и 240 см^{-1}). Как ранее отмечали авторы работ [1, 2], при возбуждении лазером с длиной волны 514.5 нм характерные продольные моды оптических фононов первого и второго порядков при ~ 210 и 243 см^{-1} идентифицируются как поверхностные фононные моды, присущие выраженным дисперсиям.

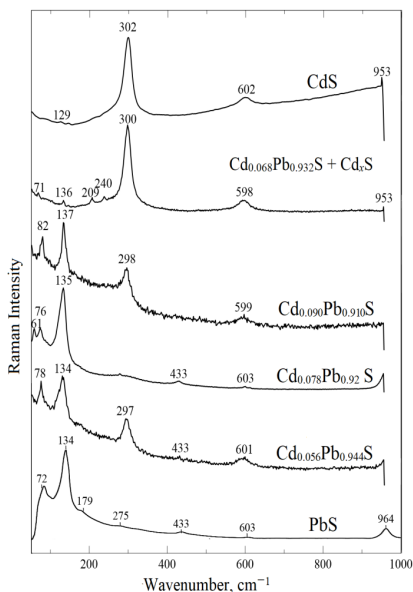


Рис. Спектры комбинационного рассеяния пленочных образцов PbS , CdS и твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ различного состава

Литература

[1] V.S. Kurnosov, V.V. Pishko, V.V. Tsapenko *Low Temperature Physics* **33** 872 (2007)

[2] K.K. Nanda, S.N. Sahu, R.K. Soni., S. Tripathy *Phys. Rev.* **58** 15405 (1998)

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.A03.21.0006, грантов РФФИ № 18-29-11051 и 20-48-660041

ЯГР И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ИК СПЕКТРЫ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМ Se–Sn и Se–Sb

Е.В.Школьников

СПбГЛТУ, Санкт-Петербург

тел: (812) 670-9344, эл. почта: eshkolnikov@yandex.ru

Полупроводниковые стекла систем Se–Sn и Se–Sb фоточувствительны, прозрачны в ИК области спектра, легко кристаллизуются и обнаруживают переключение с памятью. При замене Ge на Sn и As на Sb способность к стеклообразованию селенидных расплавов резко уменьшается [1]. В докладе обсуждаются структурно-химические особенности стеклообразных, стекло- и микрокристаллических полупроводников $Se_{100-x}Sn_x$ ($x < 34$) и $Se_{100-y}Sb_y$ ($y < 40$) по данным мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn и ^{121}Sb , длинноволновой ИК спектроскопии и оптической микроскопии. Синтез проводили вакуумным методом из особо чистых элементных веществ или обогащенных изотопов ^{119}Sn и ^{121}Sb при 600 или 900°C с последующей жесткой закалкой. Спектры ядерного гамма-резонанса (ЯГР) снимали на спектрометре электродинамического типа при 78 К с источником соответственно $Ca^{119m}SnO_3$ и $^{121m}SnO_2$ по методике [2]. ИК-спектры запрессованных в полиэтилен порошков снимали на спектрофотометре FIS-3 Hitachi. Полученные результаты представлены на рис.1–2.

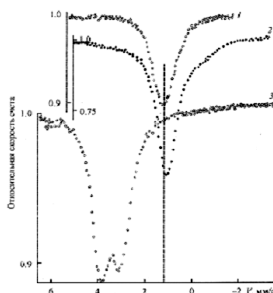


Рис.1. Спектры ЯГР закаленного в воде стекла $Se_{99.5}Sn_{0.5}$ (1), кристаллических порошков $SnSe_2$ (2) и $SnSe$ (3).

Система Se–Sn. Согласно спектрам ЯГР и данным РФА, в стеклах и стеклокристаллических сплавах $SeSn_x$ атомы Sn находятся только в состоянии окисления Sn(IV) как в стеклофазе (изомерный сдвиг одиночной мёссбауэровской линии $\delta = 1.63 \pm 0.02$ мм/с относительно $^{119}SnO_2$), так и в выделяющейся кристаллической фазе $SnSe_2$ ($\delta = 1.33 \pm 0.02$ мм/с) [1]. Закаленные от 900 °С в воде ($\delta = 1.59$ мм/с) и в воздухе ($\delta = 1.50$ мм/с) рентгеноаморфные селенидные сплавы с 0.5 ат. % ^{119}Sn содержат в стеклофазе соответственно ~ 90 и 60 % всех атомов ^{119}Sn . По данным РФА в закаленном в воде сплаве $Se_{99}Sn_1$ начинается формирование кристаллической фазы $SnSe_2$, а по данным ЯГР ~ 50 % всех ^{119}Sn атомов в этом сплаве находятся в стеклофазе (тетраэдрические с.с. $SnSe_{4/2}$), а другие 50 % атомов олова имеют локальную координацию, близкую к таковой в кристалле $SnSe_2$ (тип CdI_2 с октаэдрической координацией атомов Sn).

Низкочастотные ИК спектры пропускания закаленных стекол $Se_{99.9}Sn_{0.1}$ и $Se_{99.5}Sn_{0.5}$, как и стеклообразного селена, полученного закалкой расплава от 600 и

900 °С, определяются суперпозицией колебательных мод селеновых цепочек (глубокая полоса поглощения при 135 см^{-1} (мода E) и колец Se_8 (полосы поглощения при 95 и 255 см^{-1} (моды E_1). Малые разветвляющие добавки $0.1\text{—}0.5$ ат. % Sn разрывают кольца и сшивают короткие цепочки Se в более длинные.. В согласии с расчетом основная полоса поглощения тетраэдров SnSe_4 наблюдается в спектрах стекол при $\sim 220 \text{ см}^{-1}$ (мода F_2). валентных колебаний связей Sn—Se.

Система Se–Sb. Значения изомерного сдвига δ одиночной линии в спектрах ЯГР(относительноInSb) указывают на состояние окисления Sb(III) с образованием с.е. $\text{SbSe}_{3/2}$ в исследованных стеклах [2]. В спектрах ЯГР стекол неразличимы два неэквивалентных положения атомов Sb(I) и Sb(II) в зигзагообразных цепочках вдоль оси c , проявляющиеся в спектре ЯГР монокристалла Sb_2Se_3 в виде квадрупольного дублета с изомерным сдвигом 4.2 и 7.1 [3]. Исследованные стекла имеют в спектрах ЯГР положительный изомерный сдвиг $1\text{—}1.5 \text{ мм/с}$ относительно кристалла Sb_2Se_3 , что вызвано изменением локального окружения атомов Sb при переходе кристалл –стекло с искаженного октаэдрического на тригонально-пирамидальное. Результаты ЯГР спектроскопии согласуются с данными исследования длинноволновых ИК спектров(рис.2).

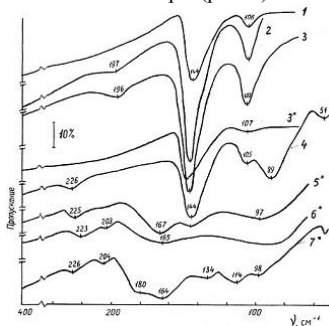


Рис.2. Спектры ИК пропускания запрессованных в полиэтилен порошков закаленных стекол.(1,2, 4) и микрокристаллических сплавов $\text{Se}_{100-y}\text{Sb}_y$ после термообработки при 220°C в течение 20 ч (3^* , $5^*\text{—}7^*$)

у: 1–0.1 2– 0.7, 3^* – 1.0, 4– 2.0, 5^* –10, 6^* –29, 7^* –40 (Sb_2Se_3).

В ИК спектрах стекол $\text{Se}_{100-y}\text{Sb}_y$ ($y < 1$), закаденных от 700°C в воде, преобладают полосы поглощения цепочек селена , интоенсивность которых проходит через максимум при 0.7 ат. % Sb . Одновременно появляется слабая полоса поглощения при 197 см^{-1} , смещающаяся при дальнейшем легировании сурьмой к ~ 19

частоте ($\sim 190 \text{ см}^{-1}$) валентных колебаний коротких связей Se–Sb (мода E) в кристалле Sb_2Se_3 .

Литература

- [1] Школьников Е.В. *Физ. и хим.стекла* **39** 529(2013) .
- [2] С.П.Тесленко, Е.В.Школьников, В.Д.Смирнов *Физ. и хим.стекла* **5** 67(1979),
- [3] S.L.Ruby, L.G.Gilbert, C. Wood *Phys. Lett.* **A37** 453(1971).

PRODUCTION TECHNOLOGY, STRUCTURE AND PROPERTIES OF $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ FILMS MODIFIED BY SILVER

K.N. Turmanova, A.S. Zhakypov, O.Yu. Prikhodko, Zh.K. Tolepov, G.A. Ismailova,
S.Ya. Maksimova

NJSC Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
mea:+7 (705) 319-9297, E-mail: prikhodko_o@mail.ru

Materials with phase memory (PCM) based on chalcogenide semiconductors of the Ge-Sb-Te (GST) system are widely used in optical devices (optical disks) and electrical (non-volatile PC-RAM cells) for recording and storing information. Chalcogenide composition $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ has been successfully used as a prototype material with a phase transition. To optimize the information recording parameters, impurity modification of GST films is used with metals such as Bi, In and Ag. It was found that Ag atoms act as nucleation centers that can reduce the activation energy of crystallization and increase the crystallization rate of the film, thereby erasing the PCRAM erasure rate.

Nanosized films $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ modified by Ag were obtained by ion-plasma RF magnetron sputtering of a combined target from $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and Ag in an Ar atmosphere. The thickness ranged ~ 50-150 nm and was determined on the Quanta 3D 200i SEM by scanning the Si substrate with $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-Ag}$ thin film with an electron beam. The composition of the films and their morphology were controlled by the method of energy dispersive analysis. The concentration of silver impurities in the films was 3.2, 5.5, 7.1, 9.2 and 12.3 at. %. It was found that the studied films do not contain extraneous impurities and the maximum deviation of the components from the formula ratio does not exceed 5 at. %.

The local structure of the films was studied by Raman spectroscopy. Spectra were recorded *in situ* on a Solver Spectrum 600/600 spectrum in a 180° reflection mode. An analysis of the spectra of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films without impurities under laser irradiation shows that their structure passes from an amorphous to a polycrystalline position with a hexagonal structure through an intermediate crystalline position with a cubic structure, which is typical for films of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ composition. An analysis of the Raman spectra of crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-Ag}$ films shows that they, like impurity-free crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films, are described by a polycrystalline hexagonal structure and new structural units, probably associated with the silver compound with the film components.

The optical properties of studied films deposited on glass substrates were investigated using Shimadzu UV2000. It was found that the spectral dependences of the transmission coefficients $T(\lambda)$, reflection $R(\lambda)$, absorption $\alpha(h\nu)$, and the optical band gap E_g depend both on the concentration of Ag in the films and on their thickness. It was found that for amorphous and crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-Ag}$ films in the range of the studied Ag impurity concentrations and their thicknesses, the quadratic law of light absorption is observed, which indicates the realization of indirect allowed optical transitions. Modification of amorphous and crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films with silver impurities leads to a substantial decrease in the optical band gap. At a fixed concentration of Ag impurity in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-Ag}$ films in the amorphous and crystalline state, with a decrease in their thickness to 50 nm, a significant decrease in E_g is also observed.

Thus, the modification of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films with an Ag impurity leads to significant changes in their structure and optical properties.

This work was carried out on AP09258922 grant of Committee of Science of ESM RK

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА АТОМОВ ГЕРМАНИЯ В АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

А.В. Марченко¹, Е.И. Теруков^{2,3}, Ф.С. Насрединов⁴, Ю.А. Петрушин¹, П.П. Серегин¹

¹РГПУ им. А. И. Герцена, Россия, Санкт-Петербург

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

³ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

⁴СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург

электронная почта: ppseregin@mail.ru

Устройства фазовой памяти на основе халькогенидных полупроводников в настоящее время используют главным образом обратимые переходы из аморфного в кристаллическое состояние тонких пленок состава Ge-Sb-Te , а среди них наибольший интерес вызывает состав $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Совершенствование устройств фазовой памяти и технологии их получения должно опираться на исследования процесса кристаллизации аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. В этих исследованиях принципиальным является получение информации о локальной структуре аморфной пленки и сравнение ее со структурой кристалла. Эффективным методом исследования структурных перестроений в твердых телах является мессбауэровская спектроскопия. В настоящей работе для исследования локальной структуры кристаллических и аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ используется абсорбционная мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{119}Sn , причем предполагалось, что примесные атомы олова изовалентно замещают атомы германия в структуре кристаллических и аморфных пленок.

Исследованные в работе сплавы $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ были синтезированы из элементарных веществ при 1050°C в откачанных до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах. Рентгеноаморфные пленки были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере азота мишеней аналогичного состава. Кристаллизация аморфных пленок $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводилась при температурах 150°C (с образованием кубической *fcc* фазы) или 310°C (с образованием гексагональной *hcp* фазы). Кристаллизация аморфных пленок $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ проводилась при температуре 250°C . Состав аморфных и кристаллических пленок, а также состав мишени контролировался методом рентенофлуоресцентного анализа. При измерении мессбауэровских спектров ^{119}Sn использовался источник $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$.

Типичные мессбауэровские спектры аморфных и поликристаллических пленок, приведенные на рис. 1 и 2, представляют собой одиночные уширенные линии ($G \sim 1.15 - 1.35$ мм/с). Спектры аморфных пленок₅ имеют изомерные сдвиги ($IS \sim 2.06 - 2.09$ мм/с), что типично для спектров соединений четырехвалентного олова с тетраэдрической системой химических связей. Спектры поликристаллических образцов имеют изомерные сдвиги $IS \sim 3.49 - 3.52$ мм/с, близкие к изомерному сдвигу спектра соединения двухвалентного олова с теллуrom ($IS = 3.55(2)$ мм/с), в котором реализуется октаэдрическая система химических связей.

Исходя из величин изомерных сдвигов спектров, можно сделать вывод, что атомы олова и замещаемые ими атомы германия в структурной сетке аморфных пленок образуют sp^3 -тетраэдрическую систему химических связей. Поскольку в структурной сетке стеклообразного сплава $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ атомы германия (олова) могут иметь в своем локальном окружении только атомы теллура, то близость изомерных сдвигов всех исследованных аморфных материалов свидетельствует о том, что и в структурной сетке аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ атомы германия (олова) связаны только с атомами теллура. Уширение спектров ^{119}Sn всех исследованных аморфных материалов объясняется отсутствием в них дальнего порядка в расположении

атомов, и является характерным свойством мессбауэровских спектров неупорядоченных структур.

Близость изомерных сдвигов спектров ^{119}Sn в поликристаллических $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ к изомерному сдвигу соединения SnTe указывает на то, что при кристаллизации в локальном окружении атомов германия (олова) остаются только атомы теллура. Ширина спектров поликристаллических образцов существенно больше аппаратной ширины. Это свидетельствует о том, что в их составе олово не образует соединения SnTe (кристаллическая решетка типа NaCl), а входит в состав твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (в сплаве $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$) или в состав *fcc* и *hcp* фаз (в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$).

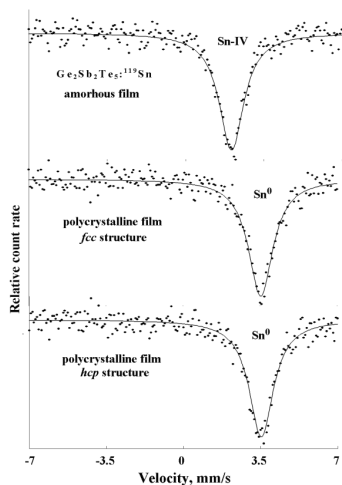


Рис. 1.

Рис. 1. Абсорбционные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в аморфных и поликристаллических пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn-IV и Sn^{2+} .

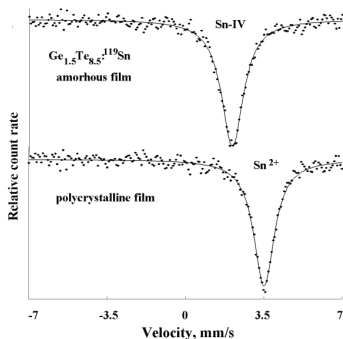


Рис. 2.

Рис. 2. Абсорбционные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в стеклообразном и поликристаллическом сплаве $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$. Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn-IV и Sn^{2+} .

Таким образом, атомы олова и замещаемые ими атомы германия в структуре аморфных и поликристаллических пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ имеют различную симметрию локального окружения (тетраэдрическую в аморфной фазе и октаэдрическую в кристаллической фазе). Этот вывод находится в согласии с результатами исследований пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом XANES [1].

Литература

[1] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. Nature Mater. 3. 703 (2004)

ИЗМЕНЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ R_{ON} ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ $GeTe/Sb_2Te_3$ ПОД ВНЕШНИМ ДАВЛЕНИЕМ

Е.Ф. Троян¹, В.Н. Данько¹

¹New Europe Innovative Technologies, Inc.

тел./факс: (+375-17) 202-96-98, эл. почта: troeyfe@gmail.com

Халькогенидное соединение $Ge_2Sb_2Te_5$ является фазо-изменяющимся материалом (PCM), который с 2017г. широко используется при изготовлении энергонезависимых ячеек памяти (non-volatile memory (PC-RAM) in «OPTANE» devices). Несмотря на интенсивные структурные исследования халькогенидного (ХГ) соединения $Ge_2Sb_2Te_5$ его электронная структура и природа механизмов переключения и памяти до сих пор не полностью понятны. Данная работа проливает новый свет на природу механизмов памяти и переключения в этом соединении. Результаты наших исследований демонстрируют, что кристаллическая структура PCM владеет двумя различными топологическими квантовыми фазами: - 2D топологическая квантовая фаза формируется при эффекте переключения; появление 3D Вейловской (Weyl) фазы характерно для энергонезависимого эффекта памяти. Так как структурный фазовый переход может быть вызван внешним электрическим полем мы открыли, что переход между двумя топологическими фазами может управляться изменением электрического потенциала на затворе тонкопленочного транзистора [1]. Полученные нами результаты при влиянии внешнего давления на PCM позволило открыть богатые экзотические свойства $Ge_2Sb_2Te_5$ соединения, которые можно использовать как для достижения топологической сверхпроводимости, так и в таком перспективном квантовом направлении электроники, как спинтроники [5].

Более 50 лет назад Петров и др. [2] установили, что аморфное ХГ соединение $Ge_2Sb_2Te_5$ представляет собой периодическую систему, состоящую из нано-слоев $[GeTe]_n-[Sb_2Te_3]_{n-1}$, которая в последствии получила название: структура, или «фаза Петрова». В данной структуре *quintuple* слои Sb_2Te_3 хаотично располагаются между нано-блоками $[GeTe]$. Еще в 80-х годах XX века мы обратили внимание на характерные особенности «фазы Петрова». Во-первых, аморфная ХГ «фаза Петрова» имеет большое количество повторяющихся нано-интерфейсов, а именно: $(GeTe/Sb_2Te_3)_n$. Мы создали отдельно один тонкопленочный кластер $GeTe/Sb_2Te_3$ и расположили его между двумя металлическими электродами. В результате, был получен стабильно работающий, в зависимости от полярности приложенного напряжения, тонкопленочный элемент памяти [1]. Элемент памяти переключался из состояния с высоким сопротивлением (OFF-state) в состояние с низким сопротивлением (ON-state) только при отрицательном напряжении на электроде, контактирующим с пленкой Sb_2Te_3 . Элемент возвращался в исходное состояние с высоким сопротивлением (OFF-state) только при смене полярности приложенного к электродам напряжения. Во-вторых, известно [3], что такой отдельный нано-блок «фазы Петрова», как $GeTe$ является высокотемпературным сегнетоэлектриком с $T_c = 630 \div 700^\circ K$. Так как при фазовом переходе в сегнетоэлектрике появляется внутреннее электрическое поле, поэтому была создана тонкопленочная структура с тремя электродами, в которой один электрод («затвор») располагался над пленкой $GeTe$, а два других контактировали с пленкой Sb_2Te_3 . В результате, при положительном напряжении на «затворе» в структуре наблюдался только эффект памяти. При смене полярности напряжения на «затворе» в структуре наблюдался переход от эффекта памяти к эффекту порогового переключения. Данный переход был обратимым и повторялся неоднократно со сменой полярности напряжения на «затворе». Отсюда был сделан вывод, что в пленках $GeTe/Sb_2Te_3$ эффекты памяти

и переключения имеют общую полевую природу и происходят на интерфейсе слоев GeTe/Sb₂Te₃ [1]. Кроме того, при незначительном воздействии на затвор внешнего давления (p) мы наблюдали колоссальное изменение сопротивления R_{ON} (2-3 порядка) элементов памяти, находящихся в ON-state. Причем, внешнее давление (p) не влияло, или влияло очень слабо на R_{ON} элементов переключения, что исключало так называемый «эффект штатива». В связи с полученными результатами нами была разработана более полная единая физическая модель эффектов памяти и переключения в ХГ пленках [4].

По нашему мнению, в результате процесса полярной электро-миграции компонентов под воздействием внешнего напряжения $U=U_{\text{пор}}$, при участии поверхностных состояний (ПС) интерфейса (GeTe/Sb₂Te₃) ХГ пленок, происходит косвенное перераспределение электронной плотности на ионах металла разной валентности (например, Sb). С последующим фазовым переходом некоторой части сформированного интерфейса (GeSbTe₄) в высокоупорядоченное, метастабильное состояние с полуметаллическим типом проводимости - «шнур проводимости».

Единая модель позволяет также предположить для GTS соединений:

а) эффект переключения в тонкопленочных GTS соединениях связан с гигантским спин-орбитальным взаимодействием (COB) и с инверсией зон на интерфейсах (GeTe/Sb₂Te₃)_n: *обычный изолятор – 2D топологический изолятор*;

б) эффект памяти в тонкопленочных GTS соединениях обусловлен индуцированием в некоторых составных частях сложного ХГ соединения (например, для аморфного ХГ соединения Ge₂Sb₂Te₅ это области GeTe) внутреннего электрического поля - U_{ind} , удерживающего на интерфейсах (GeTe/Sb₂Te₃)_n в отсутствии внешнего напряжения (при $U_{\text{ind}} \geq U_{\text{уд}}$) метастабильное, вырожденное *3D кристаллическое состояние*: «шнур проводимости» - GeSbTe₄ с сформированной Вейловской (Weyl) полуметаллической фазой;

в) изменение величины сопротивления R_{ON} в ХГ GTS элементов памяти, находящихся в ON-state с изменением величины внешнего давления обусловлено изменением ширины (d_{vdW}) van der Waals щели, формирующейся на границе раздела пленок (GeTe/Sb₂Te₃)_n.

На основании единой модели нами созданы новые тонкопленочные элементы и получены патенты на их конструкции в РФ, ЕС и USA [5].

Литература

- [1] «Эффекты памяти и переключения в тонкопленочных халькогенидных полупроводниковых соединениях GeTe/Sb₂Te₃», сборник трудов 11-международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» - С-Пб.; изд-во политехнического университета, стр.90-91, (2018г.), Е.Ф.Троян, Б.С. Колосницын, В.Н.Данько.
- [2] Petrov I.I., V., Imamov R.M., Pinsker Z. G. “Electron-diffraction determination of the structures of Ge₂Sb₂Te₅ and GeSb₄Te₇”, Sov. Phys. Crystallogr., v.13, 1968, p.339÷342.
- [3] Квятковский О.Е., Максимов Е.Г. “Микроскопическая теория динамики решетки. Природа сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах”, Усп. Физ.Наук, т. 154, в.1, 1998, стр.3÷48.
- [4] Колосницын Б.С., Троян Е.Ф. “Эффекты памяти и переключения в тонкопленочных неупорядоченных халькогенидных полупроводниках”, Доклады БГИР, №2 (104), 2017, стр.25-30.
- [5] Троян Е.Ф. РФ №2618959, 2017; US 9,865,811, 2018; EP3151294, 2019

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДВУМЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ

Р. С. Степанов¹, Ю. Сайто², П. Фонс³, А. В. Колобов^{1,2}

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan)

³Keio University (Japan)

тел.: (995) 600-4912, эл. почта: step-rom-serg@mail.ru

Динамика фазовых переходов в индуцированных топологическими изменениями материалах представляется интересной и перспективной теоретической задачей. Особенно интересно рассматривать фазовые переходы в двумерных системах. Первой теорией, описывающей фазовые переходы, стала теория Ландау, в ней впервые было введено понятие параметра порядка [1]. Дальнейшее развитие теория получила в работах Таулеса, Костерлица и Березинского [2-5], она позволила объяснить возможность существования сверхтекучести в тонких слоях жидкого гелия. Кроме того, данная теория применима для описания магнитных свойств двумерных материалов. Значительных результатов добилась теория Березинского-Костерлица-Таулеса-Гальперина-Нельсона-Янга [7,8], в которой утверждается, что плавление происходит путем диссоциации дислокационных пар, которые могут являться топологическими дефектами. К сожалению, работ, в которых рассматривались бы фазовые переходы реальных двумерных материалов с различной природой межатомных взаимодействий, в настоящее время довольно мало. Наша работа стремится дать представление о топологических изменениях, которые приводят к фазовому переходу. В работе представлен анализ вычислительных экспериментов по плавлению MoS₂, Sb₂Te₃ и InSe. С учетом природы сил взаимодействия выясняется модель, согласно которой происходит фазовый переход.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-52-50012).

Литература

- [1] Ландау Л. Д., ЖЭТФ, 7 (1937), 627; Собрание трудов, Т. 1, Наука, М., 1937, 253; Landau L., Phys. Z. Sowjetunion, 11 (1937), 545
- [2] Kosterlitz J. M., Thouless D. J. Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids.(Application of dislocation theory) //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1972. – Т. 5. – №. 11. – С. L124.
- [3] Kosterlitz J. M., Thouless D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1973. – Т. 6. – №. 7. – С. 1181.
- [4] Kosterlitz J. M. The critical properties of the two-dimensional xy model //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1974. – Т. 7. – №. 6. – С. 1046.
- [5] Kosterlitz J. M. Kosterlitz–Thouless physics: a review of key issues //Reports on Progress in Physics. – 2016. – Т. 79. – №. 2. – С. 026001.
- [7] Halperin B. I., Nelson D. R. Theory of two-dimensional melting //Physical Review Letters. – 1978. – Т. 41. – №. 2. – С. 121.
- [8] Nelson D. R., Halperin B. I. Dislocation-mediated melting in two dimensions //Physical Review B. – 1979. – Т. 19. – №. 5. – С. 2457.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК MoTe₂ МЕТОДОМ EXAFS

С. А. Рожков¹, А. А. Кононов¹, А. В. Колобов^{1,2}, Ю. Сайто², П. Фонс², С. Хатаяма³, Ю. Шуан³, Ю. Сутоу³

¹ Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

² Национальный институт передовых промышленных наук и технологий (AIST), Цукуба, Япония

³ Университет Тохоку, Сендай

тел: (982) 239-16-18, эл. почта: stepankung@yandex.ru

Успехи в исследовании графена привели к поиску двумерных материалов с полупроводниковыми свойствами. Результатами этого поиска явилось открытие дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ). Была показана перспективность их использования в целом ряде практических применений [1]. ДХПМ — это материалы с химической формулой MX_2 , где М – переходной металл, а X – халькоген. Широкое практическое применение ДХПМ ограничено в связи с отсутствием экономичных методов их получения [2]. Одним из простых способов получения кристаллов является твердотельная кристаллизация из аморфной фазы [3]. В связи с этим актуальным является изучение структурных изменений происходящих при кристаллизации аморфных ДХПМ.

В нашем случае исследование структуры аморфных образцов производилось методом EXAFS-спектроскопии с использованием источника синхротронного излучения Spring-8 (Япония), поскольку этот метод в равной степени применим к изучению структуры ближнего порядка как в кристаллах, так и в аморфных материалах. Исследовались аморфные образцы MoTe₂, полученные методом магнетронного распыления. Полученные взвешенные спектры EXAFS представлены на рисунке 1 (а, б). Экспериментальные данные обрабатывались с использованием программного пакета Demeter [4].

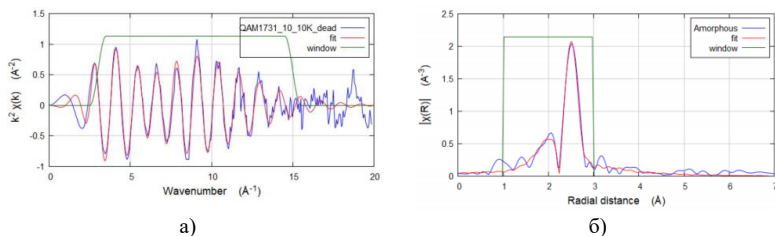


Рис. 1. Взвешенные экспериментальные спектры EXAFS (а) и Фурье-преобразованные спектры (б) аморфных пленок MoTe₂

Для аморфного MoTe₂ путем обработки экспериментальных данных были получены параметры ближнего порядка для атомов молибдена: количество и тип ближайших соседей, расстояние до ближайших соседей и среднеквадратичные отклонения длин связей от среднего значения. Полученные результаты будут представлены в докладе на конференции.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-07-00353 А

Литература

- [1] Л. А. Чернозатонский, А. А. Артюх Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение *УФН* **188**, 3-30 с (2018)
- [2] A.V. Kolobov, J. Tominaga *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides Springer* p. 538 (2016)
- [3] A. Popov *Disordered Semiconductors: Physics and Applications Pan Stanford Publishing 2* (2018)
- [4] B. Ravel, M. Newville ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Synchrotron Rad.* **12** p. 537-541 (2005)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК МОЛИБДЕНА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СУЛЬФИДА МЫШЬЯКА

П.С. Провоторов¹, В.Т. Аванесян¹, А.В. Колобов¹, М. Крбал²

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

²University of Pardubice, Czech Republic

тел.: (995) 911-8467, эл. почта: p.provotorov95@yandex.ru

Одной из задач современной физики конденсированного состояния является управление электронными и оптическими свойствами некристаллических полупроводников. Структурная модификация путем варьирования состава материала является одним из методов решения данной проблемы. Применение данного метода особенно перспективно для халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), которые характеризуются низким координационным числом и наличием электронов неподеленных пар (LP-электронов). Аморфные халькогениды проявляют ряд уникальных свойств, отсутствующих у кристаллических полупроводников таких, как способность материала изменять свои свойства под действием излучения. Исследование этих свойств ведется с 1950 годов и до сих пор представляют большой научный интерес. Одним из наиболее изученных являются соединения сульфида мышьяка As-S [1]. Однако, если этот состав модифицировать молибденом Mo, то возможно варьировать структурные особенности. Поскольку атомы переходных металлов имеют шестикратную координацию, образование связей будет происходить с использованием пустых d-орбиталей металла и LP-электронов халькогенов, так называемых донорно-акцепторных связей. Как следствие, в таких материалах не остается инертных LP-электронов. [2]

В рамках данной работы проведено изучение оптических характеристик тонких пленок различного состава $As_xS_{(100-x)}$ ($x = 15 \div 40$) и влияние переходного металла молибдена на оптические свойства.

Тонкие пленки сульфида мышьяка толщиной 300 нм были получены методом спин-коатинга [3] (центрифугирования) на стеклянной подложке. Оптические спектры пропускания измеряли на однолучевом спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн $\lambda = 400 - 1000$ нм.

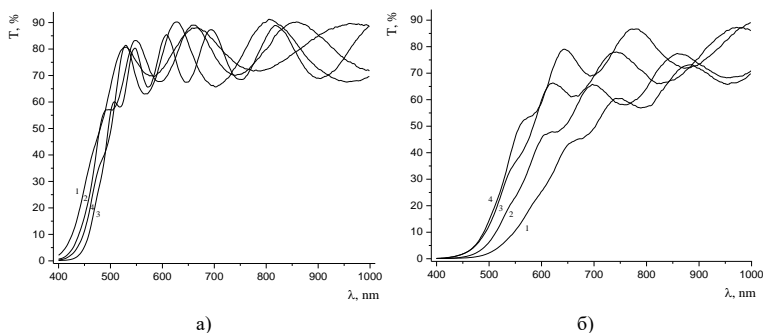


Рисунок 1 Измеренные спектры пропускания T от длины волны λ для $As_{15}S_{85}$ (1), $As_{20}S_{80}$ (2) $As_{30}S_{70}$ (3) $As_{33}S_{67}$ (4) (а) и для образцов с молибденом: $As_{25}S_{75}$ (1), $As_{30}S_{70}$ (2) $As_{33}S_{67}$ (3) $As_{40}S_{60}$ (4) (б)

Результаты исследования приведены на рисунке. Методом Тауца [4] рассчитаны оптические ширины запрещенной зоны образцов. Кроме этого, определены значения энергии Урбаха. Установлено что как ширина запрещенной зоны уменьшается по мере введения молибдена, в то время как значение энергии Урбаха увеличивается. Полученные данные согласуются с результатами расчетов из первых принципов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 19-53-26017.

Литература

- [1] Yamaguchi M. *Phil. Mag. B*, **51** 651 (1985)
- [2] Kolobov A., Saito Y., Fons P., Krbal M. *Phys. Stat. Sol.* **257** 2000138 (2020)
- [3] Х. Нгуен, Е. В. Текшина, А. И. Варгунин, С. А. Козюхин, (НИУ «МИЭТ») С. 113-116 (2016)
- [4] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. *Phys. Stat. Sol.* **15** 627 (1966).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРА В СРЕДНЕМ И ДАЛЬНЕМ ИК- ДИАПАЗОНЕ

В.А. Рыжов¹, Б.Т. Мелех¹, Л.П. Казакова^{1,2}

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²СПб ГЛТУ им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург

тел: (812) 292-7173, факс: (812) 297-1017, эл. почта: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

Устойчивый интерес к технологии получения и исследованию физико-химических свойств халькогенидных сплавов (ХС) сохраняется до сих пор. В недавних работах [1,2], выполненных в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, были измерены оптические, параметры сплавов: Ge-Se-Te, Ge-Se-S-Te и Si-Te для спектральных приборов и устройств акустооптики. Эти исследования показали, что окно прозрачности ХС, содержащих теллур, может покрывать практически весь ИК-диапазон в зависимости от концентрации Ge, Se или Si в сплаве.

Данная работа состояла в создании и изучении новых сплавов систем Ge-Se(Sb)-Te и Si-Ge(Ga)-Te с целью продвижения фононного края поглощения в этих системах в терагерцовую область ИК-спектра. Основным подспорьем работы было в первую очередь знание о спектральном положении решеточных колебаний всех компонентов полученных сплавов. Такие данные стали доступными лишь в последнее время благодаря успехам терагерцовой техники.

На рис.1 и 2 представлены типичные для исследованных нами халькогенидных сплавов спектры пропускания в широком интервале длин волн ($\lambda = 0.75\text{--}300\text{ мкм}$).

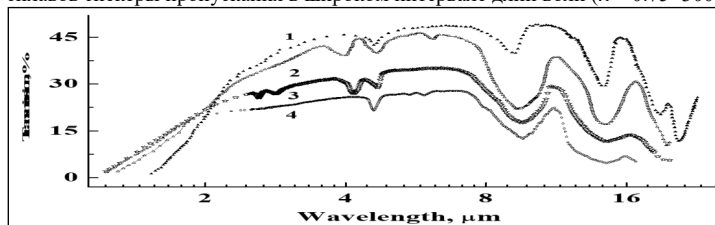


Рис.1. Спектры пропускания сплавов:
1- $\text{Si}_5\text{Se}_{15}\text{Te}_{80}$, 2- $\text{Si}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}$, 3- $\text{Si}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75}$, 4- $\text{Si}_{15}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{70}$.

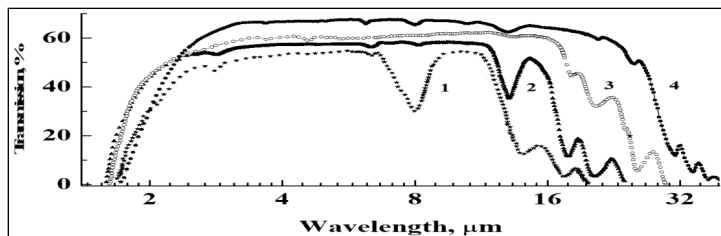


Рис.2. Спектры пропускания сплавов:
1- $\text{Ga}_{33}\text{Se}_{33}\text{Te}_{33}$, 2- $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$, 3- $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$, 4- $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{28}\text{Te}_{56}$.

Видно, что ХС на основе теллура действительно имеют рекордно широкое окно прозрачности в ИК-диапазоне. Особенно там, где край многофононного поглощения ($\nu_{\text{мае}}$) компонент сплава лежит на более низких частотах, ибо $\nu_{\text{мае}} \text{Si} > \nu_{\text{мае}} \text{Ga} > \nu_{\text{мае}} \text{Ge} > \nu_{\text{мае}} \text{Se} > \nu_{\text{мае}} \text{Sb} > \nu_{\text{мае}} \text{Te}$. Таким образом, наиболее

перспективными для продвижения фононного края поглощения в терагерцовую область являются сплавы, содержащие, помимо Te, Ge, Se или Sb. Фононный край окна прозрачности зависит также от структуры ХС и взаимодействий между его компонентами. Поэтому, для оценки влияния процентного содержания элементов сплава на положение длинноволнового края окна прозрачности были сняты и проанализированы спектры фононного поглощения ХС, содержащих Te, Ge, Se и Sb. На рис. 3 и 4 представлены спектры фононного поглощения составов $Ge_{15}Sb_{15}Te_{70}$ и $Ge_{14}Sb_{28}Te_{56}$, имеющих наиболее широкое окно прозрачности в ИК-диапазоне. Идентификация полос в спектрах проводилась на основании расчета и данных

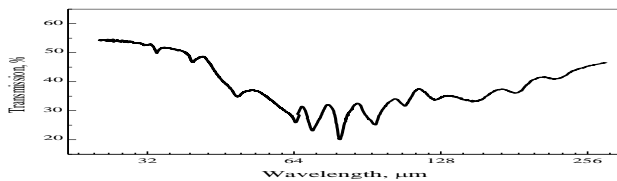


Рис. 3. Длинноволновый ИК-спектр ХС состава $Ge_{15}Sb_{15}Te_{70}$.

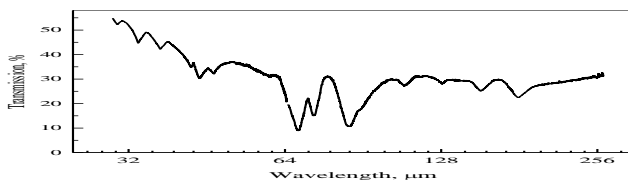


Рис. 4. Длинноволновый ИК-спектр ХС состава $Ge_{14}Sb_{28}Te_{56}$ (GST 124).

о структуре подобных псевдобинарных $(GeTe)_n(Sb_2Te_3)_m$ систем, известных как GST. Этот же подход был развит в работе [3], где на основе расчета и атрибуции полос в спектрах $GeTe_4$ и Sb_2Te_3 были отнесены полосы поглощения, вызванные колебаниями связей Ge–Te и Sb–Te в $Ge_{15}Sb_{15}Te_{70}$. В таблице приведены также данные об отнесении полос в спектре $Ge_{14}Sb_{28}Te_{56}$, полученные по той же схеме.

Sample	Frequencies of normal vibrations, cm^{-1}									
	$\nu 1(A_1)$		$\nu 2(E)$		$\nu 3(F_2)$		$\nu 4(F_2)$		$\nu R(F_1)$	
	SbTe	GeT	SbTe ₃	GeTe	SbTe ₃	GeTe	SbTe	GeTe	SbT	
	3	e ₄		4		4	3	4	e ₃	
$GeTe_4$	125	87		209		78		60		
$SbTe_3$		164	122		145		106		53	
$Ge_{15}Sb_{15}Te_{70}$ *	127	157	92	127	214	142	80	109	65	
$Ge_{14}Sb_{28}Te_{56}$ *	117	164	91	134	214	146	79	91	66	

* и ** данные [3] и настоящей работы, соответственно.

Из сравнения параметров фононных спектров двух ХС сплавов видно, что положение полос поглощения и их интенсивности в этих спектрах существенно зависят от процентного содержания компонентов сплава. Удвоение количества Sb при увеличенном содержания Te в сплаве, смещает окно прозрачности на $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ в длинноволновую область ИК-спектра, обеспечивая решение поставленной задачи.

Литература

- [1] Л.А. Кулакова, Б.Т. Мелех, С.А Грудинкин, А.П Данилов *ФТП* 47 1435 (2013).
- [2] В.А. Рыжов, Б.Т. Мелех. *ФТП* 52 221 (2018).
- [3] V.A. Ryzhov and D. Arsova, *Phys. Sci. Int. J.* 14 8 (2017).

THE FEATURES OF NANOSCALED $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ FILMS STRUCTURE TRANSFORMATION INFLUENCED BY LASER IRRADIATION

A.S. Zhakypov, O.Yu. Prikhodko, G.A. Ismailova, K.N. Turmanova, S.Ya. Maksimova,
Zh.K. Tolepov

NJSC al-Farabi Kazakh National University, Almaty, *Kazakhstan*
mea: +7 (705) 319-9297, E-mail: prikhodko_o@mail.ru

Thin semiconductor films of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) system are successfully used in devices with phase memory (Phase Change Memory or PCM), in particular, in optical discs of various formats, such as DVD-RW and Blu-Ray. Recording information parameters depend on the structure of the films, which determined by the technology of the films production [1].

The report presents the results of study of the nanoscaled $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films structure transformation with varying power and duration of laser irradiation.

The $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films with thickness from 90 nm to 250 nm were prepared by the method of ion-plasma high-frequency (13.56 MHz) magnetron sputtering in an argon atmosphere at a pressure of ~ 0.9 Pa. For sputtering, we used a monolithic polycrystalline target from $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ with a chemical purity of 99.999% from AciAlloys (USA), an AngstromScience-50 magnetron (USA) and an RFMN-300 RF generator (USA). The high-frequency discharge power was selected so that the initial structure of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films was amorphous. The structure of the films was studied *in situ* using the Raman spectroscopy method. The excitation source was He-Ne laser with wavelength $\lambda = 633$ nm. The diameter of the irradiated area on the film was ~ 2 μm . The magnitude of the error in recording the frequency was ± 1 cm^{-1} . The spectra were analyzed using the OriginPRO 9.1 software. The spectra were smoothed using the Savitsky – Golay method using a second-order polynomial. To analyze the experimental spectra, they were decomposed into a minimum number of Gaussian components with a reliability of no worse than 0.97. The laser radiation power (P_L) varied from 0.81 mW to 1.6 mW, the duration of exposure (t_L) was from 0.5 to 20 minutes. Parameters of the laser irradiation $P_L = 0.81$ mW and $t_L \leq 1$ min were selected for the fixation the initial amorphous structure of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films [2].

It was found that at minimum $P_L = 0.81$ mW and change in t_L from 0.5 to 20 min, the structure of the films successively changes from an amorphous to polycrystalline metastable state with cubic structure (fcc), and then to stable state with hexagonal structure (hcp). At the fixed t_L and the increase in P_L from 0.5 to 1.6 mW, the structure of the films also changes from amorphous state to fcc, and then to hcp [3]. These structural changes were observed in all studied nanoscaled films regardless of their thickness.

Thus, the possibility of effective control the phase composition of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nanoscaled films upon varying the parameters of laser irradiation was established.

References

- [1] Sangeetha B.G., Joseph C.M., Suresh K. Preparation and characterization of $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ thin films for phase change memory applications // *Microelectronic Engineering*. -2014.-Vol.127.- P. 77–80.
- [2] Kolobov A.V., Fons P., Tominaga J.A. Thermal amorphization of crystallized chalcogenide glasses and phase-change alloys // *Phys. Status Solidi B*. -2014.-Vol 251.-P. 1297-1308.
- [3] Bogoslovskiy N. A., Tsendin K. D. Physics of switching and memory effects in chalcogenide glassy semiconductors // *Semiconductors*. -2012. –Vol. 46. –P.559-590.

This research was supported by the grant AP09258922 of the Ministry of Education and Science of Kazakhstan Republic

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВА $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

В.В. Веретенников^{1,2}, А. А. Шерченков¹, С. А. Козюхин², П. И. Лазаренко¹

¹ Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

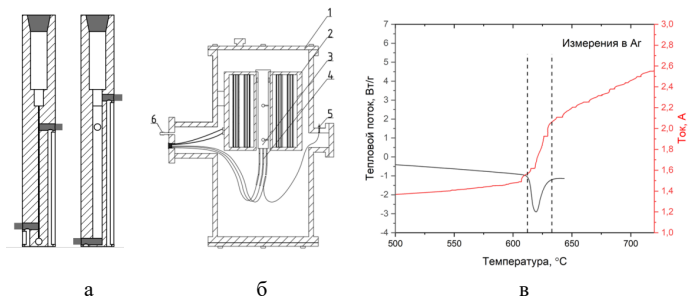
тел: (910) 669-0115, эл. почта: revosierra@gmail.com

В настоящее время перспективной альтернативой традиционной энергонезависимой флэш-памяти является электрическая фазовая память (PCRAM). В данной технологии процесс стирания логического состояния состоит в аморфизации кристаллического материала функциональной области ячейки посредством его расплавления, а затем резкого охлаждения. Однако воздействие характерных для данной операции высоких температуры и тока инициирует протекание конвекционных и электромиграционных процессов в расплавах материала, что в совокупности с воздействием термических напряжений вызывает разрушение функциональных областей ячеек памяти [1]. Данный фактор является существенным ограничением предельного количества рабочих циклов устройств фазовой памяти, что ограничивает перспективы дальнейшего развития технологии.

Для снижения негативного влияния данных процессов на параметры фазовой памяти необходимо детальное понимание процессов, протекающих в материале как в расплавленном состоянии, так и во время фазового перехода, что требует проведения детального изучения электрофизических свойств $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в широком диапазоне температур.

Синтез поликристаллического $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводился с использованием элементов полупроводниковой степени чистоты не ниже 5N. Синтез материала осуществлялся плавлением взятых согласно расчетным соотношениям элементарных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах. Для определения параметров фазовых переходов проводились измерения термических свойств материалов на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-50, Shimadzu. Нагрев осуществлялся со скоростью 10 градусов в минуту в потоке азота (20 мл/мин).

Температурные зависимости электропроводности во время перехода «кристалл-расплав» измерялись с использованием специально разработанного аппаратно-программного стенда, позволяющего проводить измерения до 1000 °С. Поведение высокотемпературных исследований осуществлялось в измерительных ячейках с вертикальной рабочей камерой шелевого типа, изготовленных методом точного шликерного литья из алунда. Использование такой конструкции позволяет добиться умеренного расхода материала на каждое измерение, а также постоянства плотности тока по длине рабочей камеры. Устойчивый электрический контакт с исследуемым материалом обеспечивался за счет использования графитовых электродов. Схематичные изображения изготовленных ячеек и измерительной камеры автоматизированного стенда представлено на рисунках 1, а и б. Испытания работоспособности стенда проводились на расплавах Se, Te. Полученные результаты испытаний показали хорошую корреляцию с литературными данными.



1 - вакуумная камера; 2 - резистивное нагревательное устройство; 3 - измерительная ячейка; 4 - контакты для измерения удельного электрического сопротивления; 5 - вводы термопар; 6 – ввод для откачки объема камеры и напуска инертной атмосферы

Рис. 1 - Схема конструкции разработанной измерительной ячейки (а) и вакуумной системы с нагревательным устройством (б); сопоставление изменения величины тока в материале $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с результатами дифференциальной сканирующей калориметрии

Результаты проведенного исследования температурной зависимости электрического тока в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, сопоставленные с результатами ДСК, представлены на рисунке 1, в. По результатам измерений определено, что температуры начала и окончания эндотермического пика, характерного для процесса плавления, составляют 618,6 и 626,5 °С соответственно. Определенный температурный интервал соотносится с зафиксированным ростом величины электропроводности $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Общий вид температурной зависимости тока свидетельствует о полупроводниковых свойствах расплавленной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (внутренний номер МК-727.2020.3).

Литература

[1] S. H. Oh, K. Baek, S. K. Son, K. Song, J. W. Oh, S. J. Jeon, K.J. Lee *Nanoscale Advances*. 2 3841-3848 (2020)

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР В АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

А.В. Колчин¹, С.В. Заботнов¹, Д.В. Орлов¹, Д.В. Шулейко¹, Л.А. Головань¹, Д.Е. Преснов¹, Т.П. Каминская¹, П.И. Лазаренко², Т.С. Кункель³, С.А. Козюхин⁴, П.К. Кашкаров¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

²Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Москва

³Московский физико-технический институт, Москва

⁴Институт общей и неорганической химии РАН имени Н.С. Курнакова, Москва
тел: +7 (495) 939-46-57, эл. почта: avkolchin@physics.msu.ru

Халькогенидный стеклообразный полупроводник $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) является одним из базовых материалов для создания устройств нанофотоники, а также энергонезависимой и перезаписываемой памяти вследствие значительной разницы между физическими свойствами аморфной и кристаллической фазы, а также обратимости фазовых переходов между ними [1]. В частности, такие фазовые переходы могут быть индуцированы фемтосекундным лазерным облучением, при определенных режимах которого параллельно происходит формирование поверхностных периодических структур (ППС) [2]. Ранее образование таких структур наблюдалось в случае воздействия сверхкороткими лазерными импульсами на аморфные тонкие пленки GST225 на проводящих подложках. При этом с точки зрения дальнейшего применения таких структур в различных приложениях, например, для создания полностью диэлектрических метаповерхностей на основе GST225 [3], актуальной задачей является проведение экспериментов с образцами таких пленок, изготовленных на диэлектрических подложках.

Образцы аморфных тонких пленок GST225 с толщиной 130 нм были осаждены на пластины оксида кремния SiO_2 с помощью магнетронного распыления кристаллической халькогенидной мишени. Многоимпульсное облучение производилось с помощью фемтосекундной лазерной системы на основе кристалла хром-форстерита (1250 нм, 135 фс, 10 Гц, 0.1 Дж/см²) в сканирующем режиме (при числе импульсов на пятно N от 3 до 750). Морфология поверхности была исследована с помощью методик атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Фазовый состав и его изменения были изучены путем анализа спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Данные СЭМ и АСМ показали формирование ППС начиная с числа импульсов на пятно $N = 150$. Обнаруженные структуры обладают близким к длине волны структурирующего излучения периодом (1200-1300 нм), а также направлены ортогонально его поляризации (рис. 1а). Такие параметры поверхностной структуры могут свидетельствовать в пользу гипотезы о плазмон-поляритонном механизме ее генерации [4], что дополнительно подтверждается расчетами в рамках теории Сайпа-Друде формирования ППС [5]. При увеличении N до 750 наблюдается образование одномерных структур с субволновым периодом 120-140 нм и ориентацией, перпендикулярной к поляризации воздействующего излучения (рис. 1б). Формирование таких структур может быть объяснено сочетанием рассеяния воздействующего фемтосекундного лазерного излучения и термомеханических эффектов [6].

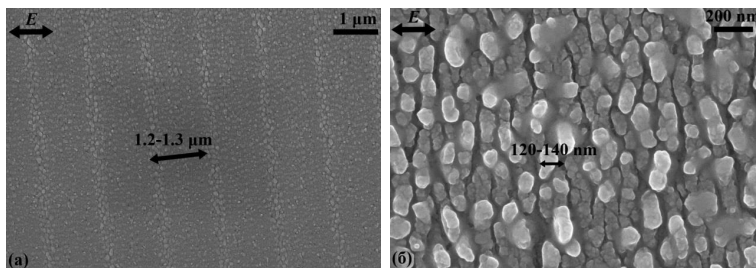


Рис 1. СЭМ-изображения областей аморфных тонких пленок GST225 на диэлектрических подложках, облученных при количестве фемтосекундных лазерных импульсов 150 (а) и 750 (б) на пятно.

Анализ спектров КРС подтверждает аморфную структуру исходных образцов (рис. 2а). В то же время, изменения в областях, облученных при значениях N от 3 до 150 импульсами, могут свидетельствовать о частичной кристаллизации (рис. 2а). При воздействии числом импульсов N больше 150 обнаружена реаморфизация ранее закристаллизованных областей (рис. 2б), наиболее вероятно обусловленная обратимостью фазовых переходов в GST225 [7].

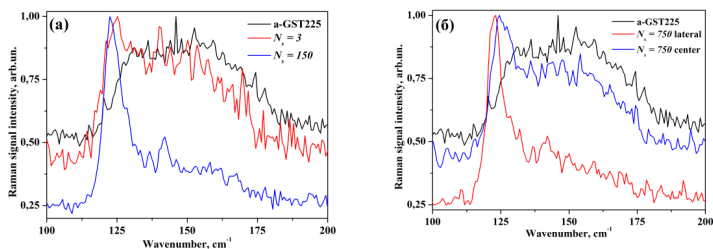


Рис. 2. Спектры КРС исходных и облученных областей аморфных тонких пленок GST225 на диэлектрических подложках при количестве импульсов 3 и 150 на пятно (а), а также в центре и на окраине областей при числе 750 импульсов на пятно (б).

Таким образом, впервые продемонстрировано формирование двух типов ППС под действием фемтосекундных лазерных импульсов в аморфных тонких пленках GST225 на диэлектрических подложках. При этом также показано, что изменение морфологии поверхности при фемтосекундном лазерном облучении сопровождается обратимыми фазовыми переходами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-32-90111).

Литература

- [1] P. Guo, A.M. Sarangan, I. Agha *Appl. Sci.* **9** 530 (2019)
- [2] S. Kozyukhin, M. Smayev, V. Sigaev et al. *Phys. Stat. Sol. (B)* **257** 19700617 (2020)
- [3] A.V. Pogrebnyakov, J.A. Bossard, J.P. Turpin et al. *Opt. Mater. Express* **8** 2264 (2018)
- [4] Г.А. Марциновский, Г.Д. Шандыбина, Д.С. Смирнов и др. *Оптика и спектроскопия* **105** 55 (2008)
- [5] J. Bonse and S. Gräf *Laser Photonics Rev.* **14** 2000215 (2020)
- [6] A. Rudenko, J.P. Colombier, S. Höhm et al. *Sci. Rep.* **7** 12306 (2017)
- [7] K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, A.V. Kolobov et al. *J. Phys. Chem. Sol.* **68** 1074 (2007)

ОСОБЕННОСТИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СЛОЯХ АМОРФНОЙ СИСТЕМЫ As – Ge – Te

А.И.Исаев, Х.И.Мамедова

Институт физики НАН Азербайджана AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 131
e-mail: physics.humay@mail.ru

Исследования последних лет позволили расширить группы некристаллических материалов, применяемые в различных электронных и оптоэлектронных устройствах. Этому способствует тот факт, что физические свойства указанных материалов определяются особенностями ближнего порядка в расположении атомов. Разработка материалов отличающихся параметрами ближнего порядка позволила получить материалы с уникальными физическими свойствами. Многокомпонентные материалы более привлекательны, так как, изменяя химический состав можно добиться изменения ближнего порядка, а также физических свойств [1]. Представленная работа посвящена исследованию структуры, спектров комбинационного рассеяния света слоев халькогенидной полупроводниковой системы (ХСП) As-Ge-Te, полученные термическим испарением в вакууме. Аморфность слоев доказано рентгендифракционным анализом.

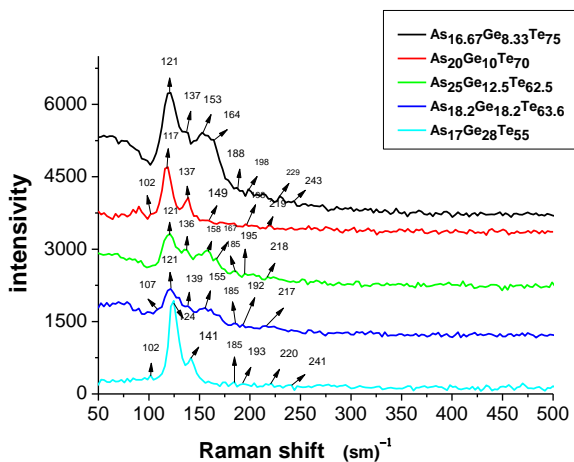


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света ХСП системы As–Ge–Te.

В спектре $As_{16.67}Ge_{8.33}Te_{75}$ наблюдаются 2 полосы $100 \div 140 \text{ см}^{-1}$ с максимумами при 121 и 140 см^{-1} и более широкая полоса охватывающая интервал частот $140 \div 245 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 153 см^{-1} . Анализ литературных данных пришли к выводу, что первая полоса и соответствующие максимумы обусловлены суммарным вкладом колебаний структурных элементов $GeTe_4$, $AsTe_3$ и связи $Te-Te$. Вторая полоса с максимумом при 153 см^{-1} связывалась с колебаниями октаэдрических единиц $GeTe_3$, антисимметричными валентными колебаниями $GeTe_4 - nGe_n$ и пирамид $AsTe_3$. Как видно из спектра с ростом содержания мышьяка и германия максимумы в высокочастотной области постепенно ослабевают или

исчезают. Действительно, в образцах с порядковыми номерами 2,3 и 4 полоса $141 \div 230 \text{ см}^{-1}$ сильно ослабляется и в последнем образце (номером 5) полностью исчезает. Такое изменение в спектре, прежде всего можно связать с уменьшением доли структурных элементов с участием атомов теллура. Слабые максимумы в интервале $\sim 102 \div 107 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемые в образцах 2-5, приписываются суммарным вкладом колебаний связи As-As и Ge-As. Наблюдаемые особенности спектра комбинационного рассеяния интерпретированы использованием основных принципов метода химической связи (Chemical bond approaches (CBA model) [2].

Литература

[1] А. И. Исаев, С. И. Мехтиева, Х. И. Мамедова, Р. И. Алекберов Физика и химия стекла , том 46, № 1, с. 1–11, (2020).

[2] Iova', P., Verger, F., Nazabal, V., Boidin, R. & Ne'mec, P. Scientific Reports, Nature Publishing Group,(2015), 5, pp.9310. ff10.1038/srep09310ff. fhal-01136911f.

ФОРМИРОВАНИЕ КАНАЛА ПАМЯТИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

С.А. Фефелов¹, Л.П. Казакова^{1,2}, Н.А. Богословский¹, А.Б. Былев.², А.О. Якубов³

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²СПб ГЛТУ им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург

³Зеленоград, Россия, Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

тел: (812) 292-7982, факс: (812) 297-1017, эл. почта: s.fefelov@list.ru

В данной работе с целью изучения механизма формирования канала памяти, возникающего в результате перехода слоев халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) из высокоомного состояния в низкоомное, было проведено исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) на тонких пленках полупроводника состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, который является перспективными для создания ячеек памяти на обратимом фазовом переходе стекло – кристалл.

Исследуемые образцы представляли собой тонкопленочные структуры типа «сэндвич». На подложках из термически окисленного кремния формировалось золотое проводящее покрытие, выполняющее функцию нижнего электрода. Поверх нижнего электрода методом магнетронного распыления поликристаллической мишени формировалась аморфная пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, толщина которой для всех образцов в настоящей работе была равна 130 нм. В качестве верхнего электрода выступал золотой прижимной зонд с площадью контакта около 10^{-4} см². Измерения проводились как на свеженанесенных образцах, так и на отожженных в течение 4-х часов при температуре 100 °С.

Для измерений использовалась цепь с генератором тока [1, 2]. На образец подавалась серия треугольных импульсов тока с последовательно увеличивающимися максимальными значениями тока (I_{\max}). Регистрировалось падение напряжения на образце V .

На рис. 1 представлены ВАХ, полученные на свеженанесенном образце $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с золотым нижним электродом при последовательной подаче 4-х импульсов тока, значения I_{\max} для которых возрастало от 100 до 8200 мкА. Как видно из рисунка, при подаче на образец каждого последующего импульса тока с возросшим значением I_{\max} прямая ветвь ВАХ идет по обратной ветви предыдущей ВАХ до тех пор, пока ток в образце не превышает I_{\max} предыдущего импульса. Каждый следующий переход в новое состояние с меньшим сопротивлением происходил при превышении текущим значением тока I_{\max} предшествующего импульса. Из этого следует, что образец остается в состоянии с низким сопротивлением после окончания импульса, то есть образец запоминает низкоомное состояние. При повторной подаче на образец импульса с таким же значением I_{\max} прямой и обратный ход ВАХ совпадают, то есть состояние образца не изменяется. Очевидно, что при подаче на уже сформированный кристаллический канал тока, превышающего ток записи предыдущего цикла, образуется новая кристаллическая “рубашка”, увеличивающая общее сечение кристаллического канала.

В результате анализа полученных экспериментальных данных установлено, что в случае отожженных образцов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ скачкообразный переход в новое низкоомное состояние наблюдался значительно реже, чем в случае свеженанесенных (20% и 80 % соответственно). Отожженные образцы по сравнению со свеженанесенными характеризуются более высоким сопротивлением, также для отожженных образцов переход в новое состояние происходил при более высоких значениях напряжения и I_{\max} .

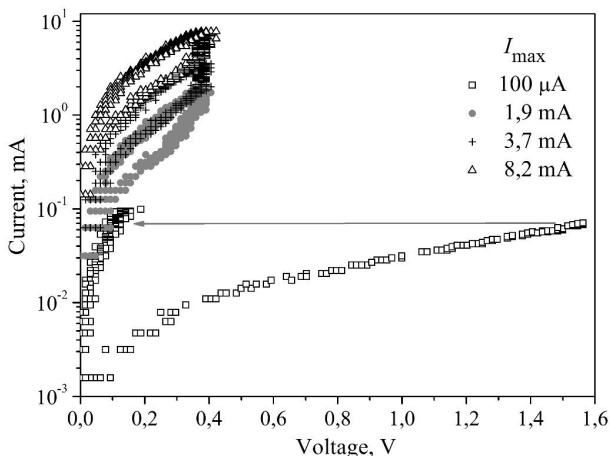


Рис. 1. ВАХ, полученные на свеженанпыленном образце, соответствующие четырем подаваемым на образец импульсам тока с последовательно увеличивающимися значениями I_{max}

В работе установлен эффект многоуровневой записи в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Полученный результат свидетельствует о том, что в момент прохождения через образец импульса тока, в образце формируется проводящий канал, размеры которого зависят от величины максимального тока I_{max} в импульсе. По величине сопротивления образца на линейном участке ВАХ проведена оценка радиуса проводящего канала. Так, приведенным на рис. 1 результатам соответствуют радиусы канала от 100 до 400 нм. Показано, что площадь проводящего канала пропорциональна I_{max} . Таким образом, показано, что образцы состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ могут работать как мемристоры.

Литература

- [1] С.А. Фефелов, Л.П. Казакова, С.А. Яковлев, С.А. Козюхин, К.Д. Цэндин. Труды междунар. симпозиума МФГФП-1 "Физика межфазных границ и фазовые переходы" (Ростов-на-Дону, Россия) с. 155 (2011)
- [2] С.А.Фефелов, Л.П. Казакова, С.А. Козюхин, К.Д. Цэндин, Д. Арсова, В. Памукчиева ЖТФ **84** 80 (2014)

ДРЕЙФ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

М.Е. Федянина¹, П.И. Лазаренко¹, И.В. Сагунова¹, А.А. Дедкова², С.А. Козюхин³,
А.А. Шерченков¹

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград

²ЦКП «Микросистемная техника и электронная компонентная база» МИЭТ, г. Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

тел.: (960) 666-2497, эл. почта: mahahaha1996@gmail.com

Халькогенидные тонкие пленки материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) нашли широкое применение в различных устройствах оптической фазовой памяти, а также нанофотоники. Это связано с существенным изменением свойств материала при обратимом фазовом переходе между аморфным и кристаллическим состояниями. Один из таких видов полностью оптической энергонезависимой фазовой памяти, позволяющий осуществлять управление оптическим сигналом, был изготовлен на основе тонкопленочной волноводной структуры и тонкой пленки GST225 [1]. Однако существенным ограничением работоспособности устройств фазовой памяти является дрейф оптических и электрофизических параметров тонких пленок в аморфном состоянии [2]. Целью данной работы являлось определение влияния термообработки ниже температуры кристаллизации на оптические свойства аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ различной толщины.

Для достижения поставленной цели были подготовлены образцы, представляющие собой кремниевые подложки КДБ-12 (100), на поверхности которых формировались аморфные пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Формирование пленок проводилось методом магнетронного распыления мишени. Подаваемая мощность составляла 25 Вт, скорость напыления - 0,43 нм/сек. В работе исследовались пленки различной толщины (от 55 до 210 нм), которая контролировалась по образцам спутникам с помощью атомно-силовой микроскопии.

Для определения стабильности оптических характеристик тонких пленок в аморфном состоянии были проведены эллипсометрические измерения во время термообработки при 100 °С (ниже температуры фазового перехода). Время термообработки при 100 °С варьировалось от 250 до 360 минут. Скорости нагрева и охлаждения при выходе на режим были неизменны для всех образцов и составляли 5 °С/мин. Спектры эллипсометрических параметров (ψ и Δ) измерялись с помощью спектрального эллипсометра Эллипс-1881А в диапазоне от 350 до 1050 нм. Измеренные спектры использовались для определения показателя преломления (n) и коэффициента экстинкции (k) по результатам моделирования с помощью четырехслойной модели образца и математической модели Форохи-Блумера.

Результаты измерения эллипсометрических параметров показали, что проведение термообработки и выдержка при температуре ниже кристаллизации приводит к изменению оптических параметров, что продемонстрировано на рис. 1 (а) и (б) соответственно. Изменение оптических параметров при вариации температуры может быть связано с термооптическим эффектом, что подтверждается наблюдением этой зависимости, как при нагреве, так и при охлаждении, что показано на рис. 1(в).

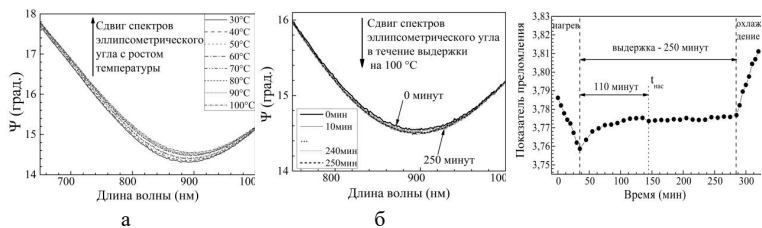


Рис. 1. Дрейф спектров эллисометрического параметра ψ в зависимости от температуры нагрева (а), времени выдержки (б), а также значения показателя преломления в зависимости от времени, взятые на длине волны 650 нм (в), для образца с толщиной пленки 77 нм

При стабилизации температуры вблизи 100 °С наблюдается продолжение изменения оптических констант. После выдержки на данной температуре в течение определенного времени ($t_{нас}$) происходит выход значений на насыщение. Подобный характер изменения оптических параметров может быть связан со структурно-релаксационными процессами неупорядоченного состояния сформированных пленок GST225. Проведение термообработки приводит к изменению величин показателя преломления, коэффициента экстинкции и коэффициента термооптического эффекта β . Кроме того, следует отметить, что данные параметры зависят от толщины пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, к примеру, $t_{нас}$ уменьшается от 270 минут до 90 минут с уменьшением толщины пленки с 210 нм до 55 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-07-01092) и с использованием оборудования ЦКП «Микросистемная техника и электронная компонентная база» МИЭТ.

Литература

- [1] M. Wuttig, H. Bhaskaran, T. Taubner *Nature Photonics* **11** 465 (2017)
- [2] M. Rutten, M. Kaes, A. Albert *Scientific reports* **5** 17362 (2015)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК МАТЕРИАЛОВ ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ, ЛЕЖАЩИХ НА ЛИНИИ КВАЗИБИНАРНОГО РАЗРЕЗА GeTe-Sb₂Te₃

А.В. Бабич¹, А.С. Божедомова¹, А.О. Якубов¹,
М.Е. Федянина¹, А.А. Шерченков¹, Д.Д. Глебова¹

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва
тел: (916) 508-3423, эл. почта: drent@yandex.ru

В настоящее время халькогенидные стеклообразные полупроводники системы Ge-Sb-Te вызывают широкий интерес в связи с тем, что подобные материалы могут существенно (на несколько порядков) изменять свои оптические и электрофизические свойства под действием низкоэнергетических воздействий (например, импульсы тока или лазерного излучения). Такое поведение позволяет применять эти материалы в оптических дисках (DVD, Blu-Ray), а так же в устройствах электрической фазовой памяти, которые считаются одними из наиболее перспективных на роль памяти нового поколения и в настоящее время находятся на стадии разработки [1].

Одними из наиболее перспективных материалов для устройств электрической памяти являются три соединения, лежащие на линии квазибинарного разреза GeTe-Sb₂Te₃: Ge₂Sb₂Te₅, GeSb₂Te₄, GeSb₄Te₇ [2]. Однако, несмотря на высокий к ним интерес и то, что данные материалы известны уже несколько десятков лет, некоторые их аспекты остаются не до конца изученными. В частности, не до конца понятно, как будет изменяться кинетика кристаллизации в данных материалах при движении по линии квазибинарного разреза в одну или другую сторону. А так как именно кинетика кристаллизации определяет скорость работы ячейки памяти, то данные исследования крайне важны для оптимизации технологии фазовой памяти.

В связи с вышесказанным целью данной работы являлось исследование кинетики кристаллизации тонких пленок материалов фазовой памяти, лежащих на линии квазибинарного разреза GeTe-Sb₂Te₃.

Тонкие пленки были получены методом магнетронного нанесения стехиометрической поликристаллической мишени при комнатной температуре.

Состав пленок контролировался с помощью Оже-спектроскопии (PerkinElmer PHI-660).

Исследование структуры пленок с помощью рентгенофазового анализа (Rigaku Smart Lab) показало, что исходные пленки являются аморфными, а после отжига (200°C, 30 минут) тонкая пленка кристаллизуется.

Для исследования термических свойств и кинетики кристаллизации тонких пленок использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии (Shimadzu DSC-50). Для того, чтобы имелась возможность оценить кинетику процессов, измерения проводились при пяти-шести различных скоростях нагрева от 2 до 50 градусов в минуту. Температурный диапазон измерений - от комнатной до 620°C. В измерительной ячейке создавалась инертная атмосфера с помощью азота (скорость потока 20 мл/мин). Массы образцов составляли порядка 4-5 мг. Были использованы алюминиевые тигли, в том числе в качестве эталона использовался пустой тигель.

Исследования термических свойств тонких пленок показали, что в материалах наблюдается несколько тепловых эффектов. В температурном диапазоне от 140 до 190 °C наблюдается кристаллизация материала. В температурном диапазоне от 230 до 250 °C наблюдается фазовый переход из метастабильного кубического в стабильное гексагональное состояние. Также наблюдается плавление материалов при температурах более 600 °C. При повторных измерениях можно наблюдать

появление эндотермического эффекта в температурном диапазоне от 400 до 425°C. Данный тепловой эффект может быть связан с разделением фаз и плавлением эвтектического состава в системе Ge-Te.

Одной из основных задач при исследовании кинетики различных процессов является нахождение их энергии активации. Для этого можно применить метод Киссинджера [3], который основан на смещении максимума пика теплового эффекта в зависимости от скорости нагрева материала.

Расчеты, выполненные с помощью данного метода, показали, что наблюдается увеличение энергии активации при движении по линии квазибинарного разреза от 2,44 эВ для материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ до 4,56 для материала GeSb_4Te_7 .

Таким образом, в данной работе исследованы термические свойства и кинетика кристаллизации тонких пленок материалов, лежащих на линии квазибинарного разреза $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-5457.2021.4).

Литература

- [1] W. Zhang, R. Mazzarello, M. Wuttig, E. Ma *Nat. Rev. Mater* **4** 150 (2019)
- [2] A. Yakubov, A. Sherchenkov, A. Babich, P. Lazarenko, I. Sagunova, E. Kirilenko *J. Therm. Anal. Calorim* **142** 1019 (2020)
- [3] S. Vyazovkin *Molecules* **25** 1 (2020)

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ СУРЬМЫ И ТЕЛЛУРА В АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Е.И. Теруков^{1,2}, А.В. Марченко³, Ю.А. Петрушин³, П.П. Серегин³

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

²ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

³РГПУ им. А. И. Герцена, Россия, Санкт-Петербург

электронная почта: ppseregina@mail.ru

Современный этап исследований фазовой памяти на основе халькогенидных полупроводников связан с использованием инконгруэнтно плавящихся сплавов в системе Ge-Sb-Te, лежащих на линии квазибинарного разреза $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$, причем наибольший интерес вызывает состав $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Одна из задач по совершенствованию технологии фазовой памяти связана с исследованиями процесса кристаллизации аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Эффективным методом исследования структурных перестроений в твердых телах является мессбауэровская спектроскопия. Важным требованием к мессбауэровскому зонду, используемому для таких исследований, является априорная локализация его в конкретном узле кристаллической решетки или структурной сетки аморфного материала. Это требование может быть выполнено при исследовании локальной структуры кристаллических и аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{125}Te и ^{121}Sb поскольку очевидно, что зонды ^{125}Te и ^{121}Sb занимают узлы теллура и сурьмы.

Соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Sb_2Te_3 , и сплав $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ синтезировались из элементарных веществ в вакуумированных до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах при 1050°C . Рентгеноаморфные пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ были получены методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней аналогичного состава на постоянном токе в атмосфере азота на кремниевой подложке. Кристаллизация аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводилась при температурах 150°C (с образованием *fcc* фазы). Кристаллизация аморфных пленок $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ проводилась при 250°C .

Мессбауэровские спектры ^{121}Sb и ^{125}Te измерялись при 80К. с использованием источников $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$ и $\text{Zn}^{125\text{m}}\text{Te}$, соответственно. Изомерные сдвиги (IS) спектров ^{121}Sb и ^{125}Te приводятся относительно спектров поглотителей InSb и ZnTe , соответственно. Состав аморфных и кристаллических пленок, а также состав мишеней, контролировался методом рентенофлуоресцентного анализа.

Спектры ^{121}Sb кристаллической и аморфной пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, а также спектр поликристаллического соединения Sb_2Te_3 (рис. 1) представляют собой одиночные несколько уширенные линии (максимальное уширение наблюдается для аморфной пленки $G \sim 5.1$ мм/с), изомерные сдвиги которых (IS $\sim 5.1 - 5.4$ мм/с) типичны для спектров ^{121}Sb трехвалентных соединений сурьмы. Поскольку кристаллизация аморфной пленки не приводит к существенному изменению параметров спектров ^{121}Sb , а также учитывая, что эти параметры близки к параметрам спектра соединения Sb_2Te_3 , следует сделать вывод о близости локальной структуры атомов сурьмы во всех исследованных материалах.

Спектры ^{125}Te аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ представляют собой квадрупольные дублеты (рис.2) (квадрупольное расщепление $QS = 4.42(8)$ мм/с и $8.41(8)$ мм/с, соответственно), изомерные сдвиги которых (IS $\sim 0.35(6)$ мм/с) типичны для мессбауэровских спектров соединений двухвалентного теллура. Кристаллизация аморфной пленки $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ приводит к образованию двухфазной смеси элементарного теллура и теллурида германия, что отражается на структуре

спектра, который представляет собой суперпозицию двух компонент, которые относятся к указанным выше фазам (см. рис. 2). Спектр кристаллической пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ может быть описан единственным плохо разрешенным квадрупольным дублетом (см. рис. 2) с параметрами $IS = 0.30(6)$ мм/с, $QS = 4,30(8)$ мм/с и $G = 5,52(8)$ мм/с, отвечающими двухвалентному теллуру. В отличие от $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$, кристаллизация аморфной пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ не приводит к ее разделению на несколько фаз. При этом ближайшее окружение атомов теллура в аморфной и кристаллических пленках остается неизменным.

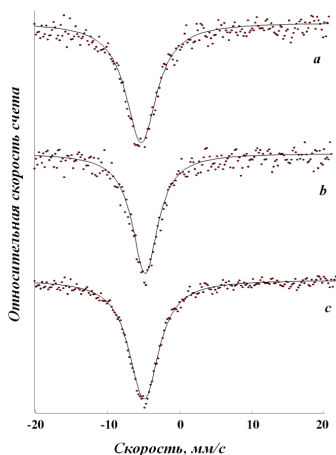


Рис. 1.

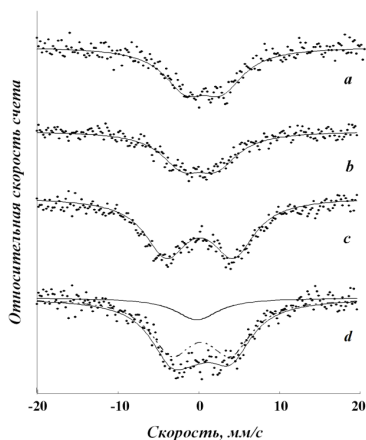


Рис. 2.

Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{121}Sb аморфной (a) и поликристаллической (b) пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и соединения Sb_2Te_3 (c).

Рис. 2. Мессбауэровские спектры ^{125}Te пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (a, b) и $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ (c, d) аморфных (a, c) и поликристаллических (b, d). Показано разложение спектра (d) на одиночную линию (отвечающую фазе GeTe) и квадрупольный дублет (отвечающий фазе теллура).

Таким образом, в процессе аморфизации $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ окружение атомов сурьмы и теллура не меняется. Этот вывод находится в согласии с результатами исследований пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом XANES [1].

Литература

[1] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. Nature Mater. **3**. 703 (2004).

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GST, ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ СИНХРОТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

Г.А. Вальковский¹, Н.А. Григорьева¹, П.И. Лазаренко², С.А. Козюхин^{3,4}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

⁴Томский государственный университет, Томск

эл. почта: Valkovsky_Gleb@mail.ru

В современных устройствах энергонезависимой фазовой памяти (оптические диски форматов DVD-RW и Blu-Ray, электрическая память формата PCRAM) в качестве материала активной области применяются халькогенидные полупроводники системы Ge-Sb-Te (GST) [1]. Одна из основных задач по совершенствованию технологии фазовой памяти связана с исследованием процесса кристаллизации аморфной фазы. Это определяется тем обстоятельством, что операция стирания информации, связанная с фазовым переходом «аморфная – кристаллическая фаза», является наиболее медленной и определяет быстродействие всего устройства в целом. Соответственно, улучшение быстродействия устройств фазовой памяти напрямую связано со знанием процессов кристаллизации аморфной фазы, что в свою очередь требует фундаментальных знаний о механизмах кристаллизации и способах управления ими.

Механизмы кристаллизации в GST пленке зависят от покрывающего слоя, поскольку возможно окисление приповерхностной области пленки, что приводит к перераспределению химических элементов [2]. В GST в первую очередь окисляются атомы германия, что может привести не только к появлению дополнительной фазы оксида германия в приповерхностной области пленки [3], но и к появлению фазы измененного состава, относящейся к другим соединениям квазибинарного разреза GeTe-Sb₂Te₃ в основной части пленки [4, 5]. С другой стороны, требуются знания о структурных аспектах этого явления, поскольку сложно понять природу фазового перехода без знания структурных трансформаций. В данной работе мы исследовали тонкие пленки состава Ge₂Sb₂Te₅ (GST-225) методом in-situ синхротронной дифракции в широком интервале температур.

Пленки GST-225 были получены магнетронным распылением на Si-подложки при комнатной температуре. Покрывающий слой не наносился. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии толщина пленок составляла около 130 нм. По данным электронной дифракции пленки после нанесения были в аморфном состоянии, что подтверждалось данными рентгенофазового анализа и измерениями электропроводности при комнатной температуре. Результаты исследования состава с помощью энергодисперсионного анализа показали, что распределение элементов по пленке однородно, а состав пленок после осаждения близок к GST-225.

Эксперимент по порошковой рентгеновской дифракции проводился на синхротронной линии BM01A (SNBL, ESRF) [6]. Образец размером 2x2 мм² приклеивался к кварцевому капилляру со стороны подложки. Длина волны синхротронного излучения составляла 0.77495 Å, расстояние образец-детектор – 339 мм. Измерения проводились на воздухе. Данные регистрировались детектором Pilatus 2M, калибровка геометрических параметров дифрактометра проводилась по LaB₆ стандарту (NIST № 660A). Время измерения одной дифракционной картины

составляло 20 секунд. Температура образца во время измерений изменялась линейно от 100 °С до 650 °С со скоростью 3 градуса в минуту, что соответствовало 1 градусу на одну измеренную дифракционную картину. Обработка дифракционных данных проводилась в программном пакете FullProf.

В результате, с помощью метода in-situ синхротронной дифракции были измерены дифракционные картины пленки халькогенидного полупроводникового соединения в аморфном и кристаллическом состояниях. Установлено, что аморфная пленка GST-225, полученная методом магнетронного распыления, кристаллизуется в кубическую фазу. При этом максимумы, принадлежащие этой фазе, можно описать двумя составами – GST-225 и GST-124 с близкими параметрами гранецентрированной кубической решетки ($a_0 = 6.037 \text{ \AA}$ для GST-225, $a_0 = 6.043 \text{ \AA}$ для GST-124). Дальнейший анализ показал, что кубическая фаза очень медленно превращается в гексагональную GST-124, введение при этом гексагональной фазы GST-225 не позволяет описать дифрактограмму в области небольших углов. При больших температурах происходят фазовые переходы, сопровождающиеся атомными перестроениями и существенными микродеформациями. Система становится многофазной, при этом наибольший вклад вносит GST-124. Преобладание фазы GST-124 означает нарушение стехиометрии и может являться следствием значительного влияния процесса окисления. Однако, модель, описывающая дифрактограммы при повышенных температурах, становится сложной. Требуется верификация дополнительными методами, в частности методом просвечивающей электронной микроскопии, что и планируется сделать в ближайшее время.

Литература

- [1] M. Wuttig, H. Bhaskaran, T. Taubner *Nature Photonics* **11** 465 (2017)
- [2] P. Noe, C. Sabbione, N. Bernier et al *Acta Materialia* **110** 142 (2016)
- [3] S. Tripathi, P. Kotula, M.K. Singh et al *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9** 054007 (2020)
- [4] Y. Kim, S.A. Park, J.H. Baeck et al *Journal of Vacuum Science & Technology A* **24** 929 (2006)
- [5] L. Zheng, Y.F. Hu, X.M. Yang *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* **238** 71 (2018)
- [6] V. Dyadkin, Ph. Pattison, V. Dmitriev, D. Chernyshov *J. Synchrotron Rad.* **23** 3 (2016)

МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ Cu_2SnS_3

А.В. Буданов¹, Ю.Н. Власов¹, Г.И. Котов¹, Ю.В. Сыноров¹, Е.В. Руднев²

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

² Воронежский государственный университет, Воронеж

тел: (903)851-1095, эл. почта: you@mail@mail.ru

Существенный прогресс в последние годы в технологии тонкоплёночных солнечных элементов достигнут благодаря использованию перовскитов типа $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ в качестве светопоглощающих слоёв. КПД в 25,2% был получен в тандемной солнечной батарее перовскит/кремний [1]. Однако себестоимость таких фотоэлектротрансформаторов слишком высока из-за использования редкоземельного элемента индия. Кроме того, наблюдается существенное снижение КПД уже после нескольких часов использования перовскитных плёнок [2]. Структуры с использованием кестеритов типа $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ дешевле, но максимального КПД в 12,6% удаётся достичь на основе токсичного и слабопроизводимого технологического процесса жидкофазной эпитаксии $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ на основе гидразина [3]. Плёнки р-типа электропроводности Cu_2SnS_3 (CTS) рассматриваются в качестве альтернативы описанным выше слоям. В соответствии с пределом Шокли-Квайсера для однопереходного солнечного элемента на основе CTS с шириной запрещённой зоны 0,95 эВ теоретическая оценка КПД даёт значение в 30% [4], что значительно больше достигнутого в экспериментах значения 5,1% [5]. Поэтому представляет интерес изучение условий синтеза слоёв CTS, пригодных для использования в солнечных элементах.

В данной работе сформированы плёнки CTS отжигом в парах серы нанесённых термическим напылением на стеклянные подложки металлических слоёв Cu-Sn. Методами рентгено-спектрального микроанализа, рентгено-фазового анализа и оптической спектроскопии пропускания исследовано влияние состава металлического прекурсора на фазовый состав сформированной плёнки сульфида. Выявлены оптимальные температурные режимы обработки для получения однородных по фазовому составу плёнок. Показано влияние условий синтеза на морфологию поверхности. В экспериментах варьировалась температура подложки T_n и время обработки от 20 до 120 минут в зависимости от толщины слоя металла, давление паров серы задавалось температурой области источника серы.

На дифрактограммах плёнок сульфидов (рисунок 1), полученных для широкого диапазона составов исходной металлической плёнки с отношением Cu:Sn в атомных долях от 1,0 до 2,2 при $T_n > 370$ °C всегда наблюдаются три наиболее интенсивных дифракционных пика, отвечающих отражениям от плоскостей (111), (220) и (311) кубической кристаллической решётки фазы Cu_2SnS_3 группы симметрии F-43m (PDF 01-089-2877). Сходная картина наблюдается при дифракции электронов: три наиболее интенсивных дифракционных кольца от поликристаллической плёнки CTS соответствует трём наиболее интенсивным пикам дифракции рентгеновского излучения (вставка на рисунке 1).

Сформировать наиболее однородную по фазовому составу плёнку CTS удаётся из металлического слоя с отношением элементов Cu:Sn от 1,8 до 1,9 при температуре подложки $T_n \geq 420$ °C. При T_n ниже 420 °C на дифрактограммах наблюдаются пики от бинарных фаз Cu_2S , CuS и SnS_2 (неиндексированные пики на рисунке 1). Для состава металлического прекурсора Cu:Sn = 2 происходит образование фаз Cu_2S и CuS (рисунок 1, линия 1). В случае обеднения медью от стехиометрического состава CTS и при пониженной температуре отжига образуется фаза SnS_2 (рисунок 1, линия 2). При увеличении температуры отжига ($T_n > 420$ °C) пики от дисульфида олова на дифрактограммах отсутствуют (рисунок 1, линия 3).

При повышении температуры подложки T_n в процессе сульфуризации от 390 °C (рисунок 2, а) до 450 °C (рисунок 2, б) происходит укрупнение кристаллитов тройного сульфида. По данным атомно-силовой микроскопии средний размер шероховатости поверхности плёнок меняется от 150 нм ($T_n = 390$ °C) до 700 нм ($T_n = 450$ °C).

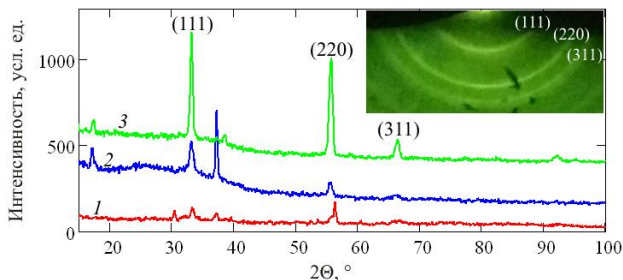


Рис. 1. Дифрактограммы плёнок CTS. Линия 1 – состав навески для напыления металла в атомных долях $Cu:Sn = 2$; линии 2 и 3 – состав навески $Cu:Sn = 1,9$. Температура отжига в парах серы $T_n = 400$ °C (линия 1), $T_n = 390$ °C (линия 2), $T_n = 450$ °C (линия 3). На вставке приведена электронограмма плёнки CTS.

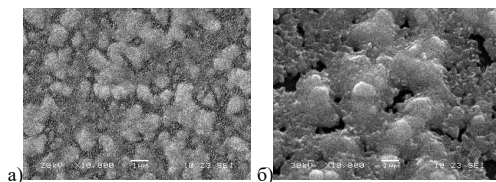


Рис. 2. Морфология поверхности плёнок CTS, полученная растровой электронной микроскопией. Состав исходного слоя металла $Cu:Sn = 1,9$.

Удельное сопротивление фазово-однородных (по данным рентгеновской дифракции) плёнок CTS измерялось методом Холла и находится в диапазоне от 10 до 10^4 Ом/л. Все плёнки имеют p-тип проводимости. Концентрация дырок меняется в диапазоне от 10^{18} до 10^{20} см⁻³. Подвижность носителей заряда принимает значения от 3 до 30 см²·В⁻¹·с⁻¹.

Литература

- [1] F. Sahli et al. *Nat. Mater.* **17** 820 (2018)
- [2] M.I. Asghar et al. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **77** 131 (2017)
- [3] W. Wang et al. *Adv. Energy Mater.* **4** 1301465 (2014)
- [4] A.C. Lokhande et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **153** 84 (2016)
- [5] J. Chantana et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **206** 110261 (2020)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-00971 - мол_а.

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xPb_{1-x}S$

И.В. Ваганова^{1,2}, Л.Н. Маскаева^{1,2}, О.А. Липина³, В.И. Воронин³, В.Ф. Марков^{1,2}

¹ УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург

² Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

³ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

⁴ Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург

тел: (8) 9043844508, эл. почта: irina.vaganova@inbox.ru

Как известно, важной характеристикой для полупроводниковых соединений является ширина запрещенной зоны, поэтому представляло интерес оценить ее для синтезированных химическим осаждением пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$. На рис.1 а представлены спектры поглощения пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, на которых наблюдается резкий рост поглощения в высокоэнергетической части измеренного спектрального диапазона, связанный с краем фундаментального поглощения, и набор слабых полос поглощения при энергиях ниже края поглощения, обусловленных примесным поглощением.

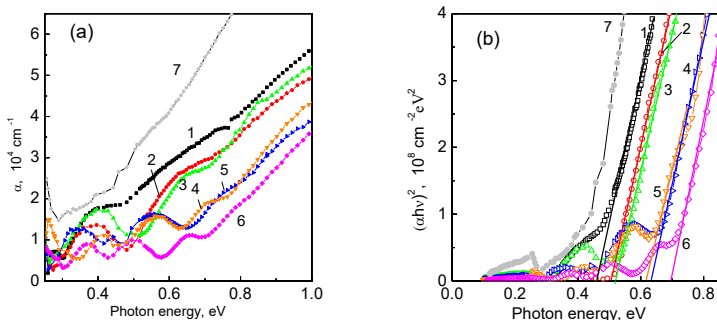


Рис. 1. Спектры поглощения пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, осажденных на кварце из реакционной смеси при варьировании концентрации соли кадмия, моль/л: 0 (1), 0,01 (2), 0,02 (3), 0,04 (4), 0,06 (5), 0,08 (6), 0,1 (7) в координатах $\alpha - hv$ (a) и $(\alpha hv)^2 - hv$ (b).

Для определения ширины запрещенной зоны измеренные спектры поглощения были построены в координатах $(\alpha hv)^2 - hv$ (рис.1 b), соответствующие прямым межзонным переходам. Точка экстраполяции линейного участка на ось абсцисс соответствует ширине запрещенной зоны E_g , точность оценки которой составляет 0,01 эВ. Значения ширины запрещенной зоны, полученные из анализа спектров поглощения, равны 0,46 эВ для пленки PbS и 0,51, 0,53, 0,62, 0,64 и 0,70 эВ для твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, синтезированных из реакционных ванн, содержащих 0,01, 0,02, 0,04, 0,06 и 0,08 моль/л соли кадмия соответственно.

Для пленки, синтезированной из реакционной смеси, содержащей наибольшую концентрацию ацетата кадмия (0,1 моль/л), спектр поглощения в ближнем ИК-диапазоне, построенный в координатах $(\alpha hv)^2 - hv$, не позволяет определить ширину запрещенной зоны, хотя образует линейную область. Причина в том, что оценка E_g по экстраполяционной оценке немного меньше 0,4 эВ (ширина запрещенной зоны чистого монокристалла PbS). Мы полагаем, что этот низкоэнергетический сдвиг спектра может быть вызван наличием аморфной фазы в пленке. В этом случае край поглощения может иметь экспоненциальное размытие

или размытие по Урбаху. Кроме того, стоит отметить, что состав этой пленки более сложный. Для определения E_g фаз, образующих обсуждаемую пленку, были проведены дополнительные исследования методом спектроскопии диффузного отражения в диапазоне энергий 0,5–5,6 эВ.

Как видно из рис. 2 а, на котором приведен спектр диффузного отражения пленки $Cd_xPb_{1-x}S$, синтезированной из раствора, содержащего 0,1 моль/л соли кадмия, и спектр кварцевой подложки, прозрачной в широком диапазоне длин волн, не влияя на поглощение света пленкой при длине волны 360–2600 нм (0,5–3,4 эВ). В спектре пленки присутствуют две спектральные области: 460–580 нм и 1550–1950 нм, характеризующиеся явным уменьшением диффузного отражения.

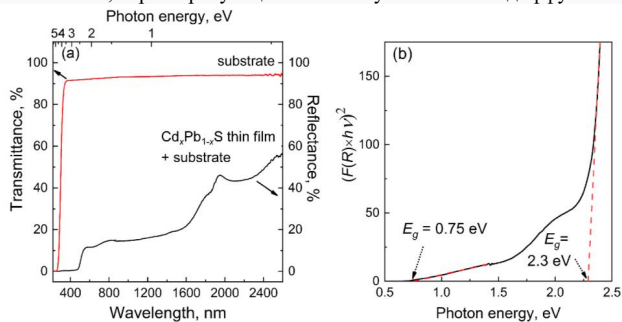


Рис. 2. Спектры диффузного отражения тонкой пленки $CdPbS$, полученной из реактора, содержащего 0,1 моль/л соли кадмия, и прозрачности кварцевой подложки (а).

Определение энергии запрещенной зоны для фаз в составе пленки

Наличие интерференционных полос на спектре свидетельствует о гладкой морфологии поверхности исследуемой пленки. Обнаруженное резкое снижение в видимой области спектров пропускания связано с гексагональным CdS , тогда как в диапазоне 1550–1950 нм определяется как электронными переходами, так и интерференцией из-за отражений в фазе $Cd_xPb_{1-x}S$. Нами предполагался прямой разрешенный тип межзонных переходов для фаз, входящих в пленку, и строилась зависимость $[F(R_\infty) \times hv]^2$ от hv . Энергии оптической запрещенной зоны определяли из полученной кривой путем аппроксимации двух прямых участков и экстраполяции полученных линий к $[F(R_\infty) \times hv]^2 = 0$ (рис. 2б). Расчетные значения энергии запрещенной зоны составляют 0,75 эВ и 2,3 эВ. Более низкое значение E_g , на наш взгляд, соответствует твердому раствору $Cd_xPb_{1-x}S$, а $E_g = 2.3$ эВ - гексагональному CdS . Это значение немного меньше значения ширины запрещенной зоны, приведенного для гексагонального сульфида кадмия в литературе [1], из-за возможной нестехиометрии и его аморфного состояния.

Таким образом, оптическими исследованиями установлено, что 0,08 моль/л соли кадмия в реакционной ванне - пороговая концентрация, обеспечивающая формирование однофазной пленки - твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$.

Литература

[1] A. E. Rakhshani. J. Phys.: Condens. Matter **12** 4391 (2000)

EFFECTS OF ROUGH POLISHING ON CRYSTALLINITY OF $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

A.M. Brovko

Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel

mel: + 7 911 902 06 06, эл. почта: ambrovko@mail.ru

This work focuses on the effects of rough polishing of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT) with 5 μm alumina powder. It is shown that such polishing introduces in-depth defects that can strongly affect the static characteristics (current-voltage curves) of the CZT device along with its crystallinity. The penetration of the defects was determined to be 20-25 μm by series of sequent layer removing and XRD analyses. The obtained results are explained by limited CZT/In contact recombination velocity and increased generation-recombination velocity of the defected (polycrystalline) layer.

Cadmium zinc telluride (CZT) is a popular material for room temperature X- and gamma-ray detection and imaging, due to its unique combination of properties, including: high absorption efficiency, wide and tunable bandgap, and reasonable mobility-lifetime products of charge carriers [1,2]. Polishing is a most common surface treatment applied to CZT crystals, aiming to remove surface damage caused during previous dicing and lapping stages. Usually, polishing is a multi-step process, including the usage of rough powders (5 and 3 μm) and more fine powders (1; 0,3; 0,05 μm). Each phase of polishing improves wafer's planarity and reduces surface roughness [3].

In this study, the high-resistivity vertical Bridgman grown CZT crystals were used. All samples had 5% at. concentration of zinc ($\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$) and the dimensions of $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$. A sequence of polishing steps (see Tab. 1) was applied to the CZT crystals, in order to assess the effect of the rough polishing on the crystallographic and electric properties.

Table 1
Summary of polishing steps, front and back surfaces.

Step	Polishing time	Thickness removed	Powder particle
Step 1 ^a	5 min	Initial state	5 μm
Step 2 ^b	3 min	6 μm	0,3 μm
Step 3 ^b	3 min	6 μm (12 μm total)	0,3 μm
Step 4 ^b	5 min	10 μm (22 μm total)	0,3 μm
Step 5 ^c	11 min	22 μm (from back)	0,3 μm

^aApplied to top and bottom surfaces.

^bApplied to top surface only.

^cApplied to bottom surface only.

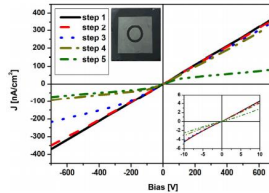


Fig. 1 J-V curves of CZT device after polishing steps 1 to 5 as listed in Table 1. Curves 1-4 refer to consecutive polishing steps of the top surface with invariant, rough back surface. Curve 5 was measured after the removal of 20 μm from the **bottom** interface and top contact of step 4. Bottom inset zooms at the low bias range (-10 V to 10 V)

Previously, it was found, that fine polishing (with 0.3 and 0.05 μm powders) of CZT crystals leads to sub-linear shape of I-V curves, due to Cd-rich surface after mechanical polishing and the limited contact generation-recombination velocity [3]. But after step 1, the curve looks linear with Cd-rich surface at the same time. Only consequent fine-polishing (steps 2-4) with the removal of some surface layer, brings J-V curve to the predicted shape (sub-linear) (Fig. 1). The explanation to the linear J-V curve at initial state is the presence of the “defected” layer in the sub-surface, that has an increased generation-recombination. Thus, the limitation of the generation-recombination at the contact is exceeded.

X-ray diffraction (XRD) was employed to measure the rocking curve of 022 Bragg reflection for CTZ crystal. The resulting X-ray diffraction is shown in Fig. 2 (a) and (b).

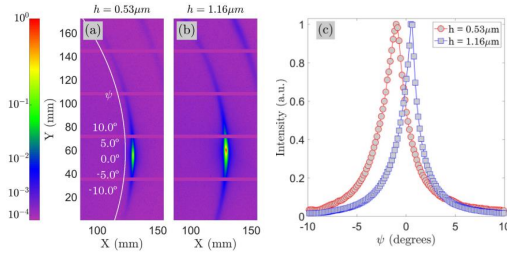


Fig. 2 Measured rocking curves at different penetration depth after polishing of CZT with $5\ \mu\text{m}$ alumina powder for 5 min (Step 1): (a) at $0.53\ \mu\text{m}$ depth, (b) at $1.16\ \mu\text{m}$ depth, (c) built intensity of the Bragg peak profiles at these depths

One can see the co-existence of single-crystalline (“undamaged”) and poly-crystalline (“damaged”) volumes of the material. First appears a sharp Bragg peaks, while the “damaged” parts are seen as the associated Debye-Scherer ring. The Bragg peak was measured in two geometries (with average penetrating depth of $h = 0.53\ \mu\text{m}$ and $h = 1.16\ \mu\text{m}$) in order to indicate that the “undamaged” parts appear stronger for higher h . The measurement was repeated after the top surface of the crystal was consequently polished with $0.3\ \mu\text{m}$ alumina powder, as described in the Table 1. Fig. 3 shows the evolution of the Bragg-peak profile with increasing fine-polishing time for $h = 0.53\ \mu\text{m}$.

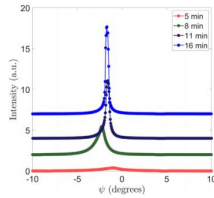


Fig. 3 Diffraction intensities along the powder ring, measured after step 1 ($5\ \mu\text{m}$ powder for 5 min, initial state), step 2 ($0.3\ \mu\text{m}$ powder, $6\ \mu\text{m}$ removed), step 3 ($0.3\ \mu\text{m}$ powder, $6\ \mu\text{m}$ removed), and step 4 ($0.3\ \mu\text{m}$ powder, $10\ \mu\text{m}$ removed)

The profiles become sharper as the polishing time increases and more of the “damaged” material is being removed. After stripping off $22\ \mu\text{m}$ layer, the sample demonstrates good quality, and could be considered as “single crystal”.

Defected layer caused by the rough polishing with $5\ \mu\text{m}$ alumina powder penetrates the sub-surface layer on $20\text{--}25\ \mu\text{m}$ and dramatically deteriorates the crystallinity. Moreover, that damaged layer act as an additional centre of generation-recombination, that, in turn, causes the increase of the current through the device (shift from sub-linear I-V curves to more linear).

References

- [1] T.E. Schlesinger, J.E. Toney, H. Yoon, E.Y. Lee, B.A. Brunett, L. Franks, R.B. James, “Cadmium zinc telluride and its use a nuclear radiation detector material”, Mater. Sci. Eng. R-Reports. 32 (2001) 103-189.
- [2] S. Del Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A.M. Mancini, A. Zappettini, P. Ubertini, “Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications”, Sensors. 9 (2009) 3491-3526.
- [3] A. Brovko, A. Adelberg, A. Ruzin, “Effects of surface treatment on static characteristics of $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x/\text{In}$ and $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{In}$ devices”, Bucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 957 (2020) 163387.

ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Ю.В. Воробьев¹, А.О. Якубов², А.В. Ермачихин¹, Е.П. Трусов¹, П.И. Лазаренко²,
С.А. Козюхин³

¹Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина,
Рязань

²НИУ «Московский институт электронной техники», Зеленоград

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

эл. почта: vorobjov.y.v@rsreu.ru

Механизм записи информации в устройствах фазовой памяти основан на обратимом фазовом переходе между аморфным и кристаллическим состоянием активного материала. Разница в свойствах фаз достигает нескольких порядков величины. Эту особенность производители подобных устройств используют для формирования промежуточных состояний ячеек памяти за счет контроля соотношения объемов аморфной и кристаллической фаз активного материала. Таким образом, в технологии фазовой памяти реализуется многоуровневая запись информации. Однако с повышением количества информации в ячейке памяти отдельные уровни ее сопротивления приближаются друг к другу в геометрической прогрессии. В связи с этим на передний план выходит проблема надежного различения соседних уровней сопротивления.

Существенной проблемой при создании многоуровневых устройств фазовой памяти является нестабильность свойств используемых некристаллических материалов. В частности, наиболее часто применяемому в таких устройствах материалу $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ свойственен постепенный рост величины удельного сопротивления со временем. В литературе данное явление называют дрейфом сопротивления (*resistance drift*). Обозначенная проблема дрейфа величины сопротивления аморфной фазы является существенным сдерживающим фактором для повышения количества информации, хранимой в одной ячейке памяти и, следовательно, повышения плотности записи и объема хранимой информации.

Настоящая работа направлена на изучение того, как меняются электрофизические параметры $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при выдержке в условиях повышенной температуры. Кроме того, мы исследуем влияние отжига на температурную зависимость сопротивления в широком температурном диапазоне (от -100°C до $+100^\circ\text{C}$). Результаты демонстрируют, что исследуемому материалу свойственно повышение величины энергии активации электропроводности с ростом температуры. Циклические измерения показывают, что эти изменения являются обратимыми. Длительная выдержка материала при повышенной температуре приводит к необратимому повышению энергии активации во всем исследуемом температурном диапазоне. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, напротив, изменений при этом практически не претерпевает.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (19-73-00150) с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования РГРТУ, ЦКП «Диагностика и модификация микроструктур и нанообъектов» и ЦКП «Микросистемная техника и электронная компонентная база» НИУ МИЭТ.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПЛЁНОК СЕЛЕНА НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.В. Александрович¹, А.Н. Александрович¹, С.Г. Быстров², Г.М. Михеев¹

¹Институт механики, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск

²Физико-технический институт, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск

тел: (3412)203-466, факс: (3412) 507-959, эл. почта: evalex@udman.ru

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции в наших исследованиях [1] было установлено, что модификация плёнок стеклообразного селена (a-Se) сфокусированным маломощным излучением He-Ne лазера приводит к зарождению в их аморфной матрице нанокристаллитов t-Se, alpha-Se или beta-Se, способствующему дальнейшей структурной и фазовой стабильности плёнок a-Se при комнатной температуре. Кроме того, исследование спектров комбинационного рассеяния света (КРС) позволило выяснить, что в зависимости от плотности мощности (P_S) используемого лазерного излучения и времени его воздействия (Δt) в плёнках a-Se можно получать наноструктуры с различными кристаллическими решётками, в том числе и метастабильными [1].

Исследования плёнок a-Se, модифицированных в различных режимах, показали, что наиболее значительные различия в них фазовых трансформаций наблюдаются при модификации с $P_S = 80 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ в течение времени $\Delta t = 1 \text{ с}$ (группа образцов 1) и с $P_S = 5300 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ в течение времени $\Delta t = 60 \text{ с}$ (группа образцов 2).

Целью работы является изучение влияния фазовых изменений в плёнках a-Se и морфологии их поверхности после модификации сфокусированным излучением на длине волны 632.8 нм на их оптические характеристики.

Оптические спектры отражения и пропускания контрольных образцов № 1 и № 2, являющихся типичными представителями групп 1 и 2 соответственно, получены на спектрофотометре СФ-56 в волновом диапазоне 380–1100 нм. Оптические параметры плёнок рассчитывались методом Сванпула [2]. Морфология поверхности образцов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе SOLVER P47 PRO при комнатной температуре в контактном режиме после модификации плёнок a-Se и стабилизации их фазового состояния и структурных и оптических свойств.

Установлено, что после лазерной модификации образца № 1 на его поверхности появляются цепи хребтов субмикронной ширины (рис. 1, b), согласно данным [1], содержащих нанокристаллиты моноклинной фазы beta-Se. В данном модифицированном образце увеличиваются коэффициент отражения R , показатель преломления n и оптическая плотность D (рис. 1, a), и уменьшаются его геометрическая толщина h и оптическая щель E_g . После лазерной модификации образца № 2 на его поверхности появляются микронные конгломераты, состоящие из более мелких кристаллических пирамидальных структур высотой, достигающей 40 нм, и субмикронных аморфных частиц и впадин глубиной до 20 нм (рис. 1, d). При этом его R , n и E_g уменьшаются, а h и D (рис. 1, c) увеличиваются. Установлено, что средние значения параметров шероховатости R_a и R_z с учётом среднеквадратических отклонений для образца № 1 составляют 18 ± 2 и 103 ± 10 нм и для образца № 2 – 12 ± 2 и 65 ± 11 нм.

a)

b)

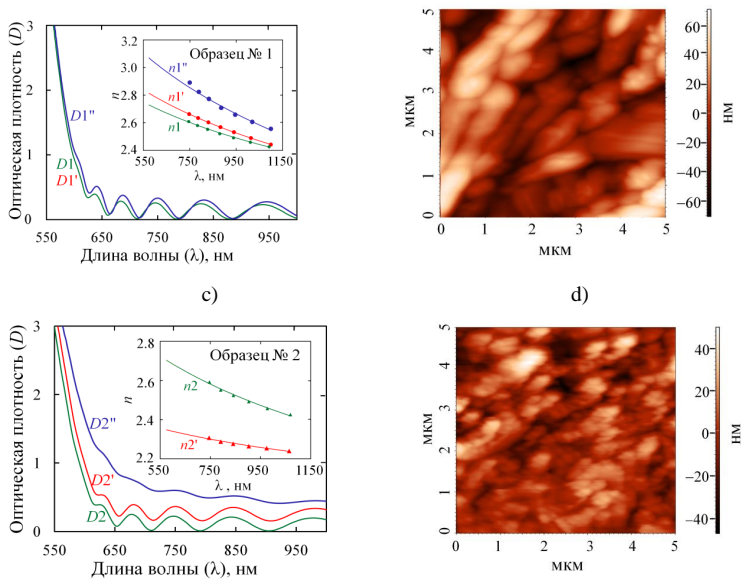


Рис. 1. Оптические плотности D свеженапылённых образцов а-Se (а, кривая $D1$ и с, кривая $D2$) и лазерно-модифицированных образцов № 1 (а, кривые $D1'$, $D1''$) и № 2 (с, кривые $D2'$, $D2''$) через три и шесть месяцев соответственно. На вставках приведены зависимости показателей преломления n от длины волны λ свеженапылённых плёнок Se $n(\lambda)$: образца № 1 (а, кривая $n1$) и образца № 2 (с, кривая $n2$). Данные зависимости плёнок Se после их модификации: образца № 1 через три и шесть месяцев соответственно (а, кривые $n1'$, $n1''$) и образца № 2 через три месяца (с, кривая $n2'$). АСМ-изображения фрагментов поверхности 5×5 мкм образца № 1 (b) и образца № 2 (d) через шесть месяцев после их модификации.

Предполагается, что при модификации сфокусированным излучением данного лазера в зависимости от P_s происходит увеличение температуры локальной области поверхности плёнок до температуры ниже или выше температуры размягчения T_g а-Se за счёт поглощения световой энергии многочисленными дефектами в хвостах локализованных состояний а-Se [3].

Увеличение R и уменьшение h образца № 1 интерпретируется уплотнением плёнки и формированием на его поверхности протяжённых хребтов субмикронной ширины, а увеличение n и D и уменьшение E_g – появлением в нём нанокристаллитов [1]. Увеличение h и D и уменьшение E_g образца № 2 объясняется увеличением количества кристаллитов [1], рост которых происходит по механизму Странского-Крастанова, а уменьшение его n и R – увеличением числа кристаллитов, участвующих в рассеянии Релея.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (номер госрегистрации АААА-А19-119021890083-0).

Литература

- [1] E.V. Aleksandrovich, K.G. Mikhcheev, G.M. Mikhcheev *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **229** 197 (2020)
- [2] R. Swanepoel *Phys. E: Sci. Instrum.* **16** 1214 (1983)
- [3] V.S. Minaev, S.P. Timoshenkov, V.P. Vassiliev et al. *J. of Optoelectron. and Adv. Mater.* **18** 10 (2016)

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТОНКОЙ ПЛЁНКИ МАТЕРИАЛА ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЕДИНИЧНОГО ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

Т.С. Кункель^{1,2}, Ю.В. Воробьев⁵, М.П. Смаев⁴, П.И. Лазаренко³, С.А. Козюхин²,
А.В. Анкудинов⁶

¹ НИУ «Московский физико-технический институт», Долгопрудный

² Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва

³ НИУ «Московский институт электронной техники», Зеленоград

⁴ Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва

⁵ Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

⁶ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

тел: (977) 810-9395, эл. почта: kunkel.is@phystech.edu

Использование материалов фазовой памяти типа $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) в интегральной фотонике открывает перспективы создания энергонезависимой оптической памяти. Более того, данный тип памяти позволит реализовать многоуровневое хранение информации, обеспечивающее высокую плотность записи данных и скорость вычислений [1].

Процесс записи информации в таких материалах осуществляется путем кристаллизации, а процесс стирания - аморфизации. Скорость работы оптической памяти ограничена скоростью перехода между двумя фазами. Облучение сериями ультракоротких (фемто- и пикосекундными) лазерных импульсов обеспечивает кратчайшее время инициации фазового превращения, на данный момент времени [2]. Особый интерес вызывает действие единичного ультра-короткого импульса, поскольку оно позволит реализовать максимальную скорость переключения между фазами.

В данной работе мы демонстрируем кристаллизацию тонкой аморфной плёнки под действием единичного импульса длительностью 185 фс, а также теоретический анализ процессов, лежащих в основе фазового превращения. В работе использовалась тонкая плёнка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 230 нм, сформированная на диэлектрической и проводящей подложках методом магнетронного распыления мишени. Облучение осуществлялось Yb:KGW лазером ($\lambda = 1030$ нм) с диаметром поперечного пучка 65 мкм. Энергия единичных импульсов варьировалась от 200 до 1200 нДж.

Воздействие единичного ультра-короткого импульса приводит к, фактически, мгновенному расплавлению материала в месте облучения. В данной работе мы рассматриваем процесс кристаллизации GST225 в ходе остывания расплава, ход которого отличается от твердотельной кристаллизации. Было проведено моделирование локального нагрева коротким лазерным импульсом и последующего распространения тепла в объёме плёнки. С использованием стандартной теории кристаллизации были определены зависимости времени инкубации стабильных зародышей, скорости зародышеобразования и роста кристаллической фракции от температуры материала.

Процесс кристаллизации является инерционным, т.е. для инициации фазового превращения необходимо поддержание материала при температуре кристаллизации в течение определённого времени. Поэтому от скорости охлаждения зависит, в каком фазовом состоянии окажется материал после остывания до комнатных температур: скорость остывания определяет результирующую долю кристаллической фракции или её отсутствие (в этом случае материал застывает в виде стекла).

Оптические изображения модифицированных областей (спотов) представляют собой яркий центр и окаймляющее его бледное кольцо, оптический контраст которого примерно на 5% выше, чем у не модифицированной аморфной области (рис. 1, верхняя строка). На основе результатов температурной симуляции и теоретических расчётов кинетики кристаллизации был сделан вывод о том, что как яркие, так и бледные области представляют собой частично закристаллизованные участки исходной аморфной плёнки, отличающиеся долей кристаллической фракции. Для бледных спотов доля кристаллической фракции составляет 0.01-0.03, чему соответствует скорость охлаждения около 30 К/нс. Доля кристаллической фракции ярких спотов составляет от 0.03 и не превышает 0.6, а скорость остывания, требующаяся для их формирования не должна превышать 5 К/нс.

Также результаты теоретического анализа позволили смоделировать распределение доли кристаллической фракции по глубине плёнки (рис. 1, нижняя строка). Распределение оптического контраста от структур, полученных путём расчётов, хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. вставку на рис. 1, нижняя строка).

Для достижения 100% кристаллизации необходимо достичь скорости остывания 2.6 К/нс, что требует снижения отвода тепла от плёнки. Для этого, например, можно использовать в качестве подложки материал с более низким коэффициентом теплопроводности, а также увеличить толщину аморфной плёнки.

Работа поддержана грантом РФФИ (20-03-00379).

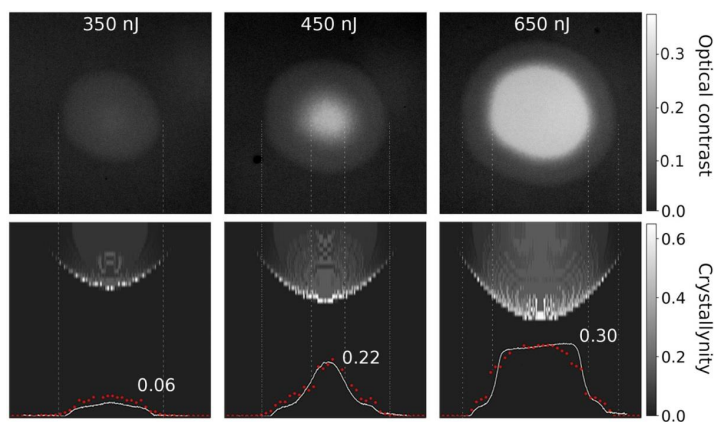


Рис. 1. Оптические изображения модифицированных областей (верхний ряд) и распределения кристаллической фракции в объеме пленки (нижний ряд) по результатам моделирования. Размер оптического изображения 60х60 мкм. На вставках показаны профили оптического контраста соответствующих спотов: белая сплошная линия - экспериментальные данные, красные точки - результаты расчетов; над профилями указаны максимальные значения оптического контраста.

[1] C. Ríos et al. *Science Advances*. **5** 2 p. 1–10 (2019)

[2] X. Sun et al. *Scientific Reports* **6** p. 28246 (2016)

Секция D.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PVS И PCBM

А.Е. Александров¹, А.Р. Тамеев¹

¹Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина.

e-mail: alexeyalex93@mail.com

Органические π -сопряженные молекулы (ОМ) и квантовые точки (КТ) неорганических полупроводников являются основой для создания фото- и электролюминесцентных, переносящих заряд и светопоглощающих материалов.

Такие материалы и их композиты могут применяться в различных устройствах органической электроники и фотоэлектрических устройств. Сегодня органическая электроника является быстро развивающейся отраслью современного материаловедения. Основными задачами этой области исследований являются повышение стабильности и продолжительности жизни устройств, повышение их эффективности, а также снижение стоимости промышленного производства. Одним из способов решения этих проблем является создание новых полупроводниковых материалов на основе органических гетеро (карбо)циклических соединений. 1,2.

В докладе рассматриваются гибридные композиты, содержащие новые органические полупроводники на основе π -сопряженных тиено [3,2-b] индолов и обычных КТ (CdSe, PbS). В работе описывается определение энергетических уровней пограничных молекулярных орбиталей (CVA, UPS, оптическая спектроскопия), степени кристалличности тонких пленок (XRD) и измерения подвижности носителей заряда (CELIV). Обсуждается корреляция между структурой материалов и оптическими и электрическими свойствами пленок, включая влияние КТ на подвижность заряда. Рассмотрена возможность использования гибридных композитов ОМ и КТ, а также планарного гетероперехода ОМ / КТ в электролюминесцентных и фотоэлектрических устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90283 Аспиранты)

РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ZnO

Е.Ю. Кедрук¹, Ж.У. Палтушева¹, Л.В. Гриценко¹, Х.А. Абдуллин²

¹Satbayev University, Алматы, 050000, Сатпаева, 22

²Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа при КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, 050000, Аль-Фараби, 71

эл. почта: griksenko_lv@mail.ru

Органические красители широко используются в отраслях промышленности, при производстве текстиля, бумаги, пластика, кожи, продуктов питания и косметических товаров. Производственные отходы, попадая в водоёмы, представляют значительную угрозу для водной флоры и фауны. Многочисленные исследования, посвящённые разработке эффективных методов очистки сточных вод, показали, что органические молекулы можно разложить с помощью фотокатализа под действием солнечного излучения с использованием полупроводниковых материалов [1]. При облучении полупроводникового фотокатализатора светом с энергией равной или больше ширины его запрещённой зоны, создаются электронно-дырочные пары. В водной среде реагенты могут адсорбироваться на поверхности фотокатализатора и реагировать с фотогенерированными электронами и дырками [2]. Фотокатализ обеспечивает эффективную деградацию широкого спектра органических загрязнителей и опасных неорганических материалов в легко биоразлагаемые соединения, и в конечном итоге минерализует их до относительно безвредного CO₂ и воды. Оксид цинка (ZnO) с широкой запрещённой зоной и большой энергией связи экситона является одним из перспективных экологически чистых полупроводниковых фотокатализаторов. В связи с чем актуальной является задача разработки низкочастотных его методов синтеза.

Наноструктурированные образцы ZnO были получены низкочастотным гидротермальным методом синтеза. Раствор роста содержал дигидрат ацетата цинка (CH₃COO)₂Zn×2H₂O и гидроксид натрия NaOH, растворённые в дистиллированной воде. Полученные наночастицы оксида цинка (ZnO NPs) подвергались финишному отжигу в муфельной печи при температуре 450°C.

Для полученных образцов ZnO NPs были исследованы морфология, структурные, оптические, фотолюминесцентные свойства и их фотокаталитическая активность. Измерение фотокаталитической активности полученных образцов ZnO проводилось в отношении деградации тестового вещества - красителя Родамина В (RhB) - в стеклянной колбе объёмом 250 мл на магнитной мешалке с системой водного охлаждения. Ультрафиолетовое освещение обеспечивала ртутная дуговая лампа (LH Germany UL Q 14W 4P SE) мощностью 14Вт. Для фотокаталитической деградации синтезированные образцы ZnO NPs добавляли в водный раствор RhB с последующим перемешиванием на магнитной мешалке при комнатной температуре. Ртутная лампа помещалась в колбу с приготовленным раствором.

Изучение полученных образцов методом электронной микроскопии показало, что увеличение концентрации щёлочи в растворе роста при неизменных остальных параметрах синтеза влечёт уменьшение геометрических размеров синтезированных частиц ZnO. Так, при концентрации NaOH 0.14M образуются крупные заострённые продолговатые частицы (рис. 1а), при концентрации 0.4M – ZnO растёт в виде тонких пластин (рис. 1б).

Забор проб раствора RhB для измерения спектров оптической плотности осуществлялся через каждые 30 минут в течение 2.5 часов. Из рисунка 2 видно, что

максимум интенсивности поглощения исходного раствора RhB с порошком ZnO приходится на 554 нм.

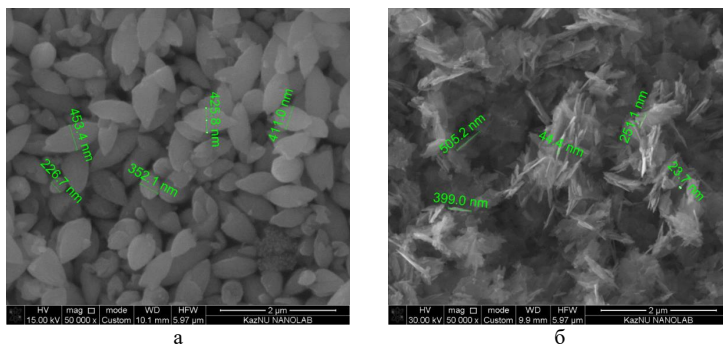


Рис. 1 – Морфология образцов ZnO NPs, синтезированных в водном растворе ацетата цинка и гидроксида натрия

С увеличением времени экспонирования интенсивность поглощения RhB постепенно снижается в присутствии ZnO NPs, что свидетельствует об уменьшении концентрации красителя RhB. Относительная концентрация красителя RhB уменьшается с увеличением времени экспозиции, при этом для всех представленных образцов краситель RhB значительно деградирует на поверхности ZnO NPs под действием УФ освещения в первые 30 мин экспозиции.

Замечено, что фотокаталитическая деградация родамина-В протекает быстрее в присутствии порошков ZnO, синтезированных в растворе с повышенной концентрацией NaOH, что может быть обусловлено как более высокой удельной поверхностью полученных структур, так и проявлению размерных эффектов, приводящих к увеличению расстояния между энергетическими уровнями, что в свою очередь препятствует электронно-дырочной рекомбинации. Данные исследования были профинансированы Комитетом науки МОН РК (ИРН проекта AP08856173).

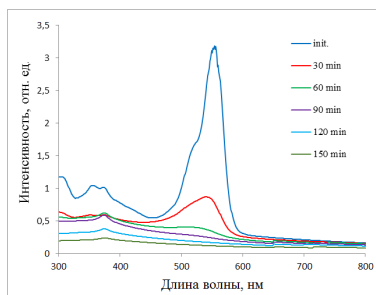


Рис. 2 – Изменение спектров оптической плотности водного раствора RhB с образцом ZnO NPs при УФ-освещении в течение 150 мин

Литература

[1] Shinde, D. R., Qureashi, I., Pawar, R. A., and Pawar, R. R.: Enhancement of photocatalytic activity of ZnO via Nd(III) doping towards the degradation of dyes under solar irradiation, *J. Nanoeng. Nanomanufact.*, 2015, 5, p.197–203.

ПОЛИМЕРНЫЕ И ПЕРОВСКИТНЫЕ СИНАПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ ОПЕРАЦИЙ

А.Н. Алешин, Г.В. Ненашев, П.А. Алешин, М.К. Овезов

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (812) 297-6245, факс: (812) 297-6245, эл. почта: aleshin@transport.ioffe.ru

Нейроморфные вычисления имеют большой потенциал при реализации энерго экономичных процессов самоадаптивного обучения и параллельных вычислений. При этом синаптические материалы и устройства, имитирующие биологические синапсы, являются важными строительными блоками для нейроморфных вычислительных операций [1,2]. Полимерные, перовскитные и композитные (органика-неорганика) оптоэлектронные синаптические устройства для нейроморфных операций на основе мемристорных структур, рассматриваются в качестве электронных аналогов синапса в электронных сетях. Большинство работ в этой области посвящено использованию мемристоров на основе неорганических материалов, что объясняется наличием существующих технологий производства таких устройств. Полимерные, перовскитные и композитные (органика-неорганика) мемристорные устройства представляют собой особый класс электронных элементов для имитации свойств синапса и создания нейроморфных систем. Преимуществами органических и перовскитных материалов являются: низкая себестоимость производства, малый вес, низкое энергопотребление, возможность реализации гибких схем, а также их способность формировать 3Dсети методом самоорганизации. Прогресс в области оптоэлектроники показал, что электрическое смещение и свет могут быть составными элементами синаптических устройств. С помощью таких оптоэлектронных синаптических устройств можно моделировать ряд важных биологических синаптических функций, таких как краткосрочная пластичность, долговременная пластичность, пластичность, зависящая от времени спайков и спайк-рейтинга [3-5]. Большое внимание уделяется моделированию синапсов с помощью мемристорных устройств и материалов с эффектом резистивного переключения сопротивления под действием электрического поля и света [4-6]. Резистивная память с произвольным доступом (Resistive random access memory — RRAM) является новой высокопроизводительной платформой для хранения данных и моделирования синапсов, так как такие устройства отличаются хорошей масштабируемостью, высокой скоростью работы и малой энергоемкостью. Металлоорганические галогенидные перовскиты [7] совмещают в себе преимущества неорганических и органических резистивных материалов, что делает их перспективными для применения в ячейках RRAM и синаптических устройствах.

В настоящей работе описаны результаты исследований эффектов резистивного переключения в полимерных и металлорганических перовскитных композитных (органика-неорганика) мемристорных материалов и устройств на их основе с точки зрения их приложений в качестве оптоэлектронных синаптических устройств в нейроморфных операциях.

Исследованы эффекты резистивного переключения в композитных пленках на основе полифункциональных полимеров - производных карбазола (PVK) и флуорена (PFD), поливинилхлорида (PVC), а также частиц графена (Gr) и оксида графена (GO) на постоянном токе и при подаче импульсного напряжения [8,9]. Эффект переключения, являющийся основой RRAM, в структурах вида Al/PVK(PFD,PVC):GO(Gr)/ITO/PET проявляется в резком изменении сопротивления композитной пленки из низкопроводящего в относительно

высокопроводящее состояние при подаче смещения на Al-ITO-электроды $\sim 0.1-0.3$ V ($E \sim 3-5 \cdot 10^4$ V/cm), что ниже пороговых напряжений переключения для других подобных композитов. Механизм переключения сопротивления ассоциировался с процессами захвата и накопления носителей заряда частицами Gr (GO) помещенными в матрицу как высокомолекулярного (PVK), так и относительно низкомолекулярных (PFD,PVC) полимеров [10]. Были исследованы временные параметры эффектов резистивного переключения в структурах типа Au/PVK(PFD;PVC)/Gr(GO)/ITO/PET. Установлено, что при подаче импульса напряжения в таких пленках наблюдается резкий скачок проводимости, характеризующийся S-образными вольт-амперными характеристиками при наличии гистерезиса, при этом время переключения составляет $t \sim 1-30 \mu\text{s}$ [9].

Принимая во внимание, что металлоорганические перовскитные мемристорные структуры можно рассматривать как электронные аналоги биологического синапса, были исследованы эффекты резистивного переключения в композитных пленках на основе металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с частицами GO с концентрацией 1-3 wt. % [11]. Показано, что эффект резистивного переключения в пленках $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}/\text{glass}$ проявляется в изменении состояния из низкопроводящего в высокопроводящее при подаче как положительного, так и отрицательного смещения на электроды, как в темноте, так и при освещении имитатором солнечного света; обнаружен эффект фотоиндуцированного переключения в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$. Аналогичные эффекты переключения наблюдались и в полевых транзисторных структурах на основе PVK:Gr(GO) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (GO).

Механизм резистивного переключения связан в полимерных и металлоорганических перовскитных композитных пленках связан, на наш взгляд, с окислительно-восстановительными процессами, а также с процессами захвата и накопления носителей заряда частицами Gr(GO), введенными в матрицу полимеров PVK, PFD, PVC, а также металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ за счет процессов восстановления/окисления [10].

Исследованные композитные пленки на основе PVK(PFD,PVC):GO(Gr) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}$ могут быть использованы для создания энергонезависимых ячеек RRAM памяти с электрической и оптической записью информации, а также оптоэлектронных синаптических устройств для нейроморфных операций.

Литература

- [1] J.D. Kendall, S. Kumar *Appl. Phys. Rev.* **7** 011305 (2020)
- [2] J. Park, *Electronics* **9** 1414 (2020)
- [3] Y. Zhao, et al. J. Huang *Organic Electronics* **83** 05749 (2020)
- [4] H.-T. Zhang, et al. *Appl. Phys. Rev.* **7** 011309 (2020)
- [5] I. Chakraborty, et al. *Appl. Phys. Rev.* **7** 021308 (2020)
- [6] X. Xing, et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **21** 101 (2020)
- [7] C. Eames, et al. *Nature Commun.* **6**, 7497 (2015)
- [8] P.S. Krylov et al. *Phys. Sol. State* **57** 1669 (2015)
- [9] P.S. Krylov et al. *Phys. Sol. State* **58** 2567 (2016)
- [10] A.N. Aleshin, et al. *Synthetic Metals* **217** 7 (2016)
- [11] A.V. Arkhipov, et al. *Physics of the Solid State* **63** 661 (2021)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТАБИЛЬНОСТИ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАНОЧАСТИЦ ПЕРОВСКИТА

Е.В. Кривоги́на¹, А.Г. Со́н², А.Ю. Волобуев, С.А. Козюхин¹, С.С. Шаповалов¹

¹Институт общей и неорганической химии, им. Н. С. Курнакова, Москва

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный

эл. почта: ekaterina3141@mail.ru

В центре оптоэлектронных исследований находятся материалы со структурой перовскита AMX_3 ($A = Cs, CH_3NH_3, CH_3CH_2NH_3, (NH_2)2CH$; $M = Sn, Pb$; $X = Cl, Br, I$). Особый интерес исследователей вызывают наночастицы перовскита (НЧ), обладающие ярко выраженной люминесценцией [1]. Такие материалы используются в детекторах, диодах, лазерах и солнечных элементах [2]. Гибридные перовскиты на основе галогенида свинца привлекли внимание благодаря своим свойствам, подходящим для фотоэлектрических систем. Такими свойствами являются ширина запрещенной зоны, высокая подвижность носителей заряда и возможность прецизионной “регулировки” оптических свойств в зависимости от размера полученных наночастиц. Однако у таких материалов есть некоторые недостатки: деградация во влажной среде под воздействием света и неустойчивость к перепадам температур из-за присутствия органического катиона в позиции А. Полностью неорганические перовскиты (позиция А занята ионом Cs⁺) также подвержены деградации под воздействием освещения [2-3]. Одним из способов решения этой проблемы и улучшения свойств солнечных элементов является объединение различных слоев перовскита и стабилизация слоев наночастиц перовскита (НЧ) другими материалами и методами.

В данной работе был отработан модифицированный метод синтеза НЧ гибридного перовскита составов $CsPbBr_3$ и $CsPbI_3$ при комнатной температуре; размеры получаемых НЧ могут варьироваться в пределах 20-200 нм в зависимости от условий синтеза. Оптические свойства наночастиц и пленок контролировались фотолюминесценцией и оптическим поглощением. Структура НЧ перовскита была определена методом дифракции электронов. Морфология пленок НЧ была получена с помощью сканирующего электронного микроскопа. Экспериментально установлено, что при синтезе НЧ размером 200 нм получается слоистая структура, а при синтезе НЧ размером 20 нм - кубическая форма [4]. Определено, что люминесцентные свойства НЧ, их форма и размеры зависят от условий синтеза.

Пленки НЧ были получены на подложках различных составов: кремний, оптическое стекло, стекло с проводящим покрытием FTO и стекло, покрытое объемным слоем перовскита (MAPbI₃). Пленки, из ранее полученных коллоидных растворов НЧ состава $CsPbBr_3$ в гексане с органическими стабилизаторами, наносились методами капельного покрытия и центрифугирования в различных условиях с последующим отжигом и без. Далее часть образцов (образцы группы А) отжигали при 100° С, в то время как другие образцы (группа Б) оставались на воздухе. В ходе исследования было установлено, что интенсивность ФЛ образцов группы А превышает интенсивность ФЛ образцов группы Б в ~100 раз. (Рис. 1)

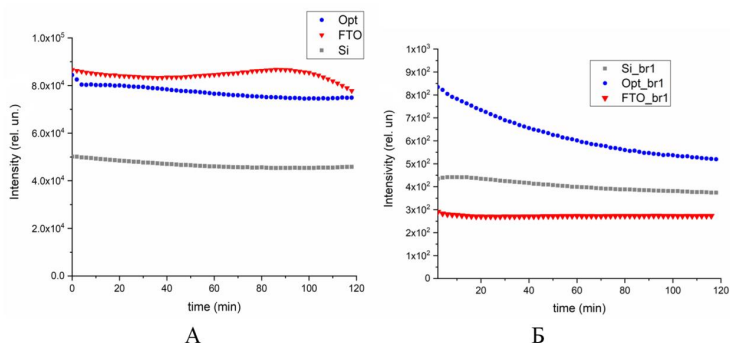


Рис. 1. Зависимость интенсивности максимума излучения пленок НЧ при многократном облучении $\lambda = 365$ нм. (Пленки группы А и Б, соответственно)

Предполагается, что такая разница в ФЛ между образцами связана с отсутствием стабилизирующего слоя на поверхности пленок группы А. При воздействии солнечного света на образцы группы Б наблюдалось значительное уменьшение интенсивности ФЛ, а после 1 часа нахождения под световым излучением пленки полностью разрушаются. Уменьшение интенсивности ФЛ при воздействии света наблюдается и у образцов группы А, однако после часового пребывания пленок в симуляторе ФЛ образцов уменьшается незначительно. Такой результат может объясняться присутствием органических веществ в образцах группы А, которые ускоряют деградацию материала. Активное разрушение образцов группы Б также наблюдалось при многократном облучении пленок лучом $\lambda = 365$ нм. При этом в зависимости от состава подложки наблюдались различные механизмы деградации. Это объясняется различным сродством активного слоя к материалу подложек, а также их смачиваемостью и шероховатостью подложек. Интенсивность ФЛ пленок группы А при многократном облучении практически не изменяется. Это можно объяснить тем, что органические стабилизаторы улетучиваются при отжиге, тем самым остается лишь пленка из наночастиц. Таким образом, образцы группы А, подверженные термической обработке, являются более устойчивыми и менее подвержены деградации от излучения на воздухе, как отмечалось ранее, предполагается, что деградацию образцов ускоряет присутствие органических веществ в материале. По зависимостям интенсивности ФЛ, полученным при многократном облучении пленок, были выбраны наиболее оптимальные подложки, методы нанесения и слои, подверженные меньшему разрушению при облучении, так как состав подложки влияет на скорость деградации. Само же явление деградации пленок НЧ под воздействием света может быть объяснено различными механизмами ионного массопереноса, так как ионная миграция значительно увеличивается при освещении [5], что может изменять морфологию пленок, образуя дефекты, с которых и начинается деградация.

- [1] Y. Tong et al., *Angew. Chem. Int.*, **55** 1-7 (2016)
- [2] P. Rudd et al., *Trends in Chemistry*, **1** 394-409 (2019)
- [3] S. Yang et al., *Science*, **365** 473-478 (2019)
- [4] A. G. Son et al., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **64** 1587-1591 (2019)
- [5] J. Xing et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 30484–30490 (2016)

ИССЛЕДОВАНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПИРИМИДИНА С АМИДНОЙ ГРУППОЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ЯКОРНОЙ ГРУППЫ ДЛЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И. П. Гуркина¹, Е. В. Вербицкий^{2,3}, А. С. Степарук², Е. Ф. Жилина², В. В. Емец⁴, Е. В. Кривогина⁵, С. А. Козюхин⁵, П. И. Лазаренко⁶, Г. Л. Русинов^{2,3}

¹Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, Москва

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

³Уральский федеральный университет, Екатеринбург

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, Москва

⁵Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва

⁶Национальный исследовательский университет электронной техники, Зеленоград
эл. почта: elenprom@yandex.ru

Для производства электроэнергии из возобновляемых источников наиболее многообещающим подходом является использование сенсibilизированных солнечных элементов (ССЭ) [1-3]. В ССЭ одним из ключевых компонентов является сенсibilизатор (краситель), который, непосредственно, поглощает солнечную энергию для последующего преобразования ее в электрический ток. Путем сравнения фотофизических и электрохимических свойств и характеристик устройств была доказана возможность применения нового типа органических красителей в устройствах ССЭ.

В рамках работы изготовлены три ССЭ с разными красителями (D1, D2 и D3) на основе пириимидина, отличающимися длиной π -линкера. Исследованы диэлектрические свойства мезопористого слоя TiO_2 и сенсibilизированного TiO_2 . Зарегистрированы вольт-амперные характеристики (ВАХ) изготовленных солнечных элементов при облучении (100 мВт/см^2) с использованием источника света лампы Newport 67005 Arc с лампой Хе (Рисунок 1). Временная зависимость потенциалов фотоанода в условиях холостого хода и фототоки при потенциале короткого замыкания (переходные процессы) измерялись при освещении и в темноте. Рекомбинационные характеристики изучались методами модуляционной спектроскопии фототока и фотопотенциала [4,5]. Измерения проводились по двухэлектродной схеме.

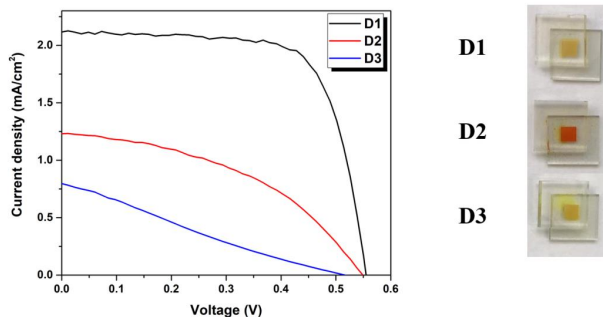


Рис. 1. ВАХ и общий вид изготовленных ССЭ на основе красителей D1-D3

Сенсibilизированный солнечный элемент, изготовленный на основе красителя D1 с самым коротким π -линкером, демонстрирует КПД преобразования энергии 0,84%, что является лучшим результатом среди полученных образцов. Данный

образец характеризуется следующими параметрами: плотность фототока короткого замыкания (J_{sc}) - $2,13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; фотоэдс холостого хода (V_{oc}) - $0,56 \text{ В}$; коэффициент заполнения (FF) - $71,85\%$. На основании установленного влияния длины π -линкера на фотоэлектрические характеристики ССЭ сделан вывод, что эффективность преобразования света повышается с уменьшением длины π -линкера.

Литература

- [1] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.* **110** 6595–6663 (2010)
- [2] J.N. Clifford, E. Martínez-Ferrero, A. Viterisi, E. Palomares, Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.* **40** 1635–1646 (2011)
- [3] M. Urbani, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres. Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.* **114** 12330–12396 (2014)
- [4] E.A. Ponomarev, L.M. Peter, A generalized theory of intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS), *J. Electroanal. Chem.* **396** 219–226 (1995)
- [5] D. Kim, S.O. Kang, J. Ko, J.K. Lee, Molecular engineering of organic dyes containing N-aryl carbazole moiety for solar cell, *Tetrahedron* **63** 1913–192 (2007)

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОПОЛЕВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Х.С.Ибрагимова

Институт физики НАН Азербайджана, Азербайджан, г. Баку

тел: (+994) 55 601 52 39, факс: (+994 12) 5395961

эл. почта: hicran90@rambler.ru

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полипропилена (ПП) с металл оксидными добавками нашли широкое применение в технике. Благодаря совокупности своих уникальных физических свойств металлосодержащие полимерные композиционные материалы являются предметом интенсивных исследований в различных областях техники и технологии. Широкое применение находят полимерные материалы также при изготовлении теплоизоляционных или теплопроводных материалов.

В данной работе выложены результаты ДСК исследований нанокompозита ПП+ZrO₂ подвергнутых и не подвергнутых электрополевному воздействию. Цель работы состоит в установлении закономерностей изменения комплекса теплофизических свойств в зависимости от приложенного электрического поля. На нашем эксперименте получение нанокompозитов на основе ПП+ZrO₂ было осуществлено путем введения наночастиц ZrO₂ в полимерный раствор. Размер наночастиц в нанокompозите составило 20-30 нм. Композиции были получены методом горячего прессования при температуре плавления полимерной матрицы под давлением 15 МПа в течение 3 мин. Получены пленки с толщинами 70-100 мкм. В режиме быстрого охлаждения расплав композиции со скоростью около 20-35 град/с погружается вместе фольгой в смесь лед-вода. Образцы подвергались электротермообработке в разных значениях напряженности электрического поля. Сначала композит нагревают до температуры поляризации, затем прикладывают постоянное электрическое поле поляризации и выдерживают в течение времени 1 часа в поле, после чего, не снимая поле, охлаждают до комнатной температуры.

В представленной работе ДСК данные получали на калориметре теплового потока NETZSCH DSK 204 F1 Phoenix . путем анализа термограмм плавления и кристаллизации. Рассмотрены характеры изменения термограмм до и после ЭТП полимерных нанокompозит в зависимости от процентного содержания. Обнаружено наличие для всех термограмм еще одного слабого максимума в области температур от 100-130°C. после ЭТП. Кроме того происходит смещение максимума в сторону высоких температур. Рассчитаны теплофизические параметры в зависимости от воздействия ЭТП, для различных напряженностей электрического поля, а также в различных температурах термообработки. Выяснено что, что введение малых добавок наполнителей приводит к появлению дополнительных центров зародышеобразования, которые располагаются на границе межфазного слоя структурных элементов ПП, и в процессе нагревания и подвергания действию электрического поля нанокompозита способствуют изменению центров кристаллизации, приводящих в целом к изменению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкосферолитной структуры. После подвергания ЭТП по нашему мнению могут происходить изменение соотношений кристаллической и аморфной фаз. Этот вывод хорошо коррелируется с рентгенограммами, сделанными до и после ЭТП при температуре термообработки 100°C. Выявлена корреляция между термограммами и дифрактограммами РФА.

Приведены термограммы исходных пленок ПП без наночастиц и содержащих наночастиц цирконий подвергнутых и неподвергнутых ЭТП в температурном интервале 40-200 °С. Видно на термограмме нагревания, до подвергания ЭТП чистый ПП имеет одиночный тепловой эффект в области 140-170 °С т.е. наблюдается широкий эндомаксимум характерный для гомополимеров ПП. При введении в ПП наночастиц циркония дальнейшее увеличение содержания сопровождается значительным увеличением теплового эффекта. После подвергания в ЭТП при температуре 100°С и напряженности поля $E=10^*106$ В/м для всех образцов без исключения отчетливо выражен эндо – максимум. Характерным для всех термограмм является наличие еще одного слабого максимума в области температур от 100-130°С. Это объясняется изменением НМС после подвергания ЭТП. После подвергания ЭТП по нашему мнению могут происходить изменение соотношений кристаллической и аморфной фаз, что коррелируется с результатами рентгеновских исследований. Вычислены теплофизические параметры до и после подвергания в электротермообработке нанокомпозитов при напряженности поля 10^*10^6 В/м. Этот вывод хорошо коррелируется с рентгенограммами сделанными до и после ЭТП при температуре термообработки 100°С. Если сравнить рисунки рентгенограмм образцов до и после подвергания в ЭТП то отчетливо видно после подвергания электрополевому воздействию межслоевое расстояние несколько меньше чем до подвергания, кроме того интенсивность пика при $2\theta=18,5^\circ$ увеличивается, появляются новые пики при $2\theta=20-23,2^\circ$ Образование нескольких пиков связано с изменениями в надмолекулярной структуре композита. После подвергания в ЭТП изменяется интенсивность пиков, а также область аморфной фазы. А также приведены термограммы нанокомпозитов ПП+3%ZrO₂, подвергнутых ЭТП при различных значениях напряженности электрического поля. Выявлены термограммы для нанокомпозиции ПП+3%ZrO₂ после электротермообработки в электрическом поле с напряженностью $E=10\cdot 10^6$ В/ м в течении 1 часа в различных температурах. Увеличение температуры термообработки приводит к линейному увеличению температуры плавления исследуемого полимерного композита в первом эндо максимуме, что связано с действием электрического поля.

ПРЫЖКОВЫЙ МЕХАНИЗМ ПРОВОДИМОСТИ В ТОНКИХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРНОЙ ПОЛИИМИДНОЙ СИСТЕМЫ ДФСА-ОДФО

Т.Х. Дао¹, Р.А. Кастро²

¹Posts and Telecommunications Institute of Technology, Vietnam

²РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

тел: (+84) 862372802, эл. почта: honghip2012@gmail.com

Полиимиды (ПИ) обладают хорошими физико-химическими свойствами, стабильной структурой, высокой термо- и химической стойкостью, поэтому широко используются в качестве электроизоляционных материалов, в авиационной и космической технике, где зачастую бывают экстремальные условия, в частности, высокие температуры и большие дозы облучения [1-3]. Целью данной работы явилось установление особенностей процессов переноса заряда в тонких слоях полиимидной системы ДФСА-ОДФО (рис. 1) методом диэлектрической спектроскопии.

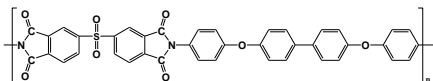


Рис. 1. Схема структуры полиимидной системы ДФСА-ОДФО

Диэлектрические спектры получены на диэлектрическом спектрометре «Концепт-81» (Novocontrol Technologies, Германия) с автоматическим частотным анализатором высокого разрешения ALPHA-ANB в области частот $f=10^{-1}$ Гц... 10^7 Гц и температур $T=403$ К... 543 К. Образцы прессовали между латунными электродами (диаметр верхнего электрода 10 мм...20 мм) при температуре выше температуры стеклования. Толщину образца задавали 50-микронными кварцевыми волоконками.

На рис. 2 представлена дисперсия удельной проводимости исследуемых слоев, полученная в темновом режиме измерения для различных температур. Как следует из рисунка, дисперсия σ' , в области высоких частот подчиняется степенному закону:

$$\sigma'(\omega) \sim A\omega^s \quad (1)$$

что характерно для многих халькогенидных стеклообразных и аморфных полупроводников [4]. Здесь ω – угловая частота, A – независимая от частоты постоянная, s – показатель степени, принимающий значения от 0.98 до 0.75 по мере увеличения температуры (рис. 3).

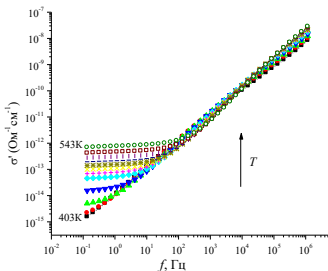


Рис. 2. Частотная зависимость удельной проводимости σ' при разных температурах для образцов системы ДФСА-ОДФО. $T=403$ К... 543 К.

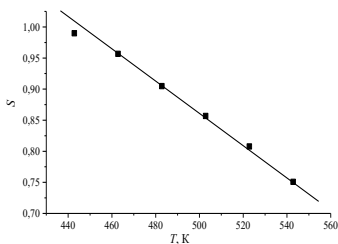


Рис. 3. Температурная зависимость показателя степени s

Обнаруженная степенная зависимость проводимости от частоты (1) и уменьшение значения параметра s с ростом температуры, вероятно, обусловлены существованием прыжкового механизма проводимости. Согласно модели СВН (correlated barrier hopping model) [5], электроны совершают прыжки между энергетическими состояниями, преодолевая потенциальный барьер.

Авторами [6,7] показано, что величина $B = \sigma''/\sigma'$ имеет различную функциональную форму для различных механизмов диэлектрической релаксации. Например, для модели СВН в первом приближении при условии малых значений $k_B T/W_M$:

$$\frac{\sigma''}{\sigma'} = -\left(\frac{2}{\pi}\right)(\omega\tau_0) \left[1 + \left(\frac{3k_B T}{W_M}\right) \ln(\omega\tau_0) \right] \quad (2)$$

Можно отметить, что уравнение (2) предсказывает температурную зависимость для величины B . На рис. 3,4 представлены зависимости параметра B от частоты измеряемого поля и температуры, из которых вытекает, уменьшение величины параметра B с ростом температуры, что является еще одним подтверждением сделанного ранее предположения о существовании прыжкового механизма проводимости согласно модели СВН.

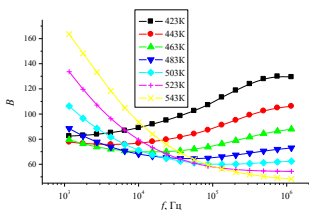


Рис. 4. Частотная зависимость параметра B для слоев системы ДФСА-ОДФО

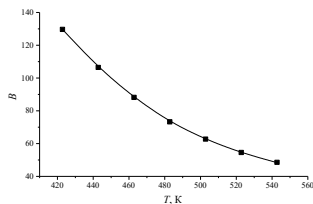


Рис.5. Температурная зависимость параметра B для слоев системы ДФСА-ОДФО

По виду температурной зависимости удельной проводимости σ' можно сделать вывод о том, что перенос заряда в исследуемых структурах является термически активированным процессом с наличием одного участка на температурной зависимости проводимости с энергией активации $E_1 = (0.81 \pm 0.05)$ эВ.

Литература

- [1] R.G. Bryant *Polyimides* (John Wiley & Sons: New York) (2002)
- [2] C.E. Sroog *Polyimides*. (John Wiley & Sons, Inc.) V. 11 p. 247-272 (1969)
- [3] Y Kase *Gas Separation by Polyimide Membranes* (John Wiley & Sons: New York) p. 581-598 (2008)
- [4] N.F Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in non-crystalline Materials* (Calendon Press, Oxford) (1979)
- [5] S.R. Elliot *Advances in Physics* **36** (2) 135 (1987)
- [6] A. Ghosh *Phys. Rev B* **41** (3) 1479-1488 (1990)
- [7] I.G. Austin, N.F. Mott *Advances in Physics* **18** (71) 41 (1969)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ КРЕМНИЕВЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ

А.Ю. Гагарина¹, Л.С. Богословская¹, Ю.М. Спивак¹, К.Н. Новикова², В.А. Мошников¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук

тел: +7 (911) 908-6531, эл. почта: gagarina.au@gmail.com

Пористый кремний (PorSi) является перспективным материалом для применения в различных областях полупроводниковой электроники. В последние годы все больший интерес представляет одна из модификаций пористого наноструктурированного кремния – массивы пористых кремниевых наностержней (PorSiNW). Для PorSiNW характерны фотолюминесценция в видимом диапазоне, биосовместимость, биodeградируемость, высокий коэффициент поглощения, что делает привлекательными композиты на их основе для применений в различных областях медицины, газовой сенсорики [1-2], биосенсорики [3-4] и солнечной энергетики. Потенциал таких структур также заключается в возможности создания гибридных функциональных сенсорных элементов, интегрируемых в едином чипе с обрабатывающей электроникой в интегральном исполнении. Однако, несмотря на ряд чрезвычайно полезных свойств, PorSiNWs до сих пор не введены в массовое производство по причине отсутствия дешевого и технологичного метода синтеза.

Синтез пористых кремниевых наностержней производился оригинальным двухстадийным методом модифицированного металл-стимулированного электрохимического травления (МАЕСЕ) монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5(111) в одноэлектродной электрохимической ячейке вертикального типа. На первом этапе осуществлялось электрохимическое осаждение наночастиц серебра из водного раствора $AgNO_3$ с одновременным порообразованием на поверхности пластины [5]. Как показано в наших предыдущих исследованиях, на первом этапе происходит одновременно формирование пористого слоя в кремнии и образование однородной островковой пленки серебра на поверхности пластины. На втором этапе производилась разработка технологических режимов по металл-стимулированному электрохимическому травлению образцов в электролитах различного состава. Условия выбирались таким образом, чтобы достичь на втором этапе преимущественно формирования каналов пор, перпендикулярных плоскости поверхности пластины.

Технологические условия эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 3 - Технологические параметры синтеза образцов PorSiNW

Образец	Первый этап			Второй этап		
	t, мин	j, мА/см ²	Электролит	t, мин	j, мА/см ²	Электролит
1	4,5	15	$H_2O:C_3H_8O:HF:AgNO_3$	15	180	$H_2O:C_3H_8O:HF$
2						$H_2O:C_3H_8O:HF:H_2O_2$

Исследования полученных образцов осуществлялись методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе марки FEI Quanta с типичным значением увеличения 20.000X и значением ускоряющего напряжения 20.000 кВ.

На рисунке 1 представлены результаты растровой электронной микроскопии синтезированных методом МАЕСЕ монокристаллического кремния образцов при различных составах электролита.

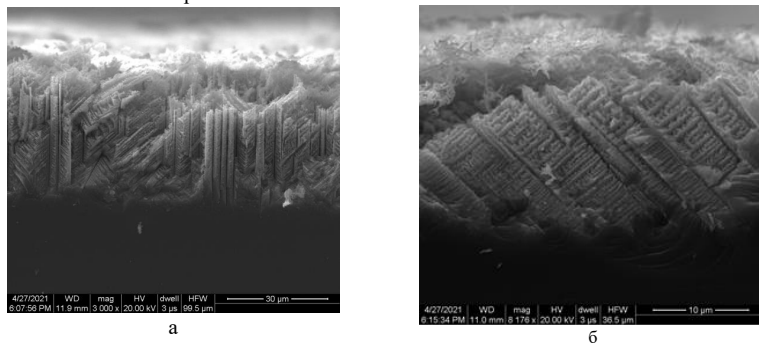


Рисунок 1 – РЭМ-изображения: (а) – образца 1; (б) – образца 2

Для образца, полученного в водно-спиртовом растворе HF, аспектное соотношение составило 11:1. Высота стержней достигала порядка 30 мкм, ширина 2,8–3 мкм. Отсутствие наночастиц серебра в каналах пор объясняется последующей пост-обработкой, однако осажденная на поверхность на первом этапе островковая пленка серебра сохранилась. Также на рисунке 1 видно, что при добавлении H_2O_2 в электролит формирование каналов преимущественно происходит под углом в 45° относительно подложки, что продиктовано спецификой кристаллографической ориентации исходной пластины.

Исследования методами растровой электронной микроскопии показали, что при добавлении в электролит на основе водного раствора HF дополнительного окислителя возможна существенная реконструкция морфологии PorSiNW. В случае добавления H_2O_2 каналообразование происходит под углом относительно подложки, тогда как в отсутствие окислителя при прочих равных условиях удается сформировать массив перпендикулярных плоскости поверхности пластины пористых стержней.

Литература

- [1] K.Q. Peng, X. Wang, S.T. Lee. *APL* **95(24)** 243112 (2009)
- [2] R.S. Smerdov, A.S. Mustafaev, V.S. Soukhomlinov, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov *Conference of Russian Young Re-searchers in Electrical and Electronic Engineering* p.786-790 (2019)
- [3] P. Maher *Ageing Res. Rev.* **4(2)** 288 (2005)
- [4] Y. Bu, G. Zhu, S. Li, R. Qi, G. Bhave, D. Zhang, R. Han, D. Sun, X. Liu, Z. Hu, X. Liu *ACS applied nano materials* **1(1)** 410 (2017)
- [5] Y.M. Spivak, A. Y. Gagarina, M. O. Portnova, A. V. Zaikina, V.A. Moshnikov *JP:CS* **1697(1)** 012126 (2020)

ДИФФУЗИЯ АТОМОВ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ ЧЕРЕЗ ПОРИСТЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ

А.В. Березов, А.Г. Маргиева, А.М. Турнев

СОГУ им. К.Л.Хетагурова, Владикавказ

тел: 919 429 4210, эл. почта: rabjr@mail.ru

Полупроводниковые пленки на основе донорных (M-phthalocyanine, МРс) и акцепторных (naftaline-1,4,5,8-tetracarboxilic dianhydride, NTCDA) органических молекул широко исследуются в последние десятилетия благодаря возможности их использования в различных светоизлучающих и фотоэлектронных устройствах [1]. В большинстве случаев тонкие совершенные пленки наносятся на неорганические подложки. Оптические и фотоэлектрические свойства образующихся при этом гетеропереходов определяются спецификой химических взаимодействий органических молекул с материалом подложки. Особый интерес представляет влияние возможной диффузии атомных компонент материала подложки в толщу органической пленки [2].

В докладе приводятся результаты экспериментального исследования диффузии атомов материала подложки к поверхности, влияющей на энергетическую структуру и электрофизические свойства устройств с использованием органических пленок. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического GaAs и InAs. Пленки органических материалов наносились термовакuumным методом на грань (001), покрывая только половину поверхности. Элементный состав поверхности исследовался методом лазерной масс-спектрометрии с энергией квантов возбуждающего излучения $E=1.17\text{эВ}$ и $E=2.34\text{эВ}$ [3]. Это две гармоники неодимового лазера, длина волны которых находится в области собственного поглощения InAs. Кроме этого, длина волны первой гармоники попадает в область прозрачности исследуемых пленок (CuPc, PTCDA, NTCDA) и подложки из GaAs, а второй гармоники в область фундаментального поглощения для всех перечисленных материалов кроме пленок из NTCDA.

Измерены масс-спектры и энергетические распределения частиц десорбированных с поверхности подложек GaAs и InAs не покрытые органическими пленками и с поверхности органических пленок осажденных *in situ* в вакууме. Такая методика измерений позволяет сравнивать спектральный состав компонентов материала в общем десорбционном потоке с поверхностью органических пленок и их подложек, а также изучить кинетику диффузии в направлении поверхности пленки. В работе [2] приводятся результаты анализа экспериментальных спектров частиц, десорбированных с поверхности подложки из GaAs лазерным импульсом ($E=2.34\text{эВ}$), согласно которым компоненты материала подложки представлены массами $m/z=70(\text{Ga})$, $m/z=75(\text{As})$ и $m/z=150(\text{As}_2)$. Причем наиболее интенсивный пик принадлежит двухатомной молекуле мышьяка. При облучении пленки NTCDA на GaAs, наиболее интенсивный пик соответствует четырехатомной молекуле мышьяка $m/z=300(\text{As}_4)$. Эксперименты, проведенные нами с пониженной плотностью мощности лазерного излучения в области прозрачности органической пленки показали, что в спектрах масс присутствует только четырехатомная молекула мышьяка (Рис. 1а). И, как видно из рисунка (Рис.1а), развитие десорбции As_4 происходит со значительной задержкой по времени относительно лазерного импульса. Многократно облучение одной и той же точки поверхности приводит к появления второго максимума на кривой кинетики процесса (Рис. 1б, кривая 1), что связано с десорбцией уже молекул мышьяка с поверхности самой пленки. Кривая 2 (Рис. 1б) показывает положение десорбционного потока легких частиц на временной оси процесса и приведена для сравнения. Наблюдаемые в последующих масс-спектрах массы As_3

и As_2 , предположительно могли образоваться в ионном источнике масс-спектрометра.

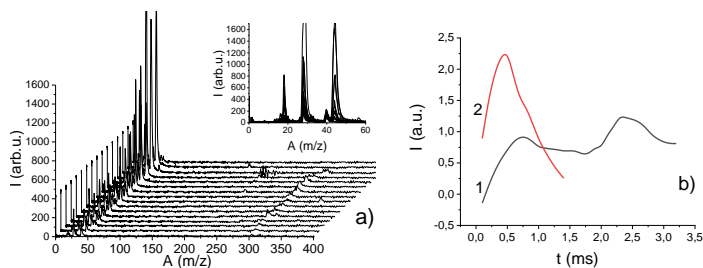


Рис.1. Панорама десорбции с поверхности пленки NTCDA а), на вставке растянутый спектр легких частиц и кривые времени прихода молекул As_4 и CO_2 с поверхности пленки ионного источника масс-спектрометра (b).

В работе обсуждаются механизм образования четырехатомных молекул мышьяка в порах органических пленок и процесс диффузии этих молекул к поверхности с последующей десорбцией из пленки NTCDA в виде As_4 . Этот вывод частично основывается на результатах измерения десорбции с не покрытой органической пленкой поверхности GaAs, когда в масс-спектрах отсутствует As_4 . В спектре масс десорбционного потока в этом случае из компонент материала подложки присутствуют только массы $m/z=70$ (Ga), $m/z=75$ (As) и $m/z=150$ (As_2). Что касается пленок фталоцианинов металлов (CuPc, MnPc), то в проведенных экспериментах десорбция компонент материала подложки с их поверхности не обнаружена.

Работа выполнена в рамках проекта № 2019-220-07-8022 Минобрнауки РФ.

Литература

- [1] Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. Под ред. академика Ю.Д.Третьякова. (М, ФИЗМАТЛИТ) 456 с. (2010)
- [2] А.М.Туриев, А.Г.Рамонова, Т.Г.Бутхузи, Т.Т.Магкоев, Н.И.Цидаева. Исследование молекулярного состава и структуры наноразмерных пленок органических материалов. Перспективные материалы. Вып. № 11. С. 402-405. (2011)
- [3] А.М.Turiev, T.G.Butkhuzi T, A.G.Ramonova, T.T.Magkoev, N.I.Tsidaeva. The experimental setup for studying the molecular composition of nanoscale organic films and coatings. Journal Of Physics.: Conf. Ser. 291 012001 (2011)

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЗНТ И НАНОЧАСТИЦ Si

Д.В. Амасев¹, С.А. Савин², В.Г. Михалевич¹, М.Н. Мартышов²

¹Институт общей физики РАН им. А. М. Прохорова, Москва

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва

тел: (495) 939-4118, эл. почта: amoslegkie@gmail.com

Создание композитов на основе органических материалов и неорганических наночастиц является перспективным направлением в области органической фотовольтаики. В частности, внедрение различных неорганических наночастиц, в том числе и нанокристаллов кремния, в фотоактивный слой органических солнечных элементов приводит к увеличению их эффективности [1]. Несмотря на это, роль наночастиц кремния в полимерной матрице остается недостаточно изученной. Остаются невыясненными процессы переноса носителей заряда в подобных композитах. Понимание электрофизических явлений в композитах, содержащих наночастицы кремния, позволит повысить эффективность солнечных элементов, созданных на их основе.

В данной работе были исследованы механизмы переноса носителей заряда в тонких пленках органического полимера РЗНТ (poly-3(hexylthiophene) – поли-3(гексилтиофен)), содержащего наночастицы кремния (nc-Si). Пленки РЗНТ/nc-Si композита были получены в результате центрифугирования на кварцевой подложке раствора полимера в хлорбензоле с наночастицами кремния в различных концентрациях. Объемная доля наночастиц кремния в полученных пленках варьировалась от 0,9 % до 17,4 %. На поверхность пленок композитов методом термического напыления были нанесены алюминиевые контакты.

Информации о размерах кремниевых наночастиц, введенных в полимер, была получена с помощью атомно-силового микроскопа. Размеры наночастиц составляли от 10 до 110 нм, при этом большинство наночастиц обладали размерами 20-60 нм, что не приводило к возникновению квантово-размерных эффектов. Для ликвидации хорошо известного влияния кислорода на измеряемые параметры органических полупроводников измерения выполнялись в вакууме после отжига композитов РЗНТ/nc-Si при температуре 150 °С в течение 3-х часов.

Проведенные измерения показали, что проводимость композитов при комнатной температуре возрастает на полтора порядка при увеличении объемной доли nc-Si от 0 до 4% и уменьшается на два порядка при дальнейшем увеличении до 12% объемной доли введенных наночастиц Si (рис. 1).

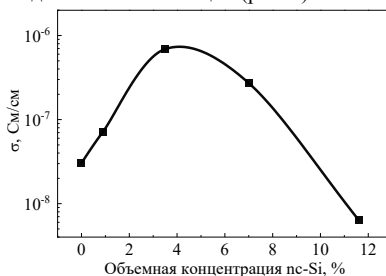


Рис. 1. Зависимости проводимости композитов РЗНТ/nc-Si при комнатной температуре от объемной концентрации введенных nc-Si.

На рисунке 2 показаны температурные зависимости темновой проводимости пленок композитов, содержащих различную концентрацию наночастиц кремния.

Как видно из рисунка увеличение объемной доли введенных наночастиц Si не приводит к монотонному изменению характера температурных зависимостей.

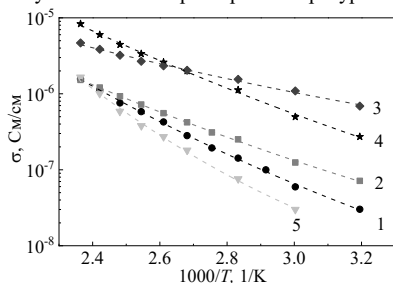


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости полимера РЗНТ (1) и композитов РЗНТ/nc-Si с различным объемным содержанием наночастиц: 0.9 % (2), 3.5 % (3), 7 % (4), 17.4 % (5).

Полученные результаты объясняются особенностью распределения плотности состояний в полимерах, по которым происходит перенос носителей заряда (для исследованных материалов – дырок). Согласно [2], беспорядок в структуре приводит к распределению по энергии плотности локализованных электронных состояний в полимерах $g(\varepsilon)$, которое описывается функцией Гаусса с положением максимума при энергии ε_0

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2\Delta^2}\right)$$

Параметры, входящие в гауссово распределение плотности состояний, в частности, параметр Δ определяется степенью беспорядка структуры и согласно [2] влияет на температурную зависимость подвижности носителей заряда, и, соответственно, на проводимость в полимерах.

Анализ температурных зависимостей проводимости, полученных для композитов и представленных на рис. 2, показал, что они хорошо аппроксимируются зависимостями, полученными для полимеров с гауссовым распределением плотности состояний [2]. Это указывает на то, что перенос носителей заряда в исследованных композитах и в «чистом» полимере РЗНТ осуществляется схожим образом.

Показано, что проводимость носителей заряда в исследованных композитах определяется полимерной матрицей. При этом влияние на проводимость, как температуры, так и концентрации введенных в композит наночастиц Si, связано с их влиянием на параметры, определяющие гауссово распределение плотности локализованных состояний в матрице полимера. Это в свою очередь позволяет изменять проводимость полимера РЗНТ в широком диапазоне, изменяя концентрацию введенных наночастиц Si.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-23005 мк).

Литература

- [1] M.-C. Wu, Y.-Y. Lin, S. Chen, H.-C. Liao, Y.-J. Wu, C.-W. Chen, Y.-F. Chen, W.-F. Su *Chem. Phys. Lett.* **468**, № 1–3, P. 64–68 (2009).
 [2] H. Bässler *Phys. status solidi* **175**, № 1, P. 15–56 (1993).

ОСОБЕННОСТИ РОСТА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТОЧЕК

М. С. Истомина¹

¹Санкт-Петербургский Государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

эл. почта: ist_mary@mail.ru

Углеродные квантовые точки (УКТ) вызвали огромный интерес для создания новых компонентов, например, для сбора энергии, благодаря настраиваемому флуоресцентному излучению подобно неорганическим флуоресцентным полупроводниковым наночастицам.

Углеродные наночастицы важное отличие – они созданы из углерода, самого распространённого и полезного элемента природы. Углеродный состав обеспечивает отличительные структурные и электронные свойства, отличные от других семейств наночастиц. В результате такие точки особенно привлекательны для применения в качестве биометок, а также для создания солнечных элементов и фотонных устройств, поскольку отсутствует риск токсичности. Однако, существуют трудности в достижении понимания фотофизических свойств этих наночастиц, которые продолжают на сегодняшний день изучаться. Термином «углеродные точки» в общем представлении обозначают различные 0D структуры на основе углерода размером от 2 до 20 нм, которые классифицируются в соответствии с конкретной структурой углеродного ядра, поверхностными группами и свойствами. Флуоресцентные углеродные материалы включают: графеновые квантовые точки, углеродные квантовые точки, углеродные наноточки и карбонизированные полимерные точки.

Карбонизированные полимерные точки (КПТ) на данный момент являются новым классом углеродных точек с характерными углеродно-полимерными гибридными структурами и свойствами. КПТ представляют собой гибридную структуру на основе связанных полимер-углеродных цепочек [1].

В большинстве полимерных структур отсутствует дальний порядок, следовательно отсутствует симметрия, таким образом, неселективная случайная полимеризация структур с молекулами, обладающими высокой симметрией (УКТ), способствует пространственному расширению во всех направлениях. Конечный продукт карбонизированных полимерных точек будет представлять собой запутанную катушку из полимерных структур с ядром из углерода (рис. 1). Где стабильность таких структур выше, чем у полимеров за счет карбонизации, а совместимость лучше, чем у квантовых точек за счет встроенных полимерных цепочек [2].

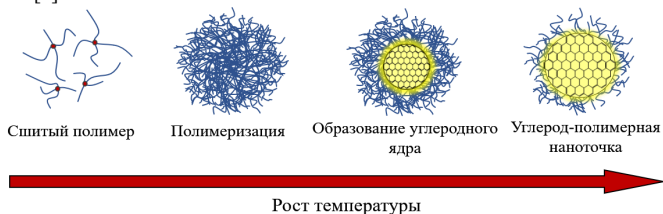


Рис. 1. Диаграмма роста углерод-полимерных наноточек

Обычно, карбонизированные полимерные структуры получают подходом «снизу-вверх», где происходят сложные изменения, связанные с гидротермальной сшивкой полимеров. На первом этапе синтеза межмолекулярные столкновения

приводят к дегидратации между функциональными группами, образуя длинные полимерные цепочки (рис 1). По мере повышения температуры возникают тепловые движения цепочек, после чего происходит их запутывание с образованием случайных клубков. За счет ограниченного пространственного расстояния, происходит сшивка внутри полимерных кластеров (переход клубок-глобула) и структуры становятся более компактными и стабильными. На следующем этапе с увеличением степени карбонизации полимерная структура уменьшается и появляются зародыши для последующего роста углерода (микросталлические области и решетки углерода). Таким образом, структура состоит из гидрофобного ядра с гидрофильными полимерными цепочками и обладает свойствами фотолюминесценции и высоким квантовым выходом, что делает их пригодными для использования в количественной оценке, визуализации, фотодинамической терапии и химическом катализе [3].

Литература

- [1] Tao S. et al. *Carbonized Polymer Dots: A Brand New Perspective to Recognize Luminescent Carbon-Based Nanomaterials*. The Journal of Physical Chemistry Letters. American Chemical Society. 10 (17) p. 5182–5188 (2019)
- [2] Ganguly S. et al. *Advancement in science and technology of carbon dot-polymer hybrid composites: a review*. Functional Composites and Structures. IOP Publishing. 1 (2) p. 022001 (2019)
- [3] А. Н. Алешин, А. О. Белорус, И. А. Врублевский, М. С. Истомина *Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика диагностика* (Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ) 192-221 (2020)

Секция Е

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С.С. Налимова¹, З.В. Шомахов²

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

²КБГУ, Нальчик

тел: (812) 234-3164, факс: (812) 234-3164, эл. почта: sskarpova@list.ru

Среди всех материалов, используемых для создания газовых сенсоров, особое место занимает оксид цинка, широкозонный оксид, который в зависимости от способа и условий синтеза может быть получен в виде разнообразных наноструктур [1, 2].

Важным вопросом является разработка способов увеличения газочувствительности адсорбционных полупроводниковых сенсоров. Среди них можно выделить использование наноструктурированных материалов, обладающих большим отношением поверхности к объему, а также создание сенсоров на основе многокомпонентных оксидов металлов, в частности, в системе Zn-Sn-O [3, 4]. Другим подходом к улучшению газочувствительных свойств сенсоров на основе оксида цинка является разработка методик модификации поверхности для управления дефектной структурой. Для этой цели эффективно использовать жертвенное легирование [5, 6].

В данной работе с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование влияния состава поверхности на газочувствительные свойства наноструктур ZnO и Zn-Sn-O.

Слои, состоящие из наноструктур оксида цинка, были получены гидротермальным методом. Для управления концентрацией дефектов на поверхности оксида цинка была использована методика жертвенного легирования за счет использования дополнительных прекурсоров (NaI или NaBr). Также на основе полученных наноструктур оксида цинка были подготовлены образцы Zn-Sn-O при гидротермальной обработке в растворе станната калия и мочевины.

Экспериментальные спектры синтезированных композитных образцов и исходных наностержней оксида цинка были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha фирмы Thermo Scientific (США). Обзорные спектры, позволяющие определить все присутствующие в образцах элементы, были получены в диапазоне энергий связи от 0 до 1350 эВ. Спектры отдельных элементов были сняты с целью более точного определения положения пиков. Проанализированы газочувствительные свойства полученных образцов при детектировании паров изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppm при температуре 250 °С.

Исследование изменения состава поверхности наностержней оксида цинка при синтезе в растворе станната калия и мочевины с помощью РФЭС показало, что увеличение времени синтеза от 30 минут до 1 часа приводит к большей степени изменения остовных уровней цинка и кислорода. Дальнейшее увеличение времени синтеза приводит к растворению наностержней оксида цинка.

Обнаружено существенное изменение в спектре уровня O1s для образцов оксида цинка, синтезированных с использованием дополнительных прекурсоров NaI, NaBr. На поверхности нелегированного материала кислород находится только в виде адсорбированных групп С-О и Н2О. В легированных образцах присутствуют дополнительные пики, соответствующие кислороду ОН групп. Таким образом, что при жертвенном легировании происходит перераспределение электронной

плотности и увеличение концентрации активных центров, оказывающее существенное влияние на газочувствительные свойства.

При исследовании газочувствительных свойств при воздействии паров изопропилового спирта было установлено, жертвенное легирование газочувствительных слоев ZnO йодом и бромом приводит к увеличению сенсорного отклика. Сравнение газочувствительных свойств образцов Zn-Sn-O и ZnO показало, что модифицирование наностержней оксида цинка и образование системы Zn-Sn-O приводит к увеличению отклика к парам изопропилового спирта.

Литература

- [1] S.S. Nalimova, I.E. Kononova, V.A. Moshnikov, D.Tz. Dimitrov, N.V. Kaneva, L.K. Krasteva, S.A. Syuleyman, A.S. Vojinova, K.I. Papazova, A.Ts. Georgieva *Bulgarian Chemical Communications* **49** 121 (2017)
- [2] Т.В. Пешкова, Д.Ц. Димитров, С.С. Налимова, И.Е. Кононова, Н.К. Николаев, К.И. Папазова, А.С. Божинова, В.А. Мошников, Е.И. Теруков *ЖТФ* **84** 143 (2014)
- [3] С.С. Налимова, З.В. Шомахов, В.А. Мошников, А.А. Бобков, А.А. Рябко, З.Х. Калажоков *ЖТФ* **90** 1132 (2020)
- [4] З.В. Шомахов, С.С. Налимова, З.Х. Калажоков, В.А. Мошников *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* **12** 222 (2020)
- [5] S.S. Nalimova, A.A. Bobkov, V.M. Kondrat'ev, A.A. Ryabko, V.A. Moshnikov, Z.V. Shomakhov *Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering* **991** (2020)
- [6] S.S. Nalimova, A.A. Bobkov, A.A. Ryabko, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov, Z.V. Shomakhov, Z.Kh. Kalazhokov *Journal of Physics: Conference Series* 012034 (2020)

ОПТИЧЕСКОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Н.В. Вишняков¹, С.П. Вихров¹, А.О.Якубов², Е.С.Трофимов¹, Н.М. Толкач^{1,2},
А.А. Шерченков²

¹Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, Рязань

²Национальный исследовательский университет "МИЭТ", Зеленоград, Москва
тел: (915) 602-64-40, эл. почта: n.m.tolkach@gmail.com

В последнее время в устройствах интегральной оптики предлагается использовать уникальные свойства стеклообразного халькогенидного материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, имеющего обратимые, быстрые и низкоэнергетические фазовые превращения между кристаллическим и аморфным состояниями [1]. При этом в разных фазовых состояниях $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ имеет разный комплексный показатель преломления, что может быть использовано для эффективного отклонения оптического сигнала и управляемого переключения направления его распространения.

Цель работы: уменьшение оптических потерь излучения 1550 нм при его пропускании (при аморфном слое $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) или отражении (при кристаллическом слое $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) многослойной структуры на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Изначально были проведены экспериментальные исследования структур на основе халькогенидного материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Слой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с толщиной 24 нм был сформирован на кварцевой подложке методом магнетронного распыления мишени. Для локального изменения фазового состояния слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ использовался наносекундный лазер (Cube 403-100C, Coherent) с длиной волны 403 нм. Проведенные исследования позволили определить оптимальные параметры лазерного излучения для выполнения обратимого изменения фазового состояния $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Аморфизация слоя осуществлялась при длительности импульса $\tau = 10$ нс, периоде $T = 200$ нс и энергетической экспозиции $H = 3,2 \pm 0,03$ нДж/мкм². Кристаллизация слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводилась при $\tau = 30$ нс, $T = 200$ нс и $H = 2,8 \pm 0,03$ нДж/мкм² [2]. Локальный контроль фазового состояния слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ осуществлялся с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектроскопия и атомно-силовая микроскопия областей слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ после лазерного воздействия выполнялась с помощью зондовой нанолаборатории (Ntegra-Spectra, NT-MDT SI). Отражательная и пропускательная способности в локальных переключенных областях слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ регистрировались с помощью фотодиодов (818-BB-21, 818-BB-30, Newport). Исследования однослойной структуры (24 нм $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / кварцевая подложка) с помощью фотодиодов показали наличие достаточно больших оптических потерь для излучения 1550 нм. Они складываются из потерь: 12% поглощения и 16% нежелательного отражения для структуры с аморфным слоем $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, 23% поглощения и 23% нежелательного пропускания для структуры с кристаллическим слоем $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Для определения оптимальных многослойных структур, составов, толщин и количества ее слоев, обеспечивающих наименьшие оптические потери для структуры с аморфным или кристаллическим фазовым состоянием слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ соответственно при пропускании или отражении под нормальным углом электромагнитной волны на длине волны 1550 нм через структуру, было проведено моделирование распространения электромагнитной волны в различных структурах. Моделирование выполнялось с помощью программных средств MathLAB, Mathcad, OptiFDTD и с применением рекуррентных соотношений Френеля-Эйри, что также позволило определить отражательную (\mathfrak{R}) и пропускательную (\mathfrak{T}) способности многослойной структуры [3].

Моделирование однослойной структуры показало аналогичный в сравнении с экспериментом результат с достаточно большими оптическими потерями для излучения 1550 нм (рис. 1а). Моделирование различных многослойных структур с дополненных слоями Si, SiO₂, Si₃N₄ позволило установить, что при замене однослойной структуры на шестислойную (100 нм SiO₂ / 110 нм Si / 90 нм SiO₂ / 50 нм Ge₂Sb₂Te₅ / кварцевая подложка / 190 нм Si₃N₄) потери существенно уменьшаются. В частности, было выявлено, что применение шестислойной структуры (рис. 1б) снизит оптические потери до 5% поглощения и 4% нежелательного отражения для структуры с аморфным слоем Ge₂Sb₂Te₅, 16% поглощения и 5% нежелательного пропускания для структуры с кристаллическим слоем Ge₂Sb₂Te₅. Потери обладают нелинейной зависимостью от толщины h слоя Ge₂Sb₂Te₅ с локальным экстремумом вблизи 50 нм, являющимся оптимальным значением h слоя.

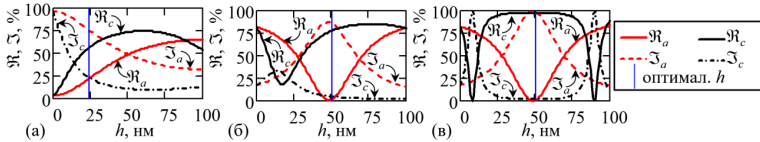


Рис. 1. Результаты моделирования зависимостей отражательных \mathcal{R} , пропускательных \mathcal{T} способностей от толщины h слоя Ge₂Sb₂Te₅ в аморфном (\mathcal{R}_a , \square_a) и кристаллическом (\mathcal{R}_c , \square_c) состояниях для: (а) однослойной структуры; (б) шестислойной структуры; (в) идеальной шестислойной структуры (идеальный слой Ge₂Sb₂Te₅: $\bar{n}_a = 3,8$; $\bar{n}_c = 9,5$); при моделировании (рисунки (а) и (б)) использовались результаты исследования комплексного показателя преломления \bar{n} слоя Ge₂Sb₂Te₅ ($\bar{n}_a = 3,8 + 0,6i$; $\bar{n}_c = 6,3 + 1,2i$), полученные методом эллипсометрии (Uvisel 2, Horiba)

Несмотря на улучшение параметров, оптические потери сохраняются. Их дальнейшее уменьшение возможно при регулировании комплексного показателя преломления \bar{n} слоя Ge₂Sb₂Te₅, использовании материала с другими стехиометрическими индексами (например, Ge₁Sb₄Te₇ [4]) или с модифицирующими примесями (Si [5], Se [6]). Для моделирования идеальной многослойной структуры (рис. 1в) были подобраны значения комплексного показателя преломления \bar{n} идеального слоя Ge₂Sb₂Te₅ при аморфном $\bar{n}_a = 3,8$ и кристаллическом $\bar{n}_c = 9,5$ состояниях слоя. Оптические потери в этом случае будут близки к нулю.

Таким образом, в результате проведения модельных и экспериментальных исследований была предложена многослойная структура (100 нм SiO₂ / 110 нм Si / 90 нм SiO₂ / 50 нм Ge₂Sb₂Te₅ / кварцевая подложка / 190 нм Si₃N₄), позволяющая минимизировать оптические потери, наблюдаемые в однослойной структуре (24 нм Ge₂Sb₂Te₅ / кварцевая подложка). Изготовление устройств на основе таких многослойных структур позволит осуществлять полностью оптическую маршрутизацию оптическим сигналом в интегральных волоконно-оптических системах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-37-60023 с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета имени В.Ф. Уткина.

[1] S. Wen, Y. Meng, M. Jiang & J. Wang *Scientific Reports* **8** 4979 (2018)

[2] N.M. Tolkach *IEEE Conference: EICoNus* pp. 2208-2211 (2020)

[3] M. Born and E. Wolf *Principles of optics* (Cambridge: CUP) p. 752 (2003)

[4] J.W. Park *Applied Physics Letters* **93** 021914 (2008)

[5] F. Yang *Computational Materials Science* **168** 253 (2019)

[6] Y. Zhang *Nature Communications* **10** 4279 (2019)

ФОТОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ ШИРОКОЗОННЫХ МЕТАЛЛООКСИДОВ ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Б. Никольская¹, М.Ф. Вильданова¹, С.С. Козлов¹, О.К. Карягина¹, О.В.
Альмяшева², В.В. Гусаров³, О.И. Шевалеевский¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

²СПб ГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

тел: (495) 939-7117, эл. почта: anickolskaya@mail.ru

На современном этапе одной из основных задач солнечной фотовольтаики является разработка экологически чистых и высокоэффективных солнечных элементов (СЭ), стоимость производства которых должна быть значительно ниже традиционных систем на основе кремния [1]. Таким требованиям в полной мере соответствуют перовскитные солнечные элементы (ПСЭ), обладающие высокими потенциальными возможностями [2]. В ПСЭ перовскитный слой на основе органо-неорганических гибридных соединений типа ABX_3 , где А – $CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$, В – Pb^{2+} , Sn^{2+} , X – I, Br, Cl наносится на поверхность фотоэлектрода на основе наноструктурированного слоя широкозонного металлооксида [3]. Электронная структура и транспортные характеристики фотоэлектрода в значительной степени обуславливают эффективность (КПД) и стабильность солнечного элемента в стандартных условиях освещения AM1.5G (1000 Вт/м²). При этом механизмы переноса носителей заряда через наноструктурированный слой в условиях низких уровней освещения (10-1000 Вт/м²) изучены недостаточно подробно. Целью данной работы являлись разработка и сравнительное исследование ПСЭ с фотоэлектродами на основе наноструктурированных слоев TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 , а также изучение их характеристик при различных интенсивностях освещения.

Фотоэлектроды на основе широкозонных металлооксидов были изготовлены по известной методике [4] путем нанесения паст на основе TiO_2 , ZrO_2 или HfO_2 частиц методом spin-coating (распыление) на стеклянные подложки, покрытые проводящим слоем FTO, с последующим отжигом при 500°C в течение 30 мин. Структурные и оптические свойства фотоэлектродов были изучены методами рентгеновской дифракции (XRD), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Были рассчитаны величины ширины запрещенной зоны, которые составили для TiO_2 слоя 3.2 эВ, и для ZrO_2 и HfO_2 – 5.6 и 5.8 эВ соответственно. С использованием приготовленных фотоэлектродов на открытом воздухе при повышенной влажности (50-60%) были сконструированы ПСЭ вида - стекло/FTO/MO/ $CH_3NH_3PbI_3$ /Spiro-MeOTAD/Au, где MO – это наноструктурированные слои TiO_2 , ZrO_2 или HfO_2 . Для всех ПСЭ были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) при различных интенсивностях освещения (10-1000 Вт/м²). Понижение интенсивности освещения достигалось посредством использования нейтральных фильтров (Mgumi, Япония), которые обеспечивали равномерное уменьшение светового потока в спектральном диапазоне от 300 до 1100 нм.

На рис. 1 представлены данные по эффективностям ПСЭ на основе широкозонных металлооксидов различной структуры в зависимости от интенсивности освещения. Максимальные значения КПД при освещении 1000 Вт/м² были получены для ПСЭ на основе ZrO_2 слоя (14.1%), что в 1.1 раза превышает аналогичные показатели для TiO_2 слоя (12.9%) и в 1.3 раза для HfO_2 слоя (11.1%). Наблюдаемое различие для образцов с TiO_2 и ZrO_2 фотоэлектродами

обусловлено действием различных механизмов переноса носителей заряда. В первом случае перенос заряда осуществляется через зону проводимости, тогда как во втором случае он происходит путем прыжкового механизма по дефектным состояниям в запрещенной зоне. Существенно, что рекомбинационные потери на границе раздела ZrO_2 /перовскит оказались ниже, чем для TiO_2 /перовскит. В результате, при снижении интенсивности освещения эффективность ПСЭ на основе ZrO_2 практически не меняется, тогда как КПД образца с TiO_2 материалом падает на ~20%. Также было показано, что незначительное увеличение величины ширины запрещенной зоны фотоэлектрода приводит к существенному снижению эффективности ПСЭ во всем диапазоне значений интенсивностей освещения, как это наблюдалось в случае с HfO_2 .

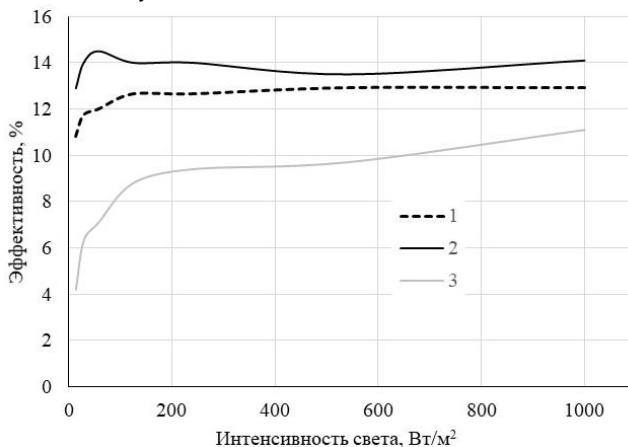


Рис. 1. Зависимость эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую от интенсивности освещения для ПСЭ на основе наноструктурированного слоя: 1 - TiO_2 , 2 - ZrO_2 и 3 - HfO_2 .

Таким образом, было установлено, что фотоэлектроды на основе наноструктурированных слоев ZrO_2 с очень широкой запрещенной зоной являются перспективными для конструирования высокоэффективных ПСЭ для работы в широком диапазоне значений интенсивности освещения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01042.

Литература

- [1] K.G. Reddy, T.G. Deepak, G.S. Anjusree, S. Thomas, S. Vadukumpully, K.R.V. Subramanian, S.V. Nair, A.S. Nair *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 6838 (2014).
- [2] S. Yun, Y. Qin, A.R. Uhl, N. Vlachopoulos, M. Yin, D. Li, X. Han, A. Hagfeldt *Energy Environ. Sci.* **11** 476 (2018).
- [3] K. Wang, W.S. Subhani, Y. Wang, X. Zuo, H. Wang, L. Duan, S. Liu *Adv. Mater.* **31** 1902037 (2019).
- [4] O.I. Shevaleevskiy, A.B. Nikolskaia, M.F. Vildanova, S.S. Kozlov, O.V. Alexeeva, A.A. Vishnev, L.L. Larina *Russ. J. Phys. Chem. B* **12** 663 (2018).

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ МНОГОУРОВНЕВЫХ ОПТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК Sn-Ge₂Sb₂Te₅

П.И. Лазаренко¹, В. Ковалюк², П. Ан², В. Глухенькая¹, Viktor Takáts³, Т. Кулевой⁴,
А. Голиков², А. Якубов¹, А. Шерченков¹, С. Козюхин⁵, Г. Гольцман²

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград

²Московский педагогический государственный университет, Москва

³Institute for Nuclear Research, Hungarian Academy of Sciences, Венгрия

⁴НИЦ "Курчатовский институт" - ИТЭФ", Москва

⁵Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

тел: (925) 205-2226, эл. почта: lpi@org.miet.ru

Тонкие пленки Ge₂Sb₂Te₅ (GST225) широко используются для перезаписываемых оптических (DVD, Blu-Ray) и электрических (PCRAM) запоминающих устройств. Однако сочетание преимуществ GST225 с современными достижениями вызывает активный исследовательский интерес к поиску новых областей их применения в нанопотонных устройствах на кристалле (модуляторы, кольцевые резонаторы, плазмонные структуры) [1]. В данной работе мы исследуем влияние имплантации ионов олова на структурные и оптические свойства аморфных тонких пленок GST225, а также параметры изготовленных балансных делителей луча и интерферометров Маха-Цендера на их основе.

С применением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), комбинационного рассеяния света (КРС) и эллипсометрии показано, что введение олова в GST225 приводит к эффективному замещению атомов Ge и образованию низкоэнергетических связей Sn-Te и сопровождается изменением оптических свойств аморфных тонких пленок GST225. В результате увеличения концентрации слабых связей и коэффициента экстинкции пороговые энергии процессов импульсной лазерной кристаллизации и аморфизации снижаются, а эффективный коэффициент поглощения, определенный по результатам прямых исследований интерферометров Маха-Цендера, увеличивается. Данный результат открывает возможность применения данного подхода модификации для уменьшения энергопотребления разрабатываемых на основе GST225 устройств нанопотоники.

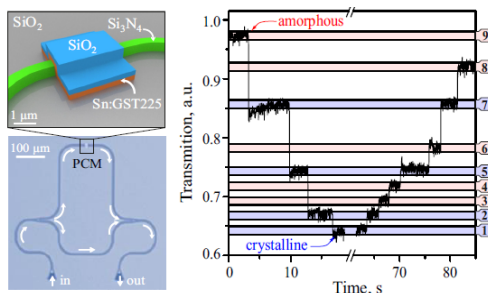


Рис. 1 – Схематичное изображение и микрофотография изготовленного интерферометра Маха-Цендера, а также демонстрация возможности многоуровневого переключения

Возможность использования тонких пленок GST225, легированных оловом, для полностью оптической многоуровневой обратимой записи была продемонстрирована экспериментальными измерениями изготовленных на кристалле балансных делителей луча (50:50). Переключение между 9 различными

уровнями было выполнено как последовательно, так и через несколько уровней (рисунок 1), что позволяет говорить об универсальности данных элементов и отсутствии необходимости полного стирания информации перед проведением операции переключения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10322).

Литература

[1] M. Wuttig et al, Nature Photonics, **11**, 465 (2017)

РАЗРАБОТКА КОНТАКТНОЙ СЕТКИ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ФЭП МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ

С.Н. Аболмасов², А.С. Абрамов^{2,3}, Е.И. Теруков^{1,2,3}, Г.Г. Шелопин²,
А.В. Кочергин^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

² Общество с ограниченной ответственностью «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике», Санкт-Петербург

³ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

E-mail: tem47@mail.ru

Фотоэлектрическая промышленность играет решающую роль в мировом энергетическом сценарии, чтобы конкурировать с другими возобновляемыми и традиционными источниками энергии. Солнечные элементы на основе кристаллического кремния доминируют на рынке фотоэлектрических систем, около 90% солнечных модулей [1]. Процесс изготовления кремниевых ФЭП состоит из нескольких основных технологических операций [2], текстурирование, создание легированных слоев, покрытие антиотражающим слоем и контактную металлизацию. В свою очередь этап контактной металлизации выполняет важнейшую роль, а именно сбор электрических носителей заряда.

На сегодняшний день основным методом создания контактной сетки является трафаретная печать с использованием серебросодержащих паст. Хотя эта технология хорошо зарекомендовала себя высокой производительности и простотой процесса, она имеет существенные недостатки, а именно: ограничения по размеру токопроводящих гребенок и высокую стоимость серебряной пасты. Эти обстоятельства побуждают заняться поиском альтернативного материала для создания контактной сетки, одним из которых может стать медь [4].

В данной работе для формирования медной контактной сетки используется метод электрохимического осаждения. Вначале на поверхности кристаллического кремния, покрытого слоем ИТО, методом магнетронного напыления наносятся барьерный слой и затравочный медный слой. Затем методом струйной печати на поверхности формируется рисунок контактной сетки и проводится электрохимическое осаждение меди. На последнем этапе удаляется защитная маска с удалением барьерного и затравочного медного слоя под маской.

В ходе исследований проведены эксперименты, по созданию медной контактной сетки, на полноразмерных образцах гетероструктурных ФЭП размером 156.75 × 156.75 мм..

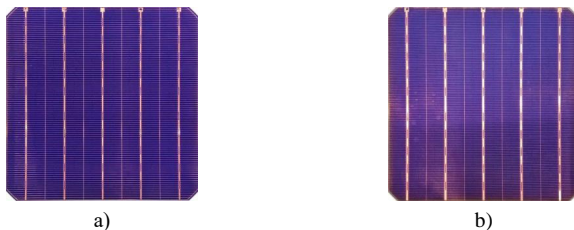


Рис. 1 Снимки изготовленных образцов: а) фронтальная поверхность образца; б) тыльная поверхность образца;

На полученных образцах был исследован профиль поверхности медной контактной сетки, см. рис. 2. Изучение профиля поверхности контактной сетки показало следующие результаты, ширина токопроводящей шины составила 1 мм, высота 16 мм, ширина токопроводящей гребенки составила 45 мкм, высота 20 мкм соответственно. Снимок медной контактной сетки, полученный с помощью оптического микроскопа представлен на рисунке 3. Основным показателем при изучении профиля поверхности контактной сетки является ширина токопроводящей гребенки, так как этот показатель напрямую зависит от количества потерь захвата солнечной энергии из-за затенения активной области поверхности. В будущем планируется достичь меньших значений ширины токопроводящей гребенки путем регулирования параметром струйного принтера и исследования различных чернил.

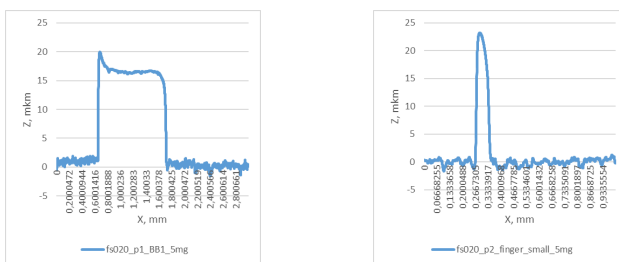


Рис. 2 Измерения снимка токопроводящей гребенки, полученного с помощью оптического микроскопа.

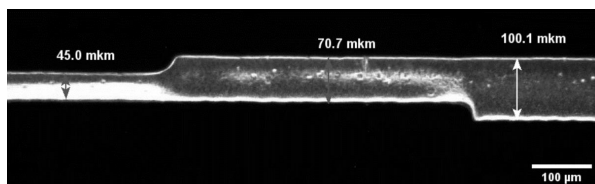


Рис. 3 Измерения снимка токопроводящей гребенки, полученного с помощью оптического микроскопа.

Исследование вольтамперных характеристик показало, что полученные опытные образцы имеют КПД 22% и значение фактора заполнения 81%. Полученные результаты стимулируют продолжение работ в направлении создания медной контактной сетки гетероструктурных ФЭП.

- [1] Koch W, Endros AL, Franke D, et al. Bulk crystal growth and wafering for PV // Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. pp. 205-254, 2003
- [2] Saravanan S, Suresh ChSR, Subraveti VV, Kumar KC, Jayaram UK. Effects of texture additive in large-area diamond wire cut multicrystalline silicon solar cells // Photovoltaics International. Vol. 42, pp. 46-49, 2019
- [3] International Technology Roadmap for Photovoltaic, ITRPV, 10th Edition, 2019, itrpv.net
- [4] Mehul CR, Chetan SS. Review of Ni-Cu based front side metallization for c-Si solar cells // Journal of Solar Energy. Vol. 2013. pp. 1-20, 2013

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОСРЕДСТВОМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ОДНОСЛОЙНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В.С. Гурченко, А.С. Мазинов, А.С. Тютюник, Н.И. Карпенко

КФУ им. В.И. Вернадского, Симферополь

тел.: (3652) 60-82-60, эл. почта: mazinovas@cfuv.ru

В настоящее время развитие технологий солнечной фотопреобразующей микроэлектроники, вынуждает исследователей разрабатывать различные подходы и методы, улучшающие эффективность неорганических солнечных батарей, которые позволят снизить стоимости единицы вырабатываемой энергии. Разрабатываются различные антиотражающие покрытия, в частности использование NiO в качестве внешнего слоя кремниевого солнечного элемента выступает проводящим токособирающим антибликовым покрытием [1]. В свою очередь, повышение температуры солнечных батарей, также негативно влияет на КПД [2]. Применение покрытия TiO₂ позволяет снизить температуру на солнечных элементах не ухудшая эффективность последних, а также повысить коэффициент заполнения (fill factor) [3]. Преобразование падающего солнечного излучения в монохроматический спектр с использованием люминесцентных солнечных концентраторов, позволяет получить КПД более 15% [4].

Анализируя множество подходов увеличения эффективности фотопреобразующих устройств, перспективными на наш взгляд являются люминесцентные покрытия. Целью настоящей работы было исследование эффектов воздействия электромагнитных волн оптического диапазона на производные изатина, а также нанесение таких структур на лицевую поверхность кремниевых солнечных элементов. В ходе данной работы было задействовано четыре модификации тонкопленочных изатинов: изатин-β-анил C₁₄H₁₀N₂O (изатин 1), фенилгидразон изатина C₁₄H₁₁N₃O (изатин 2), фенилгидразон 5-бромизатина C₁₄H₁₀BrN₃O (изатин 3) и фенилгидразон 5-фторизатина C₁₄H₁₀FN₃O (изатин 4) [5].

Исследование поглощения электромагнитного излучения органическими пленками в видимом диапазоне осуществлялось при помощи спектрофотометра GBC Cintra 4040. Спектры люминесценции измерялись посредством спектрофлуориметра FluoroMax-4.

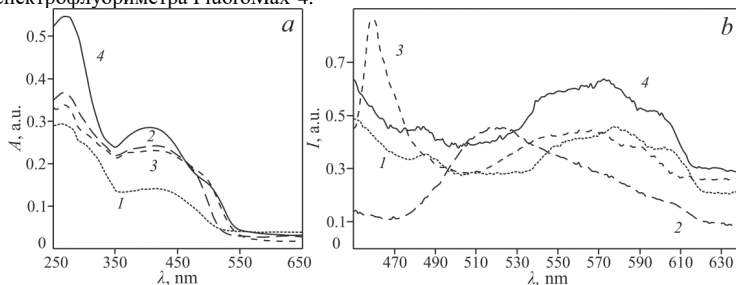


Рис. 1 Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) пленок изатинов (1–4).

Спектры поглощения четырех модификаций плёнок изатина характеризуются двумя максимумами: 250–350 и 350–450 нм (рис. 1а). Изменение молекулярной структуры молекулы изатина 1, привело к увеличению коэффициента поглощения, при этом максимальное поглощение наблюдается у модификации изатина с фтором (изатин 4), в диапазоне 270–280 нм. Характерной особенностью таких материалов является переизлучение ультрафиолетового спектра в видимый диапазон.

Максимумы возбуждения изитиновых пленок лежат в диапазоне 350–365 нм, в свою очередь люминесценция данных материалов соответствует длинам волн: 450–610 нм (рис. 1b).

Вольт-амперные характеристики кремниевых солнечных элементов, а также образцов с нанесенными на поверхность плёнками изитина четырёх модификаций исследовались при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A (рис 2a). В качестве источника излучения использовалась ультрафиолетовая светодиодная матрица, мощность излучения которой составляла порядка 1.2 Вт, с максимумом спектра 385 нм (рис 2b). Три модификации изитина (1-3), нанесенные на поверхность солнечного элемента, обладают характеристиками, параметры которых ниже чистого солнечного элемента. Однако нанесение четвертой модификации изитина с фтором позволило повысить эффективность фотопреобразователя.

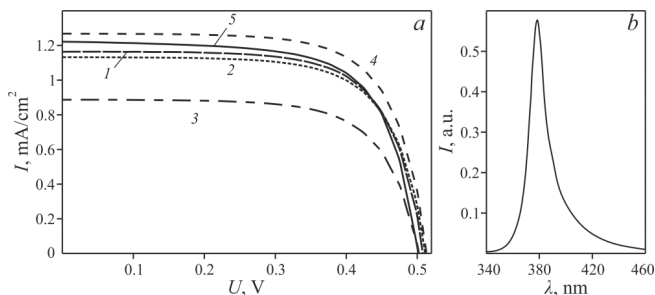


Рис. 2 Вольт-амперные характеристики (а) солнечного элемента с пленками изитина (1-4), чистый элемент (5), а также спектр источника излучения (b)

В рамках данной работы показаны результаты исследования оптических спектров и спектров люминесценции четырех модификаций пленок изитиновых. Исследуемые органические материалы поглощают электромагнитное излучение в диапазоне 250–450 нм. Максимальное поглощение, при длине волны 270 нм, наблюдается в модификации фенилгидразон 5-фторизитина. Анализируя спектры люминесценции представленных материалов, можно говорить о перспективе использования их в качестве люминесцентных солнечных концентраторов. Преобразование ультрафиолетового диапазона в зеленую область позволит повысить устойчивость фотопреобразователя к УФ-разрушению. Добавление тонкой плёнки модификации изитина с фтором на поверхность солнечного элемента позволило улучшить характеристики элемента в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Эффективность кремниевого солнечного элемента с органическим слоем в сравнении с чистым элементом, возросла более чем на 8%.

Литература

- [1] H-S Kim, J.E. Park, M. Patel, H. Kim, D.S. Kim, S.K. Byeon, D. Lim, J. Kim *Materials Letters* **174** 10-13 (2016).
- [2] A. Razak, Y. Irwan, W.Z. Leow, M. Irwanto, I. Safwati, M. Zhafarina *International Journal on Advanced Science Engineering and Information Technology* **6** 682 (2016).
- [3] F.K. Mohd Zaini, V. Balakrishnan, A. Syafiq, N.A. Rahim, A.K. Pandey, R. Kasi, R. Subramaniam *Pigment and Resin Technology* **49** 26-32 (2020).
- [4] M. Rafiee, S. Chandra, H. Ahmed, S.J. McCormack *Optical Materials* **91** 212-227 (2019).
- [5] A.N. Gusev, A.S. Mazinov, A.S. Tyutyunik, I.Sh. Fitaev, V.S. Gurchenko, E.V. Braga *Technical Physics* **66** 84–92 (2021)

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА p-n ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОВОЛОКОН ZnO и NiO

М.Н. Мартышов¹, В.Б. Платонов², П.К. Кашкаров^{1,3}

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва

²МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва
тел: (495) 939-39-22, эл. почта: mmartyshov@mail.ru

Оксиды металлов являются важным классом соединений, используемых для создания газовых сенсоров, катализаторов, фотопреобразователей, элементов памяти и т.д. [1,2]. В последние годы внимание исследователей привлекают наноструктурированные оксиды металлов. Наноструктурирование приводит к резкому увеличению отношения поверхности материала к его объему, в результате чего данные материалы обладают уникальными свойствами. Оксиды металлов могут обладать как n-типом (ZnO, In₂O₃, TiO₂, SnO₂), так и p-типом (Co₃O₄, NiO, Cu₂O) проводимости. Особый интерес представляют гетероструктуры, содержащие два оксида металла с разным типом проводимости (p-n гетероструктуры). Такие гетероструктуры могут использоваться как полупроводниковые диоды, транзисторы, сенсоры и солнечные элементы. В настоящее время исследуются различные типы p-n гетероструктур, начиная от смесей и заканчивая сложными структурами типа "ядро-оболочка". Известно, что формирование гетеропереходов существенным образом изменяет электрофизические свойства материала. Исследования подобных p-n гетероструктур может способствовать разработке новых типов высокочувствительных газовых сенсоров [3], а также созданию эффективных солнечных элементов на основе оксидов металлов [4]. В данной работе исследованы электрофизические свойства гетероструктур, созданных на основе нановолокон n-ZnO и p-NiO, а также проведено их сравнение со свойствами чистых оксидов металлов.

Для получения экспериментальных образцов использовался метод электроспиннинга. Суть метода состоит в вытягивании полимерного раствора, подаваемого через тонкую иглу, под действием сильного электрического поля и осаждении полученных волокон на подложке. Синтезированные методом электроспиннинга порошки оксидов металлов, сохраняющие волокнистую структуру, наносились на покрывное стекло, высушивались в течение 24 часов и отжигались при 550 °С в течение 5 часов. Гетероструктура ZnO/NiO была получена путем смешивания порошков ZnO и NiO в соотношении 1:1 и последующим нанесением на стеклянную подложку. Для исследования электрофизических свойств на поверхность пленок напылялись золотые контакты размером 2x3 мм² с расстоянием между ними 150 мкм.

Структурные свойства полученных порошков нанокристаллических оксидов металлов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss NVision 40 electron microscope), рентгеновской дифракции (ДРОН-3) и низкотемпературной адсорбции азота (Micromeritics Chemisorb 2750). Полученные микрофотографии свидетельствуют о том, что порошки ZnO и NiO обладают схожей структурой и состоят из волокон диаметром 150-300 нм. В результате термического отжига образцов происходит образование нанокристаллов внутри данных волокон. Средний размер нанокристаллов, определенный по уширению дифракционных пиков, в образцах ZnO и NiO составлял 33 и 8 нм соответственно.

На рисунке 1 показаны микрофотографии образца ZnO/NiO после нанесения на стеклянную подложку, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Из рисунка видно что волокнистая структура образца частично сохраняется.

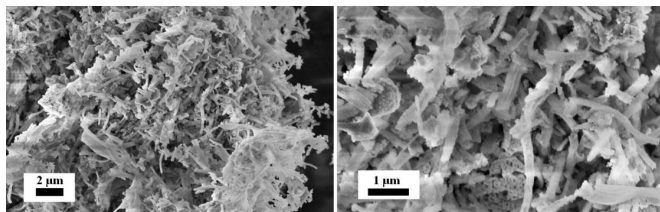


Рис. 1. Микрофотографии гетероструктуры ZnO-NiO.

В данной работе исследованы электрические и фотоэлектрические свойства полученных образцов нанокристаллических ZnO и NiO, а также p-n гетероструктуры ZnO/NiO. В частности, измерены температурные зависимости проводимости образцов (рисунок 2). Показано, что данные зависимости имеют активационный характер. При этом величина проводимости гетероструктуры существенно ниже проводимости чистого ZnO и по-видимому определяется возникающими в структуре гетеропереходами.

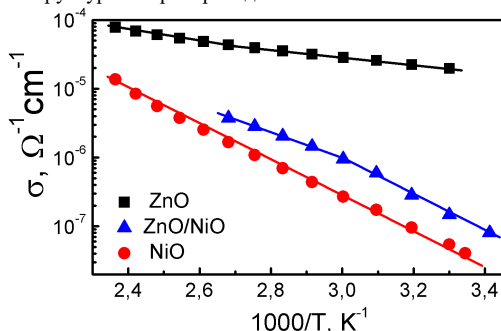


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости образцов.

Также изучены фотоэлектрические свойства полученных образцов. Измерены кинетики нарастания и спада фотопроводимости. Проведено сравнение характерных времен нарастания и спада фотопроводимости для чистых оксидов и гетероструктуры на их основе. Полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о существенной влиянии возникающих в гетероструктуре p-n переходов на ее электрические и фотоэлектрические свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-20101.

Литература

- [1] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, *Sensors* **10**, 5469 (2010).
- [2] A. Arora, V. Jaswal, K. Singh, and R. Singh, *Orient. J. Chem* **32**, 2035 (2016).
- [3] C. W. Na, H.-S. Woo, I.-D. Kim, and J.-H. Lee, *Chem. Commun.* **47**, 5148 (2011).
- [4] M. Patel, H.-S. Kim, J. Kim, J.-H. Yun, S. J. Kim, E. H. Choi, and H.-H. Park, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **170**, 246 (2017)

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОРОШКИ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ

Л.С. Хорошко, Д.А. Парафинюк, Н.В. Гапоненко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

тел: (103017) 293-8869, эл. почта: L_Khoroshko@bsuir.by

Наноструктурные материалы, получаемые золь-гель методом и содержащие в качестве легирующей примеси ионы лантаноидов, могут демонстрировать интенсивную люминесценцию в широком диапазоне длин волн. Возбуждение люминесценции может осуществляться как оптическим, так и жестким излучением, включая рентгеновские лучи и пучки электронов. Примечательно, что в оптическом диапазоне длин волн ионы лантаноидов в наноструктурных материалах демонстрируют стоксову и антистоксову люминесценцию. Легированные лантаноидами материалы, получаемые золь-гель методом, демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) и перспективны для конверсии ионизирующих излучений [1, 2]. В данной работе рассмотрены результаты золь-гель синтеза и анализа морфологии и ФЛ наноструктурированных порошков алломоитриевого граната (АИГ), легированных тербием, неодимом и эрбием, и комбинированных покрытий на их основе.

Для получения порошков использовали золь-гель синтез по модифицированной методике Печини и метод цитратного геля. Различие методик заключается в отсутствии в составе золя, получаемого по методу цитратного геля, многоатомных спиртов. Таким образом, формирование каркаса ксерогеля происходит не в полимерной матрице, как в методиках типа Печини, а за счет образования хелатных комплексов непосредственно с анионами конечного соединения. Золи, получаемые по методу цитратного геля, отличаются более длительным сроком хранения, конечный продукт ожидается с меньшим количеством органических примесей [1]. Золи по методикам Печини позволяют ожидать формирование монофазных тонких пленок на различных поверхностях [2]. Порошки из приготовленных золь получили путем многостадийной термической обработки, включающей ступенчатый подъем температуры и окончательный отжиг в течение 30 мин при 1000 °С. В качестве легирующих ионов использовали лантаноиды: эрбий, тербий, неодим и европий. Спектры люминесценции порошков АИГ с различными легирующими ионами представлены на рис. 1.

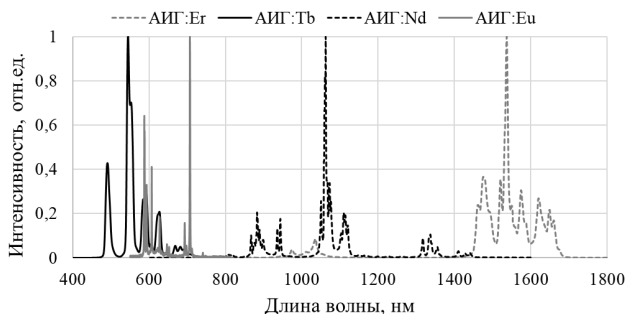


Рис. 1. Спектры люминесценции наноструктурных порошков АИГ, длина волны возбуждения люминесценции для АИГ:Er и АИГ: Nd – 532 нм, для АИГ:Tb и АИГ:Eu – 270 нм

Во всех порошках при возбуждении излучением соответствующей длины волны наблюдается люминесценция, характерная для легирующего иона со штарковским расщеплением в кристаллическом поле АИГ. В порошках АИГ с эрбием также наблюдается ап-конверсия инфракрасного излучения в видимый диапазон [3]. Формирование фазы $Y_3Al_5O_{12}$ подтверждается рентгеновским дифракционным анализом, средний размер областей когерентного рассеяния составляет 28–52 нм.

Диспергированием готовых порошков гранатов в пленкообразующих золях можно получить суспензии, пригодные для формирования комбинированных покрытий на различных подложках. Легированный лантаноидами порошок АИГ при диспергировании и последующих операциях формирования пленок сохраняет свои люминесцентные свойства. На рис. 2 представлен спектр люминесценции комбинированного покрытия, сформированного на кремниевой пластине, из суспензии на основе порошка АИГ:Er и золя АИГ. Максимум люминесценции



Рис. 2. Спектр люминесценции комбинированного покрытия, содержащего эрбий, $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм

полосы, обусловленной оптическим переходом трехвалентного эрбия $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, отмечается на 532 нм. Для полученных пленок из суспензий нивелируется наблюдаемая для порошка АИГ:Er полоса люминесценции в области 950–1050 нм (оптический переход $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) за счет присутствия собственного излучения подложки в области 1140 нм, связанной с межзонной рекомбинацией в кремниевых

подложках, что ранее наблюдали для легированных эрбием пленок титаната стронция и диоксида титана, сформированных золь-гель методом на монокристаллическом кремнии [4]. При формировании покрытий их суспензий на основе порошков АИГ:Er и золь-гелей диоксида титана и оксида кремния помимо сохранения люминесцентных свойств порошка можно также добиться снижения конечной температуры синтеза готового покрытия до 450 °С.

Таким образом, золь-гель технология позволяет получать наноструктурные порошки люминофора, содержащие ионы лантаноидов, а описанная в работе методика синтеза может представлять интерес как для формирования пленок с эффектом усиления люминесценции легирующего иона, так и для снижения температуры синтеза покрытий с заданными люминесцентными свойствами. Комбинированное покрытие сохраняет люминесцентные свойства наноструктурного порошка, не требуя высокотемпературной обработки при выборе соответствующего золя для суспензии.

Литература

- [1] L.S. Khoroshko, N.V. Gaponenko, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, T.F. Raichyonok, S.A. Tikhomirov *JAS* **83** 358 (2016)
- [2] M.V. Rudenko, N.V. Gaponenko, A.V. Mudryi, T.I. Orekhovskaya *JAS* **83** 121 (2016)
- [3] L.S. Khoroshko, N.V. Gaponenko, M.V. Rudenko, K.S. Sukalin, A.V. Mudryi, Yu.V. Radyush *JOT* **86** 124 (2019)
- [4] M.V. Руденко, Л.С. Хорошко, Н.В. Гапоненко, А.В. Мудрый, Т.Ф. Райчѐнок *Докл. БГУИР* **7** 88 (2017)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОЙ ГИБРИДНОЙ ПОДЛОЖКИ Si(111)/НАНО 3С-SiC ПОСЛЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДНЫМ КОЛЛОИДНЫМ РАСТВОРОМ, СОДЕРЖАЩИМ ЛЮМИНОФОР $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S:Cu,Ag$

Н.М. Сергеева, С.П. Богданов

Санкт-Петербургский государственный Технологический институт
тел: (812) 494-9397, факс: (812) 712-7791, эл. почта: Alnserg41@mail.ru

Люминофоры (ЛФ) на основе твёрдых растворов сульфидов кадмия и цинка $Cd_{1-x}Zn_xS$, полученные осаждением из водных коллоидных растворов (ВКР), обладают хорошими оптическими свойствами и переменными цветовыми характеристиками в видимой области спектра [1]. Эти ЛФ - перспективные оптические среды нового вида для применений в оптоэлектронике, в солнечной энергетике. Как правило, ЛФ данного состава наносят на стеклянные подложки. Однако, весьма интересным и перспективным может быть их композиция на пористой гибридной (двухслойной) подложке Si(111)/нано 3С-SiC [2, 3]. Эти подложки отечественного производства были получены в 2008 г. Процесс их синтеза заключается в том, что на поверхности монокристаллического кремния формируют слой нанокристаллического карбида кремния. При этом, после достижения определённой толщины новообразованного низкодефектного эпитаксиального слоя SiC под ним образуются пустоты (поры). Размер пор 1–5 мкм при толщине плёнки SiC ~ (20–100) нм [2, 3]. Пористый буферный слой внутри матрицы кремния позволяет получить не только низкодефектные эпитаксиальные полупроводниковые плёнки SiC высокого качества без трещин, с совершенной кристаллической структурой, но и улучшить оптические, люминесцентные и электрические свойства. Сочетание уникальных оптических и люминесцентных свойств полупроводников на основе $Cd_{1-x}Zn_xS$ с подложкой Si/нано 3С-SiC может привести к созданию целого класса приборов нового поколения. Кристаллы Si и твёрдого раствора $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$ имеют кубические кристаллические решётки с близкими параметрами ($a_{Si} \approx a_{Cd_{0,1}Zn_{0,9}S} \approx 0,543$ нм. Пространственные группы в кристаллической структуре Si и $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$ соответственно, Fd-3m и F 43m [4]. Поэтому целью работы являлось исследование поверхности пористой гибридной Si(111) подложки, после модифицирования ВКР, содержащим люминофор $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S:Cu,Ag$.

Для модификации исследуемых подложек на них осаждали слой люминофора из коллоидного водного раствора. Подложки выдерживали в ВКР при нормальных условиях. Выращенную поликристаллическую плёнку на поверхности подложки после комплексного исследования удалили, а поверхность ещё раз исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и инфракрасной (ИК) спектроскопии отражения. Морфология поверхности, пористая структура и результат ИК спектроскопии отражения до модифицирования (исходная поверхность) гетероструктуры p-Si(111)/3С- SiC (111) приведены на рис. 1 а-с. Также, за исключением пористой структуры, приведены после модифицирования на рис. 1d, e.

Как видно на рис. 1а поверхность исходной подложки, её среднеквадратичная шероховатость находилась в районе 9 нм [3]. На рис. 1b видны поры разного размера и формы, которые неравномерно распределены под поверхностью эпитаксиальной плёнки 3С-SiC. На рис. 1с приведён слабый по интенсивности спектр ИК отражения от поверхности исходной подложки [6]. Как видно модифицированная подложка по морфологии поверхности в режиме контраста

вторичных электронов (рис. 1d) и по спектру ИК-отражения (рис. 1e) отличается от исходной (рис. 1a-c). На рис. 1d обнаружены островки из скоплений адсорбированных кристалликов ЛФ разного состава, в том числе $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S:Cu,Ag$. Белые и голубые островки по набору химических элементов (методом микроанализа) интерпретированы как оксид кремния.

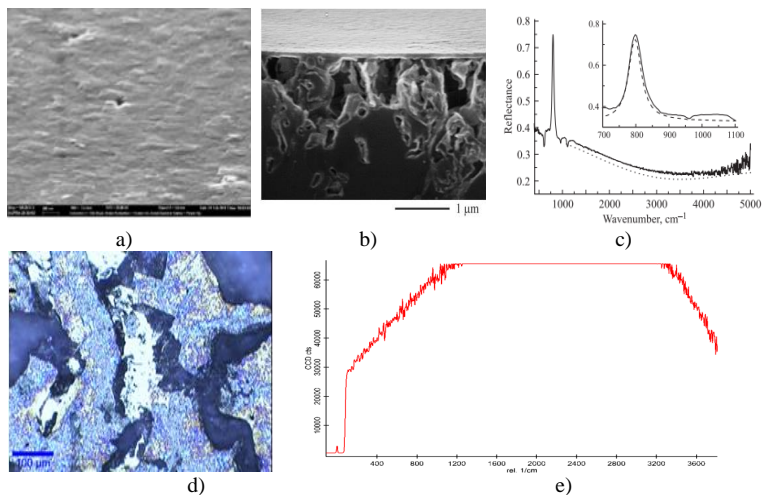


Рис. 1. РЭМ изображения во вторичных электронах поверхности подложки: а) исходной, д) модифицированной в режиме контраста, б) изображение среза исходной подложки [5]; спектры ИК отражения: с) слоёв SiC исходной подложки [5], е) модифицированной ВКР подложки.

На ИК спектре модифицированной подложки (рис.1 е) наблюдается высокая интенсивность сигналов оптического отражения в условных единицах в широком диапазоне оптических частот (cm^{-1}) от 700 до 3300 ($14\mu m - 3\mu m$). Этот эффект связали с адсорбцией частиц люминофора в процессе его нанесения.

Заключение. На основе результатов исследования морфологии поверхности и анализа спектров отражения от подложки $p-Si(111)/3C-SiC(111)$, модифицированной ВКР, установлено, что поверхность подложки обладает адсорбционной способностью к $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S:Cu,Ag$. Кроме того, на поверхности подложки образуются островки оксида кремния, и она становится гидрофильной. Эти результаты приводят к усилению отражательной способности подложки и поэтому могут найти практическое применение в производстве сенсоров.

Авторы выражают благодарность профессору С.А.Кукушкину за поддержку, тёплую благодарность научному сотруднику А.В.Редкову за электронно-микроскопические измерения. а также спектры инфракрасной спектроскопии.

Литература

- [1] Н.М.Сергеева, С.П.Богданов, Ш.О. Омаров *Известия СПбГТИ(ТУ)* **46** 53-57 (2018)
- [2] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov *J.Applied Physics* **113** 024909-1-024909-7 (2013)
- [3] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov *J of Physics D: Applied Physics* **47** 313001 (2014)
- [4] N.M.Sergeeva, S.P.Bogdanov, A.V.Redkov *Materials Physics and Mechanics* **42** 396-406 (2019).
- [5] С.А. Грудинкин, В.Г.Голубев, А.В.Осипов, Н.А.Феоктистов, С.А.Кукушкин *ФТТ* **57** 2469 (2015)

СТРУКТУРА НАНОПОРОШКОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В.Ю. Колосов¹, А.А. Юшков¹, Н.С. Кожевникова²

¹Уральский Федеральный университет, Екатеринбург

²Институт Химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

эл. почта: enlab@urfu.ru

Нанопорошки ZnS и ZnS, допированного скандием, исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Фазовый состав определен расшифровкой кольцевых электронограмм (ЭГ) и прямыми измерениями параметров кристаллической решетки на снимках прямого разрешения (ВРЭМ). Установлено присутствие вюрцитной и сфалеритной фаз. Рассмотрена структура дефектов в частицах.

Активно растущая отрасль солнечной энергетики требует поиска новых материалов для создания фотоэлектрических ячеек повышенной эффективности. Работы отечественных и зарубежных научных групп в последние годы привели к появлению элементов QDDSSC (quantum dots dye-sensitized solar cell), где в качестве красителей предлагаются наночастицы халькогенидов металлов, которые при уменьшении пороговых размеров проявляют свойства квантовых точек [1, 2]. В качестве красителей наиболее перспективны сульфиды металлов, что вызвано поглощением ими части оптического спектра, на которую приходится максимум интенсивности солнечного излучения.

Нанопорошок ZnS получен химическим осаждением из водных растворов хлорида цинка, аммиака и тиацетамида путем взаимодействия комплексных катионов цинка $Zn(NH_3)_n^{2+}$ с тиацетамидом. Нанопорошок формирует на подложке скопления агломератов размерами до микрометров, Рис. 1 а. Агломераты рыхлые, комковидные, размерами десятки-сотни нм. Размеры наночастиц в составе агломератов достигают 20 нм, Рис. 1 б. Измерения на ВРЭМ-снимках показали преобладание фазы вюрцита, также обнаруживается фаза сфалерита. Решетка в образце ZnS сильно искажена и насыщена точечными и линейными дефектами, вплоть до частичной аморфизации, Рис. 1 в. ЭГ, полученные от агломератов, имеют вид кольцевых, с однородными, заметно уширенными кольцами, Рис. 1 г. По результатам расшифровки ЭГ установлено наличие в образце фазы вюрцита (JCPDS 36-1450). Однако, один из рефлексов на ЭГ может быть сопоставлен плоскости сфалерита (200) (JCPDS 05-0566).

Порошок сульфида цинка, допированного скандием ZnS-Sc, получен методом химической конденсации из водных растворов сульфата цинка и сульфида натрия в присутствии сульфата скандия. В растворе происходит взаимодействие катионов цинка $4n^{2+}$ и сульфид-анионов S^{2-} , при котором одновременно происходит допирование наночастиц ZnS катионами скандия Sc^{3+} . На подложку материал осаждается в основном в виде отдельных агломератов преимущественно округлой формы, размеров в пределах 100 нм, иногда образующих скопления из нескольких единиц, Рис. 2 а. Прямые измерения на ВРЭМ-снимках указывают в основном на фазу вюрцита, Рис. 2 б, присутствие сфалерита определяется лишь с большой погрешностью. В сравнении с образцом ZnS, кристаллическая структура наночастиц образца ZnS-Sc менее дефектна. Однако, в них так же нередки дислокации и радиальные искривления, Рис. 2 в. ЭГ от агломератов, Рис. 2 г, так же указывают на преобладание фазы вюрцита в образце.

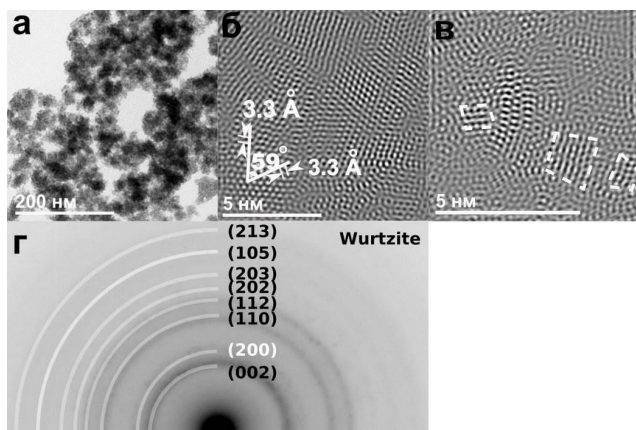


Рис. 1. а – ПЭМ-снимок агломератов наночастиц образца ZnS; б – фурие-фильтрованный ВРЭМ-снимок частицы образца ZnS с измерениями межплоскостных расстояний и угла, указывающих на фазу вюрцита; в – фурие-фильтрованный ВРЭМ-снимок высокодефектной частицы образца, пунктиром выделены области, в которых сохранен кристаллический порядок; г - ЭГ образца с выделенными индицированными точечно-кольцевыми рефлексами, соответствующими фазе вюрцита (черные индексы) и сфалерита (белый индекс).

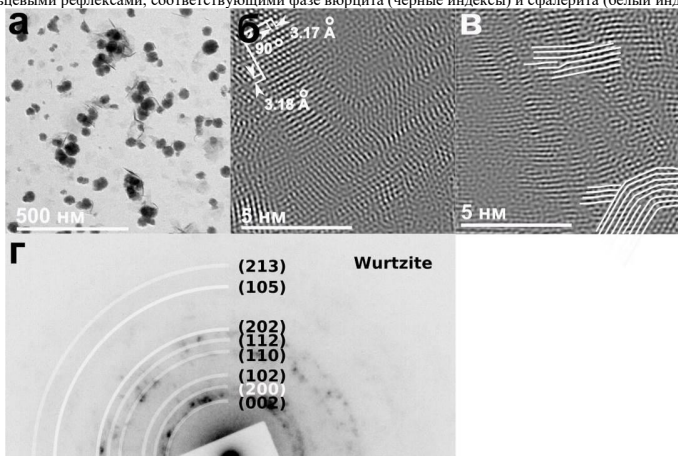


Рис. 2. а – ПЭМ-снимок агломератов наночастиц образца ZnS:Sc; б – фурие-фильтрованный ВРЭМ-снимок частицы образца ZnS:Sc с измерениями межплоскостных расстояний и угла, указывающих на фазу вюрцита; в – фурие-фильтрованный ВРЭМ-снимок частицы образца, линиями выделены некоторые дефекты упаковки; г - ЭГ образца с выделенными индицированными точечно-кольцевыми рефлексами, соответствующими фазе вюрцита (черные индексы) и сфалерита (белый индекс).

Литература

- [1] Н.К. Jun, М.А. Careem, А.К. Arof *Renewable & Sustainable Energy Rev.* V. 22, p. 148-167 (2013)
 [2] XL. Zhang, JH. Liu, JD. Zhang, N. Vlachopoulos, E.M.J. Johansson *Phys. Chem. Chem. Phys.* V. 17, p. 12786-12795 (2015)

Работа выполнена при частичной поддержке Гранта РФФИ 19-32-90255
 Аспиранты

ПРИМЕНЕНИЕ ПОДЛОЖЕК НА ОСНОВЕ МУЛЬТИ, КВАЗИ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГЕТЕРОПЕРЕХОДНЫХ ФЭП a-Si:H/c-Si

А.С. Абрамов^{1,2}, В.Н. Вербицкий^{1,2}, И.А. Няпшаев^{1,2}, А.В. Семенов^{1,2}, Е.И. Теруков^{1,2}, Г.Г. Шелопин¹, К.В. Емцев¹

¹НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике, 194021, г. Санкт-Петербург

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

тел: (812) 292-7173, эл. почта: vnverbitskiy@mail.ru

На сегодняшний день гетероструктурная технология (НТ) изготовления фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе кремния, где формирование структуры осуществляется при помощи газофазного осаждения тонких пленок аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) на кристаллическую кремниевую подложку, является одной из перспективных и активно развивающихся.

В работе приведены результаты изготовления НТ ФЭП с применением мульти, квази-монокристаллических кремниевых подложек, выращенных методом направленной кристаллизации, и монокристаллических кремниевых подложек, выращенных методом Чохральского. Изготовление ФЭП проводилось на полноразмерных пластинах 156x156мм². На рисунках приведены: структура элемента, результаты формирования рельефа поверхности (снимки растровой электронной микроскопии) на разных этапах формирования рельефа поверхности и спектры отражения, а также результаты измерения вольтамперных характеристик.

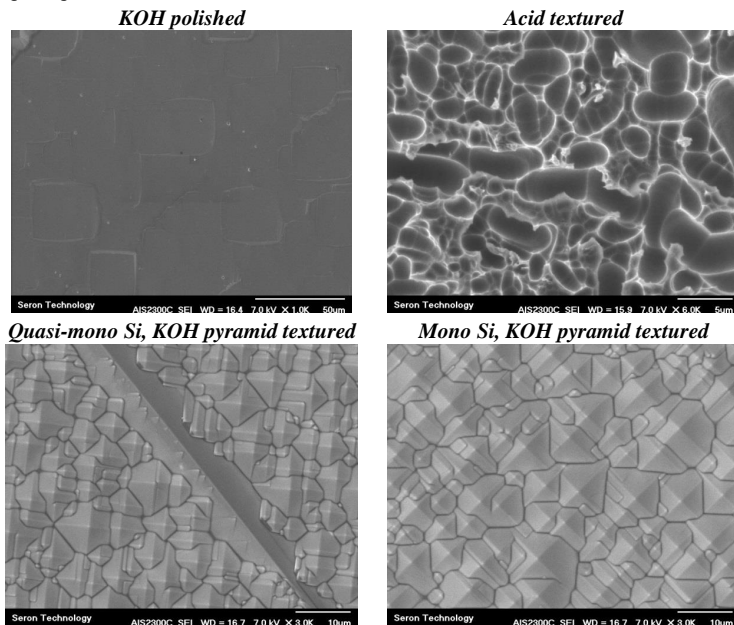


Рис.1. Микрофотографии (РЭМ) поверхности кремниевых подложек после различных этапов химической обработки.

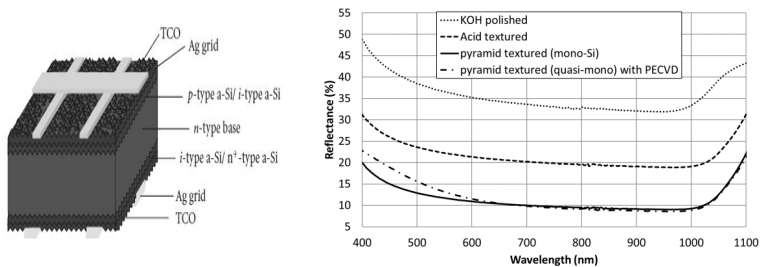


Рис.2. Структура НТТ ФЭП – слева, спектры полного отражения от поверхности пластин – справа.

Сравнение результатов рис. 1 и 2 позволяют оценить влияние текстуры на потери на отражение от поверхности. Видно, что пирамидальный рельеф, полученный с помощью анизотропного щелочного травления (процесс используется для кремниевой фотовольтаике при формировании текстуры на подложках с кристаллографической ориентацией 100) позволяет достичь значительного снижения потерь на отражение по сравнению с кислотным текстурированием, применяемым для формирования текстуры на поверхности мульти кремния. Для квазимонокристаллического кремния (рис.2) спектр отражения приведен после газофазного осаждения аморфных кремниевых слоев (т.е. формирования структуры), этим обусловлено расхождение в левой части.

Таблица 1: Результаты измерения ВАХ НТТ ФЭП.

Wafer	surface	I_{sc} , A	V_{oc} , V	P_{max} , W	V_{mpp} , V	I_{mpp} , A	FF, %	Eff, %
Multi Si	polished	7.566	0.644	3.505	0.511	6.854	71.91	14.35
Mono Si	polished	7.500	0.718	4.335	0.616	7.032	80.47	17.75
Quasi-mono Si	pyramid	9.291	0.723	5.132	0.603	8.516	76.37	21.01
Mono Si	pyramid	9.503	0.739	5.694	0.635	8.963	81.06	23.13

Полученные результаты показывают возможность применения подложек квазимонокристаллического кремния для изготовления НТТ ФЭП. Экономическая целесообразность будет достигнута при условии соблюдения показателя цены за ватт ниже, чем для элементов на монокристаллических подложках. Ограничения эффективного внедрения могут быть связаны с наличием включений с другой кристаллографической ориентацией либо поворотом граней, так как границы между областями являются зонами дефектов, рекомбинационных потерь, а формирование структуры по тонкопленочной технологии позволяет осуществить пассивацию дефектов лишь на поверхности, т.е. потребуются проведение этапа геттерирования. Применение подложек мульти кремния осложнено из-за наличия большого количества кристаллитов, а, следовательно, и границ между ними (т.е. областей рекомбинационных потерь). В таблице приведен результат с наилучшей эффективностью НТТ ФЭП на мульти кремнии, который удалось достичь при проведении тестов. Стоит отметить, что при формировании p-n перехода с помощью диффузионной технологии средняя эффективность ФЭП может превышать 18% (по данным NREL рекордное значение составляет 23.3%).

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ АМОРФНЫЙ/КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ

А.Д. Маслов, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, В.В. Гудзев, А.Ю. Судакова

Рязанский государственный радиотехнический университет имени В. Ф. Уткина,
Рязань

тел: +7(906) 649-1182, эл. почта: maslov.a.d@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследования локализации центров рекомбинации в p-n и n-p-r солнечных элементах с гетеропереходом аморфный/кристаллический кремний. Предложен метод, основанный на экспериментальном определении коэффициента идеальности барьера гетероперехода и зависимости напряжения холостого хода от температуры и последующем вычислении значений скорости рекомбинации в разных слоях гетероструктуры. Экспериментально подтверждено, что центры рекомбинации фотогенерированного заряда локализованы в областях пространственного заряда гетеропереходов аморфный/кристаллический кремний. Проведена верификация результатов независимыми измерениями методами вольт-фарадных характеристик и релаксационной спектроскопии глубоких уровней.

Использование "традиционных" методов при исследовании рекомбинационных центров многослойных солнечных элементов, таких как метод стационарной фотопроводимости, метод вольтамперных характеристик, метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ), измерение спектров фотолюминесценции и квантовой эффективности и некоторых других, требует обязательной подготовки специальных тестовых структур. В результате этого процесс экспериментальной диагностики центров рекомбинации и степени оказываемого ими влияния на эффективность фотоэлектрического преобразования становится затратной операцией, как по времени, так и по стоимости, особенно на этапе отработки технологического процесса. Ранее был приложен альтернативный способ определения локализации центров рекомбинации путем вычисления значений скорости рекомбинации в разных слоях гетеропереходного кремниевого элемента, не требующий изготовления тестовых структур [1]. В данной работе представлены результаты исследования локализации центров рекомбинации в многослойных элементах на основе кремния с p-n-p и n-p-r последовательностью слоев.

Были исследованы p-n-p структуры, состоящие из слоев Ag/ITO/a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n)/a-Si:H(i)/a-Si:H(n+)/ITO/Ag, а также n-p-r структуры Ag/ITO/a-Si:H(n)/a-Si:H(i)/c-Si(p)/a-Si:H(i)/a-Si:H(p+)/ITO/Ag. Толщина слоя кристаллического кремния составляла порядка 200 мкм, слоев a-Si:H (n и p - типа) - 10 нм, буферного слоя a-Si:H(i) порядка 3 нм. Сверху и снизу структуры поверх слоев легированного аморфного гидрогенизированного кремния нанесены тонкие слои 120 нм ITO (Indium tin oxide) и сформированы омические серебряные контакты. В качестве исходных данных, кроме толщин элементов, определено время жизни неосновных носителей заряда в базе первого и второго элемента $\tau_{p/n} = 10^{-3}$ с. Концентрация легирующей примеси в базе кристаллического кремния $N_{D/A} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, концентрация легирующей примеси в слоях аморфного кремния $N_{D/A} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

На основе полученных экспериментальных данных о коэффициенте идеальности барьера гетероперехода и зависимости напряжения холостого хода от температуры, согласно разработанному методу [1], было экспериментально определено, что центры рекомбинации локализованы в области пространственного

заряда (ОПЗ) как у p-n-p, так и p-r-p элементов. Дополнительно были получены зависимости скорости рекомбинации в ОПЗ при разных температурах и при непрерывном освещении монохроматическим светом с разной длиной волны, на которых наблюдаются участки роста скорости рекомбинации за счет активации этих центров. Показано, что ход зависимости обусловлен изменением концентрации центров. В полулогарифмическом масштабе на зависимости концентрации центров от температуры обнаружены характерные перегибы, характеризующие температуры активации данного центра.

Для верификации полученных результатов эти же образцы были исследованы методами ВФХ и РСГУ [2]. Полученные этими методами результаты подтверждают, что центры локализованы в области пространственного заряда. Кроме того, на спектрах РСГУ и температурной зависимости концентрации центров, температуры активации центров рекомбинации совпадают с точностью, превышающей погрешности измерения данными методами.

В результате исследования обнаружено, что центры рекомбинации в гетеропереходных солнечных элементах на основе кремния локализованы преимущественно в области пространственного заряда гетеропереходов аморфный/кристаллический кремний. Для исследования рекомбинационных центров использован метод, не требующий изготовления тестовых структур, который может быть интегрирован в технологическую линию, например на этапе измерения вольтамперных характеристик элементов, за счет некоторой модификации установки. Полученные результаты могут быть использованы для отработки технологического процесса производства фотоэлектрических преобразователей на основе многослойных кремниевых гетероструктур с целью снижения концентрации центров рекомбинации, что приведет к росту напряжения холостого хода и, соответственно, эффективности фотоэлектрического преобразования солнечного элемента.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSSN-2020-0003) с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета имени В.Ф. Уткина.

Литература

- [1] А.Д. Маслов, Н.В. Вишняков Радиотехника 83 11(18) (2019) 88-95
- [2] С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, А.Д. Маслов ФТП 52 7 (2018) 787-791

ВОЛЬТ-ФАРАДНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТОЧЕЧНОГО БАРЬЕРНОГО КОНТАКТА МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК

В.Г. Литвинов, В.С. Литвинова

Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина,
Рязань

тел.: (4912) 720366, эл. почта: vglit@yandex.ru

К основным свойствам полупроводниковых материалов относятся электрофизические свойства, определяющие качественные характеристики полупроводниковых приборов. К важнейшим параметрами относится профиль концентрации свободных носителей заряда (СНЗ), энергетический спектр электронных состояний, определяемый конфигурацией полупроводниковой структуры, наличием электрически и оптически активных дефектов и т.д.

Международная дорожная карта развития технологии полупроводниковых приборов (International Technology Roadmap for Semiconductors) в 2021 году должен быть внедрен 3 нм технологический процесс изготовления интегральных схем. Актуальным является наличие методов исследования и контроля параметров и характеристик электронных материалов и структур с пространственным разрешением от единиц до ста нанометров.

В работе развита физическая модель полупроводниковой структуры с точечным барьерным контактом, учитывающая конфигурацию барьерного контакта и исследуемой полупроводниковой микро- или наноструктуры в приближении сферической симметрии распределения электрического потенциала и ее применение для исследования полупроводниковых материалов и структур. Подобную структуру можно сформировать с помощью контакта проводящего зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) к поверхности полупроводникового образца в процессе измерений рельефа поверхности, локальной вольт-амперной (ВАХ) и вольт-фарадной характеристики (ВФХ).

Для анализа ВФХ и вычисления профиля распределения мелкой легирующей примеси обычно используется модель плоского барьерного контакта, латеральные размеры которого превышают такие фундаментальные параметры СНЗ, как длина свободного пробега, длина Дебая. В этом случае считается, что электрический потенциал имеет одномерное распределение. При уменьшении размеров контакта распределение потенциала становится неоднородным, поэтому использование общепринятой физической модели становится некорректным. Необходимо проанализировать теоретически и проверить экспериментально, как влияет уменьшение размеров контакта на его ВФХ. Для этого выполнено решение уравнения Пуассона в сферических координатах для нерезкой границы слоя объемного заряда (СОЗ) в полупроводнике n-типа получено выражение для электрического потенциала:

$$\varphi(r, r_0) = -\frac{r_0}{r} (U_K + U_R) \exp\left(\frac{r_0 - r}{L_D}\right),$$

где U_K – контактная разность потенциалов, U_R – величина постоянного напряжения обратного смещения, r – положение внутренней границы полусферического СОЗ в полупроводнике относительно центральной точки контакта проводящего зонда, r_0 – радиус точечного контакта (острия) проводящего зонда АСМ.

Из теоретических расчетов можно сделать вывод, что при увеличении концентрации СНЗ ширина СОЗ в плоском барьерном контакте становится соизмеримой с размером СОЗ в случае контакта со сферической симметрией распределения электрического поля. В каждом рассмотренном случае длина Дебая практически всегда оказывается соизмерима или меньше радиуса острия зонда. В диапазоне концентраций СНЗ 10^{15} – 10^{17} см⁻³ и радиусов острия зонда $r_0 = 50$ – 100

нм следует ожидать, что зависимость электрического потенциала от координаты в полупроводнике будет близка к зависимости, наблюдаемой в плоском контакте Шоттки. При использовании зондов с радиусом закругления острия менее длины Дебая начинает работать модель точечного барьерного контакта со сферической симметрией распределения электрического поля.

Проверка физической модели точечного барьерного контакта сделана на тестовой структуре в виде выращенного методом эпитаксии из молекулярных пучков на подложке $n\text{-GaAs}(100)$ слоя $n\text{-GaAs}$ с уровнем легирования $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Измерение ВФХ точечного барьерного контакта осуществлялось с помощью измерительно-аналитического комплекса на базе доработанного в лабораторных условиях атомно-силового микроскопа, реализующего локальные измерения ВАХ и ВФХ. Экспериментально показано изменение характера зависимости электрической барьерной емкости точечного барьерного контакта от напряжения, когда размер контакта проводящего зонда АСМ становится, соизмерим с длиной Дебая [1].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSSN-2020-0003) в Региональном центре зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета имени В.Ф. Уткина.

Литература

[1] В.Г. Литвинов, В.С. Литвинова *Вестник РГРТУ* **73** 129 (2020)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВОЛТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР p-n-Si/p-Si

А.В. Ермачихин¹, В.В. Трегулов², В.Г. Мишустин¹, Е.П. Трусов¹, Н.Б. Рыбин¹,
В.Г. Литвинов¹

¹Рязанский государственный радиотехнический университет им. В. Ф. Уткина

²Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, Рязань

эл. почта: trww@yandex.ru

Для изготовления образцов p-n-Si/p-Si использовались кремниевые монокристаллические пластины p-типа с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Перед ростом пленки p-n-Si пластины подвергались текстурирующему травлению в водном растворе КОН. Пленка p-n-Si формировалась методом анодного электрохимического травления в гальваностатическом режиме. Использовался электролит HF:C₂H₅OH с соотношением компонентов 1:1. Травление происходило при плотности тока 20 мА/см², в течение 1 часа.

На рисунке 1 и 2 показаны значения тока для разных образцов при фиксированном напряжении смещения при разной температуре.

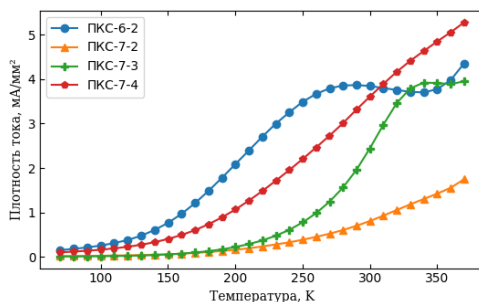


Рис. 1 – Значения тока при напряжении 1 В

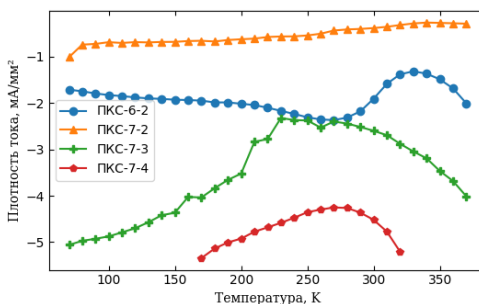


Рис. 2 – Значения тока при напряжении -10 В

Образцы ПКС-7-2 и ПКС-7-4 имеют постоянно растущую температурную зависимость тока при напряжении 1 В, что является нормальной характеристикой для полупроводниковых структур. Образцы ПКС-6-2 и ПКС-7-3 имеют области отрицательного роста (рисунок 1). При отрицательном смещении поведение образцов выглядит более сложно. Стоит отметить, что данные значения токов были

получены из множества измерений ВАХ при разной температуре, а не при нагреве с постоянным напряжением на структуре. При этом все изменения плавные, небольшие изломы имеются только на образце ПКС-7-3 при напряжении -10 В.

Прямые ветви ВАХ образцов, измеренные при 300 К, показаны на рисунке 3 в двойном логарифмическом масштабе. Обратные ветви ВАХ образцов показаны на рисунке 4. На прямых и обратных ветвях ВАХ можно выделить линейные участки с различным наклоном. Для описания указанных участков можно применить степенную зависимость, характерную для токов ограниченных пространственным зарядом.

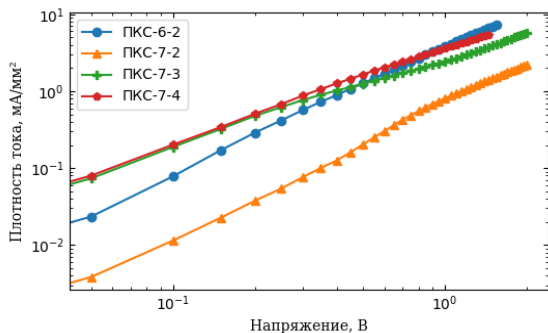


Рис. 3 – Прямая ветвь ВАХ при 300 К

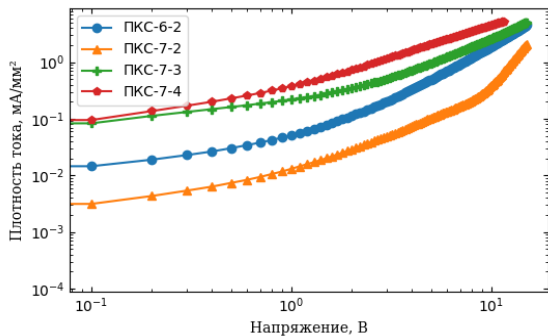


Рис. 4 – Обратная ветвь ВАХ при 300 К

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSSN-2020-0003) с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета им. В.Ф. Уткина (РГРТУ).

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ $Cd_xPb_{1-x}S$

Б. Н. Мирошников^{1,2}, И. Н. Мирошникова^{1,2}, Л.Н. Маскаева³, Т.С. Чуканова¹, А.Д. Кутявина³

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

³УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

эл. почта: MiroshnikovBN@mpei.ru

Фотоприемники на базе микрокристаллических сульфида и селенида свинца, поученные химическим и физическим методами, широко применяются в оптических системах различного назначения. Серийно выпускаемые приборы имеют высокие значения удельной обнаружительной способности ($D^* \geq 10^9$ Вт⁻¹·см·Гц^{1/2} при комнатной температуре) и вольтовой чувствительности в максимуме спектральной характеристики $S_{V\lambda_{max}} = (1...400) \cdot 10^4$ В/Вт, однако для достижения таких параметров требуются большие времена жизни основных носителей заряда (дырок) – 50-600 мкс, что ухудшает их частотные характеристики. Увеличение времени жизни дырок происходит за счет внедрения в пленку кислорода, образующего ловушки акцепторного типа.

Относительная простота получения фоточувствительных элементов (ФЧЭ) химическим осаждением тиомочевинной из водных растворов солей свинца и кадмия приводит к созданию ФП с широким диапазоном чувствительности. Так, пленки тройных соединений CdPbS различного состава являются фоточувствительными в видимой и ближней ИК-областях спектра. Соответственно, их параметры можно изучать, используя как источник типа “А” (облученность $1.6 \cdot 10^{-6}$ Вт см⁻², частота модуляции излучения 1000 Гц, напряжение смещения 24В), так и абсолютно черное тело (АЧТ) с температурой 573 К. Исследование фотоэлектрических параметров осуществлялось на установке К54.410 (завод «Кварц», г. Черновцы).

Экспериментальные образцы на ситалловых подложках были получены из водных растворов при различных концентрациях ацетата свинца PbAc₂ и хлорида кадмия CdCl₂. На рис. 1 приведены зависимости удельной обнаружительной способности (D^*) и вольтовой чувствительности от частоты модуляции излучения типичных бескислородных ФЧЭ, полученных из водных растворов 0.06М CdCl₂ при концентрациях ацетата свинца 0.04М (опыт С2/4) и 0.06М (опыт С4/4).

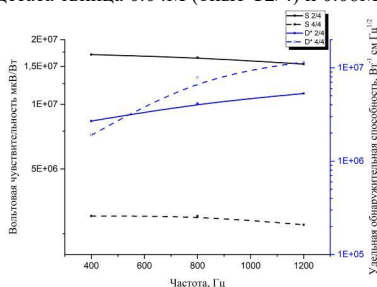


Рис. 1. Удельная обнаружительная способность и вольт-ваттная чувствительность ФЧЭ на основе пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ (опыты С2/4 и С4/4) в зависимости от частоты при смещении 40 В.

Типичное значение отношения сигнала от источника типа “А” к шуму составляет 90 при значении постоянной времени 60 мкс. Эти параметры исследовались на ФЧЭ без корпуса, т.е. без ограничения апертуры поля зрения. По зависимости

$$D^*(\Theta) = \frac{D^*(\pi)}{(\sin \Theta/2)^2}$$

при ограничении апертуры до $\Theta = 22.5^\circ$ можно ожидать увеличение значения D^* до $(3-7) 10^8 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2}$.

Изучение структурно-морфологических характеристик и элементного состава тонкопленочных тройных соединений CdPbS по основным элементам проводили на сканирующем электронном микроскопе Vega II SBU (Tescan, Чехия) с приставкой для проведения рентгеноспектрального анализа (EDX) Inca x-Act (Oxford Instruments, Великобритания) и зондовой нанолaborатории ИНТЕГРА (компания NT-MDT). На рис. 2а показан участок поверхности ФЧЭ, полученного химическим осаждением из водного раствора, содержащего 0.06M CdCl₂ и 0.04M PbAc₂: кристаллиты с преимущественной ориентацией (111) и размерами до 0.6 мкм. Согласно EDX пленка состоит из 39.6 ат.% Pb, 4.2 ат.% Cd, 56.2 ат.% S, т.е. пленка обогащена серой. При увеличении концентрации хлорида кадмия в растворе до 0.1M на поверхности пленки образуются более крупные кристаллиты полиэдрической формы размером до 2.0 мкм, неравномерно распределенные по поверхности (рис. 2б), ФЧЭ по фотоэлектрическим параметрам становятся «бракованными» (сигнал равен шуму). Часто в литературе такие пленки называют «не фоточувствительными», что не верно, так как у них просто прерывается связь фотогенерированных носителей с областями контактов.

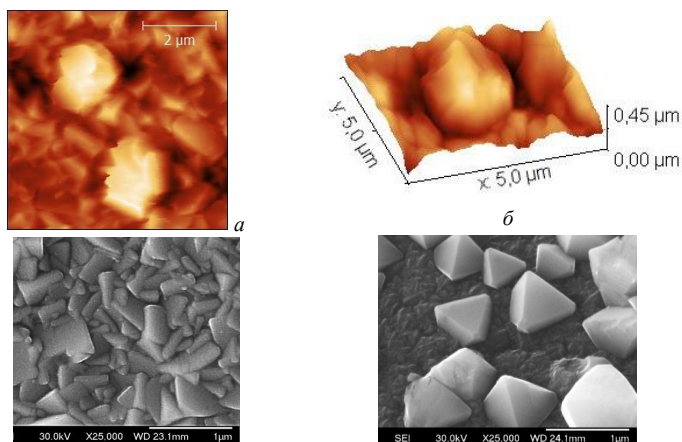


Рис. 2. Микрофотографии поверхности ФЧЭ на основе CdPbS, полученных из реакционных смесей, содержащих 0.06 (а) и 0.1 моль/л CdCl₂ (б)

В докладе будет показана связь структуры фоточувствительных элементов на основе микрокристаллических CdPbS с их параметрами ФЧЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы гранта РФФИ № 18-29-11051.

ПРОЧНОСТЬ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН ПРИМЕНЯЕМЫХ В СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНВЕРТОР

С.Е. Никитин¹, В.В. Шпейзман¹, В.И. Николаев¹, А.В. Бобыль¹, Е.И. Теруков¹,
И.Н. Трапезникова¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26
E-mail: nikitin@mail.ioffe.ru; shpeizm.v@mail.ioffe.ru

В настоящее время КПД НИТ (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer solar cell) фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) достигает 26% [1]. Потолок КПД НИТ на основе c-Si практически достигнут и на первый план выступают их надежность и себестоимость. По прогнозу ITRPV в 2024 году деградация мощности для таких солнечных ФЭП за первый год эксплуатации должна быть не более 2%, гарантийный срок на изделие не менее 10 лет, а общий срок эксплуатации должен быть 30 лет. Особенностью этих ФЭП является использование тонких кремниевых пластин (< 0.2 мм), что ставит на первый план проблемы, связанные с прочностью [2]. Прочность кремниевых пластин зависит от дефектности поверхности и после химической полировки возрастает в сотни раз [3]. Элементом НИТ фотоконверторов являются текстуры, обеспечивающие эффективное поглощение света. Наибольшее применение получили пирамидальные текстуры, получаемые методом щелочного анизотропного травления. Меняя состав травильной смеси, время и температуру раствора можно менять размеры и форму текстуры. Пирамидальная геометрия приводит к концентрации напряжений вблизи оснований и вершин, что снижает прочность. Была исследована прочность кремниевых пластин с четырьмя поверхностными текстурами: 1- после резки алмазной проволокой; 2- текстура после удаления нарушенного слоя; 3- пирамидальная текстура с размерами 2-5 мкм, полученная методом жидкостного щелочного травления с использованием поверхностно активных веществ; 4- текстура размером ~ 30 мкм модулированная с одной стороны пластины текстурой размером 100- 400 нм, полученной с помощью методики описанной в работе [4]. Другая сторона такой пластины имела текстуру аналогичную текстуре после удаления нарушенного слоя. Изображения СЭМ поверхности кремниевых пластин с текстурами 1-4 представлены на рис. 1. Текстуры 1,2,3 были одинаковыми с двух сторон пластин.

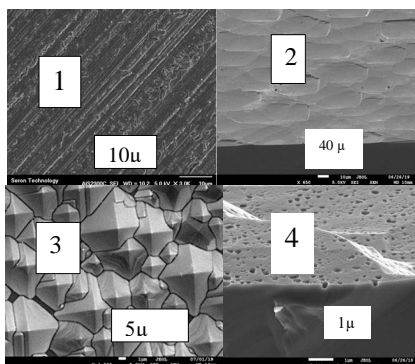


Рис. 1 - СЭМ изображение поверхности кремниевых пластин. Типы текстур 1,2,3,4.

Прочность пластин кремния производилась в измерениях на осесимметричный изгиб по методу «кольцо-в-кольцо». FEM моделирование, позволяет по величине

нагружающей силы рассчитать прочность пластины. Предложен метод оценки правильности модели, положенной в основу расчета напряжений и прочности. Т.к. модель позволяет получить зависимость напряжений пластины от приложенной силы и зависимость прогиба от силы, то по экспериментальной проверке одной из зависимостей можно судить о правильности модели. Расчеты и эксперименты [3,5] показали, что максимальные радиальные напряжения в пластине, находятся под нагружающим кольцом. Прогиб пластины в местах действия максимальных напряжений равен перемещению штока испытательной машины. На рис. 2, а приведены экспериментальная зависимость прогиба от нагрузки и расчетная зависимость по FEM для пластин с текстурами 2 и 4. Расчетная и экспериментальная кривые близки, поэтому можно доверять построенной по той же модели зависимости максимальных напряжений в пластине от приложенной нагрузки (рис. 2, б).

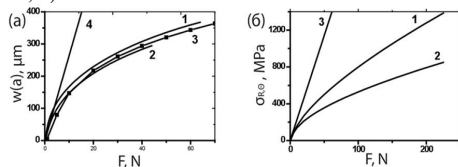


Рис. 2. (а) Зависимость прогиба пластины под нагружающим кольцом от силы для пластин ~ 0.19 mm. 1, 2 – эксперимент, 3 – расчет по FEM, 4 – расчет по теории упругости для малых прогибов. 1 – с двумя различными текстурами на двух сторонах пластины – $30\mu + 100-400\text{nm}$; двухсторонняя пирамидальная текстура – кривая 2; (б) Зависимость (1) радиальных σ_R и (2) тангенциальных σ_θ напряжений под нагружающим кольцом, рассчитанным по FEM, от силы для пластин кремния толщиной 0.17 mm; (3) – σ_R и равные им σ_θ при расчете по формулам теории упругости.

Наименьшей прочностью обладают пластины кремния с двухсторонней текстурой 1, что объясняется огромным количеством дефектов после резки. Пластины с текстурами 2 и 4 обладают прочностью, значительно более высокой, чем после резки (более 300 MPa). Из образцов с текстурами 2-4 наименьшую прочность показали образцы с пирамидальной текстурой типа 3 (318 ± 24 MPa), а наибольшую – типа 2 (874 ± 278 MPa). Высокая прочность образцов после удаления нарушенного слоя, связана с отсутствием микродефектов на поверхности пластины после травления.

Литература

- [1] A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl- Ebinger, A. W.Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (version 50). Prog. Photovolt Res Appl. 2017. 25. 668–676.
- [2] M. Köntges, S. Kurtz, U. Jahn, K. A. Berger, K. Kato, H. Liu, T. Friesen, M. Van Iseghem. Review of Failures of Photovoltaic Modules. Report IEA-PVPS T13-01:2014.
- [3] Л.В. Жога, А.И. Козачук, В.А. Степанов, Ю.Ф. Титовец, В.В. Шпейзман. Хрупкая прочность монокристаллов Si и ее связь с долговечностью при статической и циклической нагрузках. ФТТ. 1979. 21(11). 3310-3316.
- [4] С.Е. Никитин, Е.Е. Терукова, А.В. Нашекин, А.В.Боббль, И.Н. Трапезникова, В.Н. Вербицкий. Текстура поверхности монокристаллического кремния, окисленного под тонким слоем V_2O_5 . ФТП. 2017. 51 (1). 105-110.
- [5] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, А.О. Поздняков, А.В. Боббль, Р.Б. Тимашов, А.И. Аверкин. Прочность пластин монокристаллического кремния для солнечных элементов ЖТФ. 2020. 90 (1). 79-84.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ОБЛАЧНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ СИСТЕМЫ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Н.Р. Костик¹, П.Р. Тымшан¹, А.В. Бобиль²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
тел: +79650089400, эл. почта: aspirin105@gmail.com

Основными ограничивающими факторами эффективности солнечных элементов (СЭ) является облачность и температура СЭ [1]. Работа исследует влияние облачности и нагрева СЭ на производительность системы.

Рассмотрена зависимость индекса ясности неба (КТ) от среднемесячного уровня облачности в течение дня (DCA). DCA определяется как средний за месяц процент покрытия неба в течение дня. Данные рассмотрены в пределах одной ($\pm 3^\circ$) широты. Использовался спектрорадиометр MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer), на спутнике Terra, NASA. Выделены территории юго-восточного побережья Китая, как область с высокой облачностью. Полуостров Индостан как область со средней облачностью, север Аравийского полуострова как область с практически отсутствующей облачностью.

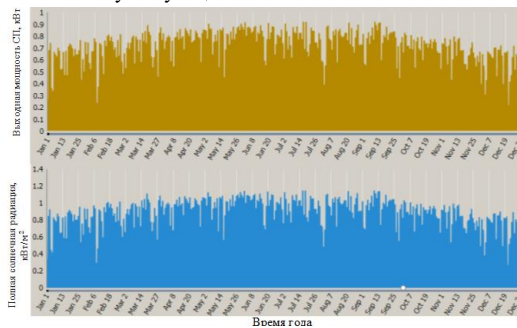


Рис. 1 - Выработка СЭ и СР, в течение года для Саудовской Аравии

Смоделирована работа установки мощностью 1кВт при нагрузке 20 кВтч/сутки, в разных географических областях. В Саудовской Аравии $21^\circ 39'$ с.ш., $51^\circ 46'$ в.д. среднегодовое значение солнечной радиации (СР) $6,22 \text{ кВтч/м}^2/\text{день}$. В июле ($t_{\text{ср}}=38,36^\circ\text{C}$) производительность СЭ проседает. С повышением температуры СЭ происходит смещение края поглощения, связанное с сужением ширины запрещенной зоны кристалла, снижая общую производительность [3,4]. Для первого исследуемого района общее производство энергии составило $1918 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{год}$.

На территория Индии $22^\circ 42'$ с.ш., $73^\circ 42'$ в.д. среднегодовая СР составляет $5,29 \text{ кВтч/м}^2/\text{день}$. Общее производство энергии составляет $1672 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{год}$.

Третий регион – Китай, $21^\circ 14'$ с.ш., $110^\circ 0'$ в.д. Средний за год поток солнечного света составляет $3,91 \text{ кВтч/м}^2/\text{день}$. Общее производство энергии - $1187 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{год}$. В Индии производство меньше Саудовской Аравии на 15%, в Китае – на 66%. Пиковая производительность в Индии и Аравии одинакова (0.86 кВт). Средняя мощность в Индии и Аравийском полуострове $0,14 \text{ кВт}$ и $0,21 \text{ кВт}$ соответственно.

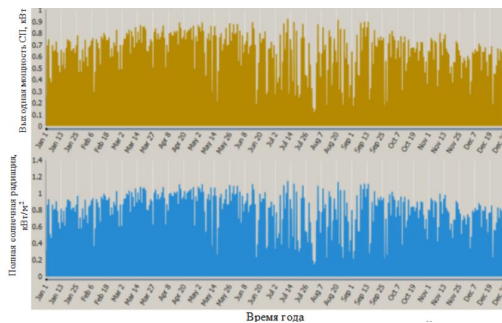


Рис. 2 – Выработка СЭ и СР, в течение года для Индии

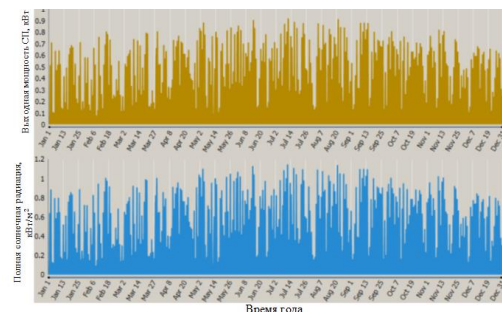


Рис. 3 – Выработка СЭ и СР, в течение года для Китая

Видна прямая зависимость влияния облачности и температуры СЭ на эффективность. Это влияние может быть включено в распределение выработки мощности и скорости изменения мощности [5]. Параметр важен, поскольку от него зависят методы сопряжения с энергосетями.

[1] Yu. Kryuchenko, A. Sachenko, A. Bobyl, V Kostylyov, I. Sokolovskiy, E. Terukov, N. Tokmoldin, S Tokmoldin, A. Smirnov *Evaluation of the Annual Electric Energy Output of an a-Si:H Solar Cell in Various Regions of the CIS Countries* (Energy Policy 68) p. 116–122 (2014)

[2] Информационный интернет-ресурс // Solar Power World. URL: <https://www.solarpowerworldonline.com/2018/01/long-history-solar-pv/> (дата обращения: 26.04.2021)

[3] В.М. Андреев, Д.А. Малевский, П.В. Покровский, В.Д. Румянцев, А.В. Чекалин *Основные фотоэлектрические характеристики трехпереходных солнечных элементов InGaP/InGaAs/Ge в широком диапазоне температур ($-197 \leq T \leq +85^\circ\text{C}$)* (Физика и техника полупроводников т. 50, вып. 10) С 1374-1379, (2016)

[4] У.Р. Ярмухаметов, А.Т. Ахметшин *Имитационное моделирование режимов работы солнечных установок с фотоэлектрическими преобразователями в зависимости от внутренних и внешних факторов в среде MATLAB/SIMULINK* (Вестник КрасГАУ № 8). С. 195-200 (2014)

[5] А.В. Бобыль, В.В. Давыдов, А.Г. Забродский, Н.Р. Костик, В.Г. Малышкин, О.В. Новикова, Д.М. Уришов, Е.А. Юсупова *Спектральный подход к анализу всплесков временной последовательности* (АгроЭкоИнженерия №1 (94)) с 77-85, (2018)

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ В МАТРИЦЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

Д.А. Парафинюк¹, Т.Ф. Райченко²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

²Институт Физики им. Степанова НАН РБ, Минск

тел.: +375172948869 факс: +375172948869, эл. почта: dasha.parafinuk@gmail.com

Титанат бария представляет собой диэлектрический материал, находящийся в фазе перовскита, за счет чего обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Также данные материалы могут содержать люминесцирующие ионы лантаноидов, излучающие в различных областях спектра, применяющиеся в качестве активаторов люминофоров. [1]. Титанат бария, содержащий ионы европия, позволяет формировать материалы и компоненты, люминесцирующие в видимом оптическом диапазоне, длина волны которых приходится на 613-615 нм [2]. Также материал титаната бария, содержащий ионы европия, используется для формирования многослойных периодических структур, представляющих собой интерференционные фильтры, которые активно применяются в фотонике и оптоэлектронике [3]. Ранее нами было обнаружено влияние концентрации ионов европия на интенсивность люминесценции готовой структуры. Данная работа направлена на определение эффекта влияния подложки на люминесцентные свойства трехвалентного европия в матрице титаната бария.

Для обнаружения эффекта влияния подложки на люминесцентные свойства европия в матрице титаната бария были синтезированы однослойные структуры титаната бария, содержащего ионы европия, и многослойные периодические структуры, состоящие из 6 чередующихся слоев титаната бария, содержащего ионы европия, и диоксида кремния, на кварцевом стекле и монокристаллическом кремнии с помощью золь-гель технологии.

Для приготовления золь титаната бария $BaTiO_3$ использовались следующие компоненты: ацетат бария и тетраизопроксититан. В золь титаната бария был добавлен ацетат европия с концентрацией 0,01 моль/л. Для приготовления золь диоксида кремния использовались вода, этанол, азотная кислота и тетраэтоксисилан. Структуры формировались методом центрифугирования на монокристаллическом кремнии и кварцевом стекле, затем просушивались при температуре 200 °С, в течение 10 минут, и подвергались отжигу: однослойные структур – 900 °С, а многослойные – 450 °С; в течение 30 минут.

Спектры испускания и возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали с использованием спектрофлуориметра SOLAR CM2203, снабженного ксеноновой лампой высокого давления 150 Вт, при одинаковом фиксированном угле падения и регистрации 30°.

На рисунке 1 представлены спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции для однослойных структур $BaTiO_3:Eu$ сформированных на кварцевом стекле и монокристаллическом кремнии при температуре отжига 900 °С. На рисунке 2 также представлены люминесцентные спектры для многослойных периодических структур $BaTiO_3:Eu / SiO_2$, состоящих из 6 слоев, сформированных также на кварце и кремнии при температуре отжига 450 °С. Однослойные структуры возбуждались излучениями с длинами волн 260 и 300 нм и обнаружено, что длина волны 260 нм является более эффективной для возбуждения люминесценции европия в матрице $BaTiO_3$. Максимум люминесценции наиболее интенсивной полосы приходится на длину волны 615 нм, что соответствует ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходу трехвалентного европия.

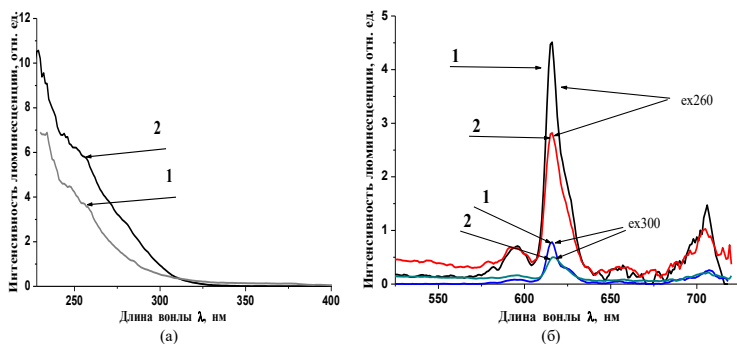


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры люминесценции (б) европия в титанате бария, сформированных на монокристаллическом кремнии (1) и кварцевом стекле (2)

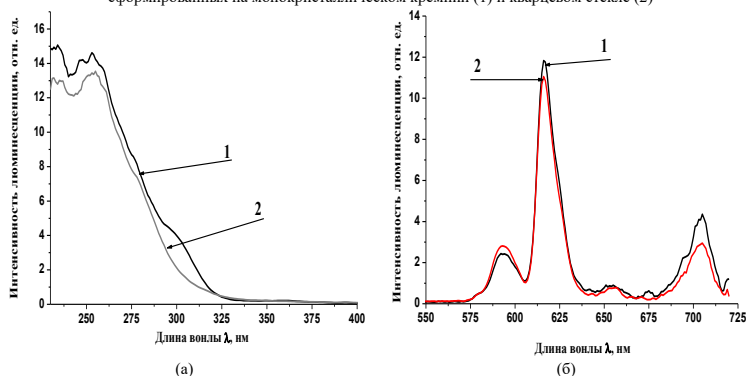


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры люминесценции (б) европия в матрице титаната бария в многослойной структуре, сформированных на монокристаллическом кремнии (1) и кварцевом стекле (2)

Обнаружено, что интенсивность люминесценции европия в титанате бария однослойных и многослойных периодических структур, сформированных на монокристаллическом кремнии выше чем для структур, сформированных на кварцевом стекле. Данная закономерность объясняется тем, подложка из монокристаллического кремния способствует формированию кристаллической структуры в тонких пленках, что следует учитывать в технологическом процессе при изготовлении люминофоров.

Литература

- [1] С. Pithan, *Appl. Ceram. Technol* **2** (2005)
- [2] J. Bellessa, S. Rabaste, J.C. Plenet, J. Dumas, J. Mugnier, O. Marty, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 21-42 (2001).
- [2] Д.А Парафинюк, *Доклады БГУИР* **7** (125). 95-100 (2019)
- [4] N. Gaponenko [et al.]. *Physics of the Solid State.* **61** (3). 397–401 (2019)

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ V_2O_5 , ЛОКАЛИЗОВАННОГО В НАНОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

А.В. Ильинский¹, Р.А. Кастро², М.Э. Пашкевич³, И.О. Попова², А.И. Сидоров⁴,
Е.Б. Шадрин¹

¹ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

² РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

⁴ Университет ИТМО, Санкт Петербург, Россия

тел: (812) 292-7178, факс: (812) 297-1017, эл. почта: shadr.solid@mail.ioffe.ru

В данной работе методами импедансметрии реализована возможность измерения температурной зависимости электропроводности наночастиц пентоксида ванадия, синтезированного в наноканалах пористого стекла (ПС, характерный диаметр пор составляет 17 нм, объёмная концентрация 52%). Измерения диэлектрических спектров выполнялись на спектрометре «Концерт 81» фирмы Novocontrol Technologies. Измеренные диэлектрические спектры для ϵ' и ϵ'' были аппроксимированы с помощью встроенных в спектрометр программ дисперсионным соотношением Гавриляка-Негами (ГН), которое имеет вид:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}}, \text{ где } \epsilon_\infty - \text{высокочастотный предел действительной}$$

части диэлектрической проницаемости, $\Delta\epsilon = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ – диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами), $\omega = 2\pi f$, α_{HN} и β_{HN} – параметры, описывающие, соответственно, симметричное ($\beta_{HN} = 1, 0 < \alpha_{HN} < 1$) и асимметричное ($0 < \beta_{HN} < 1, 0 < \alpha_{HN} < 1$ – распределение релаксаторов по значениям их времен. Функции $G(\tau)$ временного распределения релаксаторов по их временам

находится из соотношения [1]: $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau$, где τ – переменная

интегрирования. На рис. 1.а в логарифмическом масштабе приведена $G(\tau/\tau_{max})$ для $\beta_{HN} = 1$ и $\alpha_{HN} = 0.8$. При выборе эквивалентной схемы для расчета и интерпретации диэлектрических спектров была выбрана трехзвенной, которая представляет собой последовательное соединение трех контуров из параллельно соединенных сопротивлений и емкостей. Ее смысл: СП и РП – емкость и сопротивление ПС с внедренными в него нанокристаллитами V_2O_5 , С1, R1, СП, RП - характеристики приэлектродных областей. Однако, учитывая, что к ячейке диэлектрического спектрометра прикладывается переменное напряжение, и считая, что приэлектродные области одинаковы, эта трехконтурная схема сводится к двухконтурной [2].

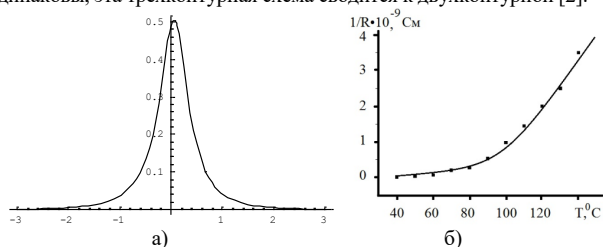


Рис. 1. Функция ГН – распределение релаксаторов по временам релаксации (в относительных единицах τ/τ_{max}) – а, температурная зависимость электропроводности в координатах $1/R(T)$ – б

Это позволило оценить электропроводность изучаемой системы, на рис.1.6 представлена температурная зависимость проводимости наночастиц V_2O_5 , локализованных в наноканалах пористого стекла. Представив данную зависимость в координатах Аррениуса, по тангенсу угла наклона γ для собственного полупроводника, можно получить значение величины запрещенной зоны $E_g=2k \text{tg}\gamma=1.4 \text{ eV}$.

Достаточно сложная кристаллическая структура V_2O_5 является ромбической. Два типа ионов V соответственно имеют 6 или 5 связей с ионами кислорода, в то же время и три типа ионов кислорода имеют 4, 3 или 2 связи с ионами ванадия. Такое многообразие связей отличает V_2O_5 от других окислов ряда Магнели, в частности, от VO_2 и V_2O_3 [3]. Тем не менее, пентоксид ванадия образует единую слоистую кристаллическую структуру. Нанокристаллы, выращенные в порах ПС, имеют край основного поглощения в области $E_g \sim 2,4 \text{ eV}$ и окрашивают образец ПС в темно-желтый цвет за счет длинноволнового плеча в спектре поглощения [4].

Мартенситный характер процессов релаксации, протекающих в каждом нанокристаллите в каналах пористого стекла ПС-17, определяющийся распределением нанокристаллитов по размерам и степени их дефектности, не играет существенной роли. Поэтому исследованная в настоящей работе температурная зависимость электропроводности полупроводника определяется с фундаментальными свойствами материала – шириной запрещенной зоны.

Малая концентрация стехиометрических дефектов, таких, как дислокации или вакансии, а также отсутствие специального легирования, позволяют утверждать, что определяемая по термической зависимости электрического сопротивления энергия активации (1,4 eV) представляет собой численное значение ширины «электрической» запрещенной зоны материала, а не энергию активации доноров или акцепторов, как это имеет место в целом ряде работ [1].

Существенно меньшее значение «электрической» ширины запрещенной зоны (1,4 eV) по сравнению с оптической шириной (2,4 eV) убеждает в большой роли эффектов, связанных с высоким внешним давлением на кристаллический материал в нанопорах стеклянной матрицы. Большую роль играет при этом наличие большого числа неподеленных электронных пар, локализованных на свободных гибридных орбиталях sp^2 - и sp^3 -гибридизированных ионов кислорода, не участвующих в создании кристаллического каркаса. Ситуация здесь подобна ситуации в кристалле силленита $Bi_{12}SiO_{20}$ [5], в котором неподеленные пары отвечают за чрезвычайно высокую фоточувствительность материала и мощное плечо оптического поглощения вблизи края фундаментального поглощения. В V_2O_5 наличие неподеленных электронных пар приводит также к ярко выраженным фотохромным эффектам. В дополнение к этому, ширина «электрической» запрещенной зоны сильно сужена по сравнению с оптической за счет корреляционных эффектов [6]. Работа поддержана грантом РФФИ № 20-07-00730.

[1] R.A. Castro, A.V. Ilinskiy, M.E. Pashkevich, I.M. Smirnova, E.B. Shadrin. Phys. Complex Systems **2**, 1, 15 (2021).

[2] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ЖТФ **89**, 12, 1885 (2019).

[3] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, Е.И. Никулин, Е.Б. Шадрин. ЖТФ **88**, 6, 877 (2018).

[4] J.M. Gallardo-Amores, N. Biskup, U. Amador, K. Persson, G. Ceder, E. Mora'n, M.E. Arroyo de Dompablo. Chem. Mater. **19**, 5262, (2007).

[5] A.V. Ilinskiy, R.A. Castro, L.A. Nabiullina, M.E. Pashkevich, E.B. Shadrin. Appl. Mech. Mater. **835**, 20 (2016).

[6] A.I. Sidorov, A.V. Nashchekin, R.A. Castro, I.N. Anfimova, T.V. Antropova. Physica B **603**, 412764 (2021)

НАБЛЮДЕНИЕ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В ПОЛИСИЛОКСАНОВОМ БЛОК-СОПОЛИМЕРЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ С 60

В.Х. Кудоярова¹, А.П. Возняковский², М.Ф. Кудояров¹, М.Я. Патрова¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург

тел.: (812) 292-7173, факс: (812) 297-1017, эл. почта: kudoyarova@yandex.ru

Трековая мембрана (ТМ) широко исследуется и уже нашла применение в медицине [1,2]. Для расширения возможностей ее использования ведутся работы по ее модификации с целью придания новых свойств. Ранее были проведены работы по покрытию ТМ тонким слоем полисилоксанового блок-сополимера (ПСБС) с добавками фуллерена С60. Было показано, что добавки фуллерена С60 в ПСБС (силоксан) влияют на механические свойства силоксана [3]. Известно, что молекулы фуллерена под воздействием облучения видимым или УФ светом способствуют превращению триплетного кислорода в синглетный, выступая тем самым в роли «генератора» синглетного кислорода [4]. В представленной работе были проведены исследования образования синглетного кислорода в композитной мембране (ТМ, покрытой тонким слоем ПСБС, модифицированного С60). Для количественной или относительной количественной оценки числа образовавшихся молекул синглетного кислорода проверялась возможность применения метода иодометрии. Метод предполагает использование жидких сред, в которых растворен КJ. Активный синглетный кислород, генерируемый каким-либо объектом при освещении светом с определенной длиной волны, восстанавливает J до молекулярного состояния, за счет чего меняется оптическая плотность раствора.

Для освещения всех исследуемых образцов использовалась обычная люминесцентная бытовая лампа со спектром, оцененным (восстановленным) с помощью оптических фильтров и измерителя мощности излучения (ИМО-2). В спектре лампы имеется локальный максимум для длин волн 500-600 нм. Но есть и более интенсивная коротковолновая часть.

Облучались светом различные образцы: композитной мембраны, трековой мембраны и отдельно тонкого слоя ПСБС в кюветках, заполненных водным раствором КJ и раствором КJ в ацетонитриле, в формуле которого не содержится кислород.

Водный 5-молярный раствор КJ был приготовлен заранее и не подвергался воздействию света и контактам с образцами. Освещались различные образцы в кюветках, залитых растворами КJ в воде и ацетонитриле. Одинаковые объемы растворов затем помещались в кюветку для измерения оптической плотности (рис.1).

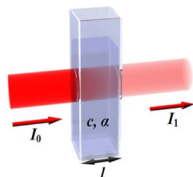


Рис.1. Схема измерения оптической плотности

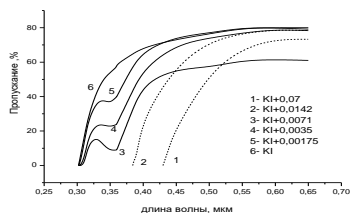


Рис.2. Спектры пропускания растворов KI с различной концентрацией иода

Для измерения оптической плотности раствора был изготовлен фотометр с УФСД длиной волны $\lambda = 0,6365$ мкм и фотоприемником с коэффициентом передачи $K = 1,25 \cdot 10^{-8}$ Ас. Время измерений T_s , ($T_s \approx 1-2$ с). В измерениях учитывался темновой ток.

Предварительно были измерены спектры пропускания растворов КJ (рис. 2)

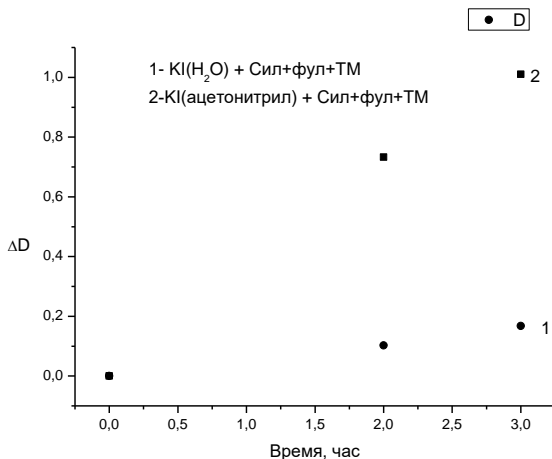


Рис. 3. Динамика изменения оптической плотности ΔD для трековой мембраны, покрытой слоем ПСБС, модифицированного С60: 1- в водном растворе КJ и 2- в растворе КJ в ацетонитриле

Все опыты с различными образцами в ацетонитриле, т.е. без кислорода в растворе, обнаружили гораздо более быстрое и существенно большее увеличение оптической плотности от времени экспозиции образцов, чем опыты с водным раствором КJ (рис3).

По-видимому, играет роль взаимодействие с растворителями, которые влияют на время жизни возбужденного состояния. В зависимости от среды возможна «генерация» фуллереном С60 различных активных форм кислорода (АФК). Планируется продолжение исследований с целью увеличения квантового выхода синглетного кислорода. Для этого следует использовать 1-большие концентрации С60 (в наших опытах концентрация С60 составляла 4 масс%) и 2-использовать более интенсивный источник света с длиной волны 550 нм, чтобы увеличить квантовый выход синглетного кислорода.

Литература

- [1] М.Ф. Кудояров, А.П. Возняковский, Б.Я. Басин *Российские нанотехнологии*, **2(9-10)** 90 (2007)
- [2] М.Ф. Кудояров, Б.И. Вишневский, О.А. Маничева, Е.Н. Мякотина, С.А. Мухин, М.Я. Патрова, Ю.В. Ведмецкий *Письма в ЖТФ* **37** 81 (2011)
- [3] А.П. Возняковский, В.Х. Кудоярова, М.Ф. Кудояров, М.Я. Патрова *ФТТ* **59** 1632 (2017)
- [4] А.Б. Пиотровский, О.И. Киселев *Фуллерены в биологии* (СПб: Росток) 47-58 с. (2006)

Секция F.

ОКСИДЫ

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК TiO₂

С.Л. Михайлова, Е.С. Мухаметкаримов, О.Ю. Приходько, С.Я. Максимова

НАО КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

тел: +7(705) 319-9297, эл. почта: prikhodko_o@mail.ru

В работе изучены пленки TiO₂, которые получали ионно-плазменным высокочастотным магнетронным распылением мишени из поликристаллического рутила в атмосфере аргона при давлении 1 Па. Отжиг пленок TiO₂ проводили в течение 1 часа на воздухе в интервале температур от 100 °С до 400 °С с шагом 100 °С. Оптические свойства пленок TiO₂ исследовали на спектрофотометре Lambda 45. Спектры пропускания регистрировали в диапазоне от 300 до 1100 нм с шагом в 1 нм. Коэффициент преломления пленок TiO₂ определяли по положениям максимумов и минимумов интерференционной области спектров пропускания с использованием программы Wolfram Mathematica. Полученные данные сравнивали с библиотекой данных Horiba Jovin Yvon для образцов диоксида титана (рис. 1).

Было выявлено, что плёнки TiO₂ обладают высокой прозрачностью, которая практически не изменяется при отжиге плёнок. Край фундаментального поглощения плёнок, который расположен в области длин волн от 320 до 380 нм, так же слабо изменяется с увеличением температуры отжига до 400 °С.

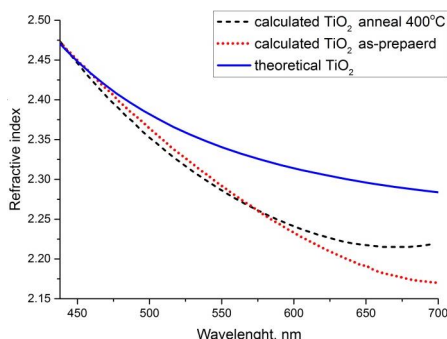


Рис. 1 – Сравнение рассчитанных зависимостей показателей преломления от длины падающей волны с теоретическими значениями для плёнок TiO₂

Значения показателя преломления пленок $n(\lambda)$ уменьшается по мере увеличения длины волны падающего излучения и, как следствие, плёнки TiO₂ характеризуются нормальной дисперсией. С увеличением температуры отжига, значения показателя преломления n в длинноволновой области спектра увеличиваются по сравнению с таковыми в пленках без отжига.

При сравнении рассчитанных значений $n(\lambda)$ с теоретическими значениями видно, что в коротковолновой области спектра зависимости $n(\lambda)$ совпадают, в то время как при увеличении длины волны наблюдается расхождение. Это может быть связано с особенностями структуры пленок, зависящей от их толщины. В литературных данных измерения коэффициента преломления диоксида титана проводили для образцов с толщиной ~ 1-2 мкм, в то время как в данной работе исследовали плёнки с толщиной ~270 нм.

Из рассчитанных $n(\lambda)$ можно сделать вывод, что для пленок TiO_2 оптические свойства являются стабильными вплоть до температуры 600°C .

Для пленок TiO_2 до и после отжига так же было исследовано выполнение законов поглощения (рис. 2), где коэффициент поглощения α (при значениях $\alpha \geq 10^4 \text{ см}^{-1}$) связан с оптической шириной запрещенной зоны E_g зависимостью (закон Тауца):

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^\gamma$$

где $\gamma = 1/2$ - соответствует разрешенным прямозонным оптическим переходам и $\gamma = 2$ - разрешенным не прямозонным переходам (квадратичный закон поглощения).

Экстраполяция прямолинейного участка зависимости $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ на ось энергий $h\nu$ позволяет оценить величину оптической ширины запрещенной зоны.

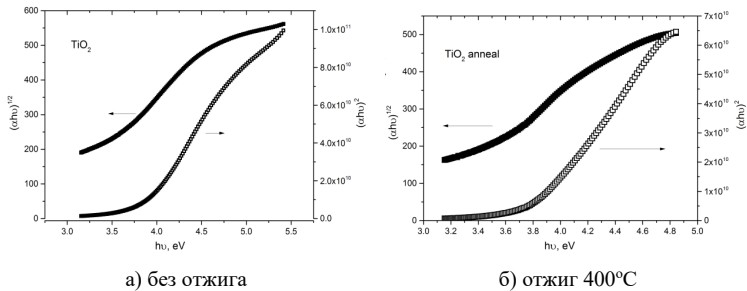


Рис. 2 – Зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ и $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $h\nu$ для пленок TiO_2 без отжига (а) и отожженных при 400°C (б)

Было выявлено, что для исследуемых пленок TiO_2 до и после отжига одинаково хорошо выполняются оба закона поглощения. Это означает, что для пленок TiO_2 до и после отжига в 400°C реализация прямых и непрямых оптических переходов при поглощении квантов света равновероятна.

Оптическая ширина запрещенной зоны отожженных при 400°C пленок, определенная из квадратичного закона поглощения, составляла $\sim 3,01$ эВ, что характерно для пленок TiO_2 со структурой рутила. Такое значение E_g существенно меньше значения, полученного при использовании закона с $\gamma = 1/2$, соответствующего разрешенным прямозонным оптическим переходам.

Литература

[1] Н.В. Yao, L.P. Shi, T.C. Chong, P.K. Tan, X.S. Miao *Jpn. J. Appl. Phys.* p. 828-831 (2003).

Работа выполнена при поддержке программы грантового финансирования Комитета Науки МОН РК, ИРН проекта AP09258922.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

О.Ю. Приходько, С.Л. Михайлова, К. Даутхан, Е.С. Мухаметкаримов, С.Я. Максимова

НАО КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

тел: +7 (705) 319-92-97, факс: +7 (727) 377-35-11, эл. почта: prikhodko_o@mail.ru

Пленки диоксида титана (TiO_2) находят применение в разных областях от устройств солнечной энергетики до биомедицины [1-2]. Это, в первую очередь, связано с такими свойствами TiO_2 , как высокая химическая стабильность и фотоактивность. Один из способов улучшения физико-химических характеристик пленок диоксида титана, в частности их фотоактивности, заключается в создании композитных покрытий на основе матрицы диоксида титана и наночастиц благородных металлов (Ag, Au, Pt). Благодаря эффекту плазмонного резонанса удается значительно улучшить фотокаталитические свойства TiO_2 [3].

В данной работе для получения нанокompозитных пленок $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ использован метод ионно-плазменного высокочастотного со-распыления. В отличие от работ других авторов, которые также использовали аналогичную технологию, в этой работе комбинированная мишень состояла из поликристаллического рутила и проволок серебра. Это в свою очередь позволило получить изолированные наночастицы серебра в матрице TiO_2 без использования реактивного газа – кислорода и последующей термообработки.

В работе проведены исследования структуры, оптических и электрических свойств нанокompозитных пленок $\text{TiO}_2:\text{Ag}$. Анализ результатов электронограмм и снимков высокого разрешения, полученных на ПЭМ JEM 2100 JEOL показал, что матрица TiO_2 в исходном состоянии является аморфной. Это подтверждается и спектрами комбинационного рассеяния света, полученными на рамановском спектрометре Ntegra Spectra. В структуре пленок $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ наблюдаются изолированные наночастицы серебра.

Установлено, что оптические свойства нанокompозитных пленок $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ характеризуются резким краем фундаментального поглощения в области ближнего ультрафиолетового излучения и локализованным плазмонным резонансным поглощением в области прозрачности. Показано, что в нанокompозитных пленках $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ с увеличением концентрации примеси Ag до 9,0 ат.% наблюдается существенное, на 5 порядков величины, возрастания проводимости и значительное уменьшение энергии ее активации от 0,85 до 0,05 эВ.

Полученные нанокompозитные пленки $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ являются перспективным материалом для применения в нелинейной оптике, электронике, электрооптике, фотокаталитических и просветляющих покрытиях и фотопреобразователях, а также и в биомедицине в качестве антибактерицидных покрытий.

Литература

- [1] H.U. Lee, S.Ch. Lee, Y.-Ch. Lee, B. Son etc. *Scientific Reports* **4** 6740 (2014)
- [2] C. Cao, J. Yan, Yu. Zhang & L. Zhao *Scientific Reports* **6** 23065 (2016)
- [3] A.Vahl, S. Veziroglu, B. Henkel, Th. Strunskus, O. Polonskyi, O. C. Aktas, and F. Faupel *Materials (Basel)* **12** 2840 (2019).

Работа выполнена при поддержке программы грантового финансирования Комитета Науки МОН РК, ИРН проекта AP09258922.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛИБДЕНА, ОКИСЛЕННОГО НА ВОЗДУХЕ

П.А. Дементьев¹, Е.В. Иванова¹, М.Н. Лапушкин¹, С.Н. Тимошнев²

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алферова Российской Академии Наук, Санкт-Петербург
тел: (812) 292-7114, факс: (812) 297-1017, эл. почта: lapushkin@ms.ioffe.ru

Оксиды молибдена и, в частности, MoO_3 нашли широкое применение в электронике, при создании различных сенсоров и датчиков, в накопителях энергии, в электро- и фотохромных системах, солнечных элементах, катализаторах окислительных (восстановительных) реакций и т.д. Оксиды молибдена широко используются в качестве эмиттеров ионов при термической ионизации металлов и органических молекул, а также в детекторах органических азотсодержащих молекул, работающих на воздухе при нормальном давлении [1].

Пленки оксидов молибдена получают различными способами от испарения оксидов молибдена в вакууме до электрохимического синтеза [2]. Одним из простых и дешевых методов получения тонких пленок оксида молибдена является прогрев молибдена в атмосфере кислорода при различных давлениях.

В рамках данной работы была исследована электронная структура тонкой пленки оксида молибдена, полученной при прогреве в атмосфере воздуха, химические реакции, протекающие на поверхности, что должно позволить лучше понять процессы, протекающие при термической ионизации атомов и молекул.

Фотоэмиссионные исследования были выполнены в Российско-Германской лаборатории на синхротроне HBZ BESSY II (Берлин, Германия) с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии при возбуждении в диапазоне энергий фотонов от 80 до 600 эВ. Морфология поверхности образцов исследована при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ). Данные АСМ показывают, что на поверхности находятся наночастицы оксида с размерами не более 200 нм. Также были зарегистрированы спектры катодоллюминесценции.

Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны MoO_3 были получены для энергий возбуждения в диапазоне от 80 до 600 эВ. В области валентной зоны спектр MoO_3 не имеет особенностей и имеет ширину по основанию ~ 11 эВ. Форма спектров для всех энергий возбуждения совпадают по форме со спектром для чистой поверхности, полученные другими авторам [3,4] и отличается лишь интенсивностью, за исключением небольшой особенности при энергии связи ниже уровня максимума валентной зоны 6 эВ для $h\nu=600$ эВ. Поверхностных состояний в запрещенной зоне оксида молибдена обнаружено не было.

Были исследованы спектры остовных уровней $\text{O } 1s$, $\text{O } 2s$, $\text{Mo } 4s$ для энергий возбуждения в диапазоне от 80 до 600 эВ, так чтобы регистрировать спектры как для объемной фотоэмиссии, так и для поверхностной фотоэмиссии при кинетической энергии фотоэлектронов близких к минимуму глубины выхода фотоэлектронов.

В спектре остовных уровней кислорода $\text{O } 1s$ для чистой поверхности оксида при энергии возбуждения $h\nu = 600$ эВ, которая соответствует поверхностной фотоэмиссии, наблюдается широкий пик, основная интенсивность которого определяется состояниями кислорода в гидроксиле (ОН), а также есть меньшее плечо, которое связано с возбуждением кислорода в окисле молибдена. Однако в спектре остовного уровня $\text{O } 2s$ наблюдается два четко выраженных максимума, интенсивность которых сравнима: они вызваны фотоэмиссией из кислорода как в составе гидроксила, так и в составе оксида молибдена. Проявление гидроксила в

спектрах, очевидно, связано с наличием паров воды при окислении молибдена на воздухе и формированием молибденовой кислоты (H_2MoO_4), как получено, например, в работе [5]. Это не является недостатком процедуры окисления, так как детекторы на основе окисла молибдена работают на воздухе с разной степенью влажности.

После напыления субмонослойного покрытия натрия 0.7 монослоя в спектре остовных уровней кислорода произошли изменения: в спектрах O 1s и O 2s возросла доля кислорода, связанных с кислородом в окисле молибдена. Это можно объяснить тем, что адсорбция Na приводит к формированию молибдата натрия (Na_2MoO_4), что коррелирует с результатами работы [6]. Спектр остовных уровней Mo 3s не претерпевает изменений при адсорбции натрия.

В спектрах катодолуминесценции присутствуют полосы, связанные с точечными дефектами окисла молибдена.

Таким образом, впервые исследована электронная структура окисла молибдена, полученного при окислении на воздухе при наличии паров воды. Анализ результатов показывает, что на поверхности кроме окислов молибдена присутствует молибденовая кислота, которая может принимать участие в реакциях, протекающих при детектировании различных химических соединений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00370.

Литература

- [1] Э.Я. Зандберг *ЖТФ* **65** 1 (1995)
- [2] I. A. de Castro, R. S. Datta, J. Z. Ou, S. Sriram, T. Daeneke, K. Kalantar-zadeh *Adv. Mater.* **29** 1701619 (2017)
- [3] I.Irfan, H. Ding, Y. Gao, C. Small, D.Y. Kim, J. Subbiah, F. So *Appl. Phys. Lett.* **96** 243307 (2010)
- [4] A.T. Martín-Luengo, H. Kцstenbauer, J. Winkler, A. Bonanni *AIP Adv.* **7** 015034 (2017)
- [5] N. Desai, S. Mali, V. Kondalka, R. Mane, C. Hong, P. Bhosale *J Nanomed Nanotechnol* **6** 338 (2015)
- [6] H. Akutsu, S. Yamaguchi, K. Otsubo, M. Tamaoki, A. Shimazaki, R. Yoshimura, F. Aiga, T. Tada *Proc. SPIE* **7028** 702829 (2008)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ РАДИКАЛОВ В ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

Е.В. Кытина¹, Е.А. Константинова^{1,2}, А.А. Миннеханов², Д.В. Орлов¹

¹ Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

тел: (495) 939-19-44, факс: (495) 939-21-93, эл. почта: liza35@mail.ru

В настоящее время нанокристаллический диоксид титана (TiO_2) является одним из основных элементов фотокаталитических фильтров для очистки воздуха от токсичных примесей [1, 2]. Поскольку запрещенная зона данного полупроводника лежит в диапазоне 3.1...3.5 эВ для генерации электрон-дырочных пар требуется ультрафиолетовое излучение, что существенно ограничивает использование солнечного света в фотокаталитических процессах с применением TiO_2 [1, 2]. Кроме того, для непрерывной работы фильтра требуется непрерывное освещение, что повышает энергозатраты. Для решения этих проблем TiO_2 легируют различными элементами и комбинируют с другими редокс-активными металлооксидами (MoO_3 , WO_3 , V_2O_5) [3]. Поскольку дефекты дают вклад в поглощение в видимой области спектра и участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, целью данной работы являлось определение их основных характеристик, в том числе положения в запрещенной зоне наногетероструктур на основе диоксида титана с использованием ЭПР-спектроскопии.

С помощью золь-гель метода были синтезированы следующие легируемые азотом наногетероструктуры: ($\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, TiO_2/WO_3 , $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{WO}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$). Нанокристаллический TiO_2 в форме водного золя готовили методом контролируемого гидролиза, добавляя по каплям 12.5% NH_4OH к 2.5 М водному раствору $\text{TiCl}_4 + 0.65 \text{ M HCl}$, охлажденному до нуля градусов Цельсия, при интенсивном перемешивании до достижения pH 5. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и диспергировали ультразвуковой обработкой. Затем осадок геля помещали в сушильный шкаф в чашке, потом отжигали в печи при 450°C и растирали. Для получения наногетероструктур растворяли $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ и NH_4VO_3 в смеси соляной кислоты и пероксида водорода, перемешивали эти растворы с осажденным TiO_2 , затем сушили и отжигали при 450°C, соответственно. Измерения спектров ЭПР были выполнены на ЭПР-спектрометре фирмы Bruker ELEXSYS-500 с рабочей частотой 9.5 ГГц и чувствительностью $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гц. Освещение образцов осуществлялось непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР светом ртутной лампы высокого давления BRUKER ELEXSYS ER 203 UV (100 Вт). Температура измерений составляла 300 и 77 К.

Согласно данным рентгеновской дифракции средний размер полученных металлооксидных наночастиц лежал в диапазоне 4-10 нм.

С помощью метода ЭПР во всех образцах были обнаружены радикалы $\text{N} \cdot$ и Ti^{3+} ; Mo^{5+} центры были обнаружены в смешанных оксидах $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{WO}_3$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$; V^{4+} центры – в $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$. Для определения положения уровней энергии радикалов в запрещенной зоне исследуемых наногетероструктур нами была выполнена регистрация спектров ЭПР при освещении с различными энергиями квантов образцов

непосредственно в резонаторе спектрометра. Изменение величины сигнала ЭПР радикалов происходит при достижении определенной энергии кванта падающего света (своей для каждого типа радикалов). Это очень важный вывод, означающий, что при освещении происходит примесное поглощение света дефектами и их перезарядка. Обсудим в качестве примера полученные результаты для наногетероструктур $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$. Так, рост величины сигнала ЭПР для азотных радикалов происходит при энергии квантов $h\nu \geq 1.5 \text{ эВ}$, т.е., начиная с данной энергии, в результате примесного поглощения электрон переходит с уровня радикала в зону проводимости TiO_2 . Это позволяет нам оценить положение уровня данного дефекта в запрещенной зоне TiO_2 , как отстоящим от дна зоны проводимости на величину 1.5 эВ . Далее, при освещении с $h\nu \geq 3.0 \text{ эВ}$ наблюдается рост сигнала ЭПР для Ti^{3+} -центров, что можно объяснить переходом электрона из валентной зоны на первоначально непарамагнитные Ti^{4+} /кислородная вакансия центры, которые образуют состояния вблизи дна зоны проводимости TiO_2 , известные из литературы как хвосты плотности состояний («Urbach tails» [4]). Аналогично, рост интенсивности сигнала ЭПР для центров Mo^{5+} при освещении с $h\nu \geq 2, 6 \text{ эВ}$ можно объяснить переходом электрона из валентной зоны оксида молибдена на первоначально непарамагнитные Mo^{6+} центры, которые также образуют состояния вблизи дна зоны проводимости MoO_3 . Увеличение сигнала ЭПР для V^{4+} центров при освещении светом с энергией $h\nu \geq 2, 1 \text{ эВ}$, в свою очередь, можно объяснить переходом электронов из валентной зоны V_2O_5 на первоначально непарамагнитные состояния V^{5+} , локализованные вблизи дна зоны проводимости V_2O_5 . Таким образом, мы определили положение энергетических уровней радикалов в запрещенной зоне оксидов TiO_2 , MoO_3 и V_2O_5 в исследуемых наногетероструктурах и построили для них модели зонных диаграмм.

Отметим, что эффект освещения был обратим в течение очень длительного времени (приблизительно через 40 часов) вследствие разделения фотогенерированных носителей заряда сразу после возбуждения между различными нанооксидами в составе наногетероструктур. Таким образом, полученные в работе наногетероструктуры являются энергоэффективными катализаторами, функционирующими в видимой области спектра и сохраняющими свою каталитическую активность длительное время после прекращения освещения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-23051.

Литература

- [1] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann *Chem. Rev.* **95** 69 (1995).
- [2] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Application* (Tokyo: BKC Inc.) 315 p. (1999).
- [3] T.V. Sviridova, L.Yu. Sadovskaya, E.A. Konstantinova, N.A. Belyasova, A.I. Kokorin, D.V. Sviridov *Cat. Lett.* **149** 1147 (2019).
- [4] H. Tang, F. Lévy, H. Berger, P.E. Schmid *Phys. Rev. B* **52** 7771 (1995).

NI-ИНДУЦИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО СУБОКСИДА КРЕМНИЯ

Е.А. Баранов¹, И.Е. Меркулова¹, Н.А. Лунёв¹, А.О. Замчий¹

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН

тел: +7 (383) 335-66-76, эл. почта: itpbaranov@gmail.com

Тонкие пленки поликристаллического кремния на стеклянных подложках широко используются в фотовольтанке [1] и микроэлектронике [2]. Наиболее распространенными методами получения тонких пленок поли-Si являются твердофазная кристаллизация [3], жидкофазная кристаллизация [4] и металлоиндуцированная кристаллизация (МИС) [5] аморфного кремния. Метод МИС основан на использовании различных металлов (Al, Au, Ni) [6], которые выступают катализаторами процесса кристаллизации аморфного кремния при изотермическом отжиге, что снижает температуру и время процесса. В данной работе были проведены исследования по никель-индуцированной кристаллизации (NiIC) пленок аморфного субоксида кремния ($a\text{-SiO}_x$) в зависимости температуры и времени отжига в компоновке «подложка/ $a\text{-SiO}_x/\text{Ni}$ ».

На подложки из кварца (марка КУ-1, толщина 1 мм) и монокристаллического кремния (КЭФ4.5, ориентация $\langle 100 \rangle$, толщина 420 мкм) размером 12*18 мм осаждали пленки $a\text{-SiO}_x$ методом плазмохимического осаждения смеси $\text{SiH}_4\text{-O}_2$ из газовой фазы с использованием широкоапертурного источника с индуктивным высокочастотным возбуждением (13.56MHz). Мощность высокочастотного излучения и температура подложки в процессе синтеза составляли 50 Вт и 150°C соответственно. Проведенные с помощью рентгеновской спектроскопии с дисперсией по энергии (EDS) измерения атомной концентрации кремния и кислорода в исходных пленках показали, что стехиометрический коэффициент (отношение атомной концентрации кислорода к атомной концентрации кремния в пленке) этих пленок равен 0.2. Затем методом ионно-плазменного напыления был нанесен слой никеля. Структурная сетка слоев была изучена методом Фурье-инфракрасной спектроскопии. Далее, полученные образцы «подложка/ $a\text{-SiO}_x/\text{Ni}$ » подвергались высоковакуумному (давление - 10^{-5} Па) изотермическому отжигу в течение 5 часов при температуре от 400 до 600°C.

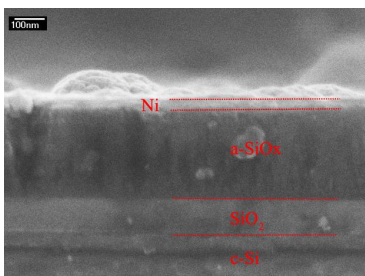


Рис. 1. SEM изображение поперечного среза исходной пленки с компоновкой «с-Si/SiO₂/a-SiO_x/Ni».

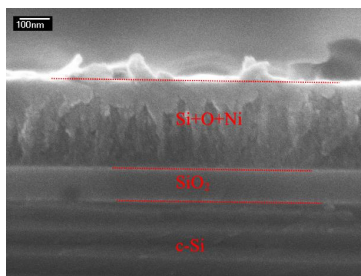


Рис. 2. SEM изображение поперечного среза образца после отжига в течении 5 часов при 550°C.

На рисунке 1 приведено SEM изображение поперечного среза исходной пленки с компоновкой «с-Si/SiO₂/a-SiO_x/Ni», сделанное на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6700F. Были получены значения для различных

слоев образца: толщина термического оксида (SiO_2) составила 110 нм; толщина аморфного нестехиометрического оксида кремния ($\alpha\text{-SiO}_x$) составила 300 нм; толщина пленки никеля (Ni) составила 35 нм. В результате отжига образца при в течении 5 часов при 550°C произошло изменение морфологии, что показано на SEM изображение поперечного среза на рисунке 2. В верхнем слое произошло смещение слоев никеля и аморфного субоксида кремния.

Были получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) образца после отжига при 550°C в течении 5 часов. Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния со стороны тонкопленочной структуры при помощи спектрометра T64000 Horiba Jobin-Yvon с использованием линии Ar^+ -лазера ($\lambda=514.5$ нм) в качестве источника возбуждения. Диаметр светового пятна зондирующего излучения составлял около 20 мкм. Мощность лазерного излучения, достигающая образца, составляла ~ 1 мВт. На спектрах КРС наблюдаются кристаллические пики TO моды Si-Si с центром на около 520 cm^{-1} для поликристаллического кремния [7]. Мы предполагаем, что произошло формирование кристаллического кремния в процессе NiC.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №19-79-10143).

Литература

- [1] V. G. Dries, I. Gordon, J. Poortmans *Solar Energy Materials and Solar Cells* **119** p. 261-270 (2013)
- [2] N. Matsuo, A. Heya, H. Hamada *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **8** p. 239 (2019)
- [3] H. Won-Eui, R. Jae-Sang *Journal of Applied Physics* **114** p. 073511 (2013)
- [4] S. Varlamov, J. Dore, R. Evans, D. Ong, B. Eggleston, O. Kunz, U. Schubert et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **119** p. 246-255 (2013)
- [5] Y. S. Young, S. J. Park, K. H. Kim, J. Jang *Thin Solid Films* **383** p. 34-38 (2001)
- [6] L. Pereira, H. Aguas, R. Martins, P. Vilarinho, E. Fortunato, R. Martins *Thin Solid Films* **451** p. 334-339 (2004)
- [7] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, S.Ya. Khmel, V.A. Volodin, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii *Appl. Phys. A* **124** p. 646 (2018)

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АНАТАЗА С ПОВЕРХНОСТНЫМИ КИСЛОРОДНЫМИ ВАКАНСИЯМИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

А.В. Баглов, Л.С. Хорошко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

тел: (103017) 293-8869, эл. почта: baglov@bsuir.by

Диоксид титана, получаемый различными методами – электрохимическим анодированием, золь-гель и др., все еще остается перспективным материалом для нанотехнологий. Три основные полиморфные модификации диоксида титана – анатаз, брукит и рутил – являются фотокаталитически активными при активации ультрафиолетовым излучением, что в сочетании с химической инертностью и биосовместимостью делает диоксид титана востребованным для применения не только в химических процессах и электронике, но и областях, связанных с биологией и экологией. Одно из частых применений диоксида титана – эталонный фотокатализатор для референсной оценки эффективности новых фотокаталитически активных материалов в отношении декомпозиции загрязнителей в модельных экспериментах. Тем не менее, фотокаталитическая активность для разных полиморфных модификаций различается, что следует из их отличий в электронной структуре. Поверхность фотокаталитически активного материала в каталитических реакциях является важнейшим участником процесса, ввиду чего ее свойства определяют характер и скорость протекания фотохимических реакций, т.е. определение взаимосвязи между кристаллографической ориентацией поверхности и ее структурными и электронными свойствами является важным аспектом для составления рекомендаций по практическому применению. При протекании реакции в присутствии диоксида титана в водном растворе, в фотокаталитическом цикле принимают участие ионы кислорода с поверхности материала. При равновесной скорости каталитической реакции следует ожидать, что половина ионов кислорода покидают кристаллическую решетку на поверхности диоксида титана, что вызывает изменения в электронной структуре материала, таких как образование примесных состояний в запрещенной зоне и др.

Однако, комплексная оценка влияния таких кислородных вакансий на электронную структуру диоксида титана с учетом кристаллографической ориентации в литературе недостаточна освещена. Ранее мы сообщали о влиянии кислородных вакансий на электронную структуру рутила [1], для которого наблюдается сужение ширины запрещенной зоны. В данной работе мы исследовали электронную структуру анатаза, как наиболее распространенной полиморфной модификации диоксида титана для фотокаталитических процессов, при наличии кислородных вакансий на поверхности.

Исследование электронной структуры мы проводили с использованием теории функционала плотности в сочетании с теорией псевдопотенциала, имплементированных в пакете OpenMX [2, 3]. Псевдопотенциалы титана и кислорода включали 3s, 3p, 3d, 4s и 2s, 2p электроны в качестве валентных, соответственно. Базисы псевдоатомных орбиталей при проведении релаксации выбирали в виде s2p2d2f1 и s2p2d1 для титана и кислорода, соответственно. При расчете электронной структуры данный базис модифицировали путем удаления поляризационных f- и d-орбиталей. Энергию отсечки численного интегрирования выбирали равной 2500 эВ. Самосогласованный расчет останавливали при достижении разницы энергии электронной подсистемы между двумя

последовательными итерациями меньшей 10^{-6} эВ/ион. Слой вакуума выбирали равным 10 Å. Релаксацию продолжали до тех пор, пока силы или их сумма становились менее 0,05 Å/эВ. На основе полученной элементарной ячейки были построены кристаллы с ориентацией поверхности (100), (101), (110) и (111). Поверхность подвергалась релаксации для корректной реконструкции, вызванной наличием вакуумного слоя. Создание дефекта проводили путем удаления одного из поверхностных атомов кислорода с последующей повторной реконструкцией поверхности.

По результатам моделирования параметры элементарной ячейки составили $a = b = 3,777$ Å, $c = 9,886$ Å, что хорошо согласуется с экспериментально установленными параметрами $a = b = 3,872$ Å, $c = 9,616$ Å. Электронная структура кристалла анатаза с ориентацией (100) приведена на рис. 1. Заметно, что наличие кислородных вакансий на поверхности приводит к уменьшению энергетического зазора с формированием дефектного уровня, лежащего на 0,45 эВ ниже дна зоны проводимости. Слабая дисперсия зон вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости сохраняется в присутствии поверхностных вакансий. Одновременно наблюдается смещение максимума валентной зоны из точки Γ в точки Z и D, в которых расположены минимумы дефектного уровня. Электронная структура для анатаза с другой ориентацией поверхности дает схожую качественную картину, а потому их результаты для остальных ориентаций мы не приводим.

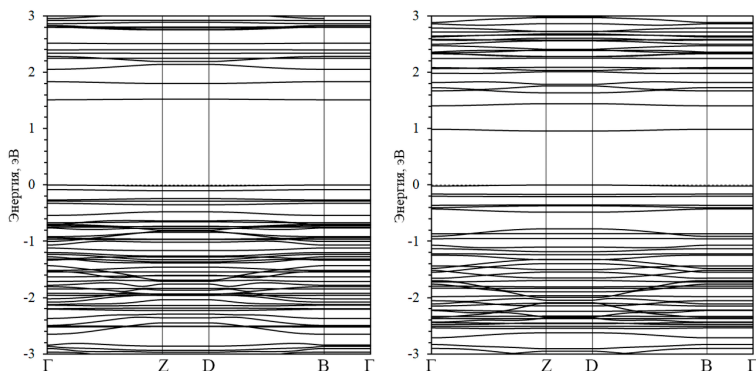


Рис. 1. Электронная структура анатаза (100)

Таким образом, наличие прямых переходов между потолком валентной зоны и зоны проводимости обуславливает высокую фотокаталитическую активность анатаза. В зависимости от кристаллографической ориентации изменяется ширина энергетического зазора, что прямо влияет на фотокаталитические свойства той или иной поверхности. Мы полагаем, что определенный вклад также вносят и расположенные рядом ионы титана, не участвующие в фотокаталитическом цикле напрямую, так как анализ заселённости по Малликену показывает их отличные свойства от свойств ионов титана в объеме материала.

Литература

- [1] А.В. Баглов, Л.С. Хорошко *Нанопизика и наноэлектроника* (Нижн.Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И.Лобачевского) с. 513–514 (2020)
- [2] Т. Ozaki *Phys. Rev. B* **67** 155108 (2003)
- [3] Т. Ozaki *Phys. Rev. B* **69** 195113 (2004)

СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ZnO/Cu₂O и ZnO/Ag₂O

М.А. Дникина¹, С.А. Иванова¹, А.И. Максимов¹

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург
тел: (911) 812-5207, эл. почта: marusianik@mail.ru

Для улучшения фотокаталитических свойств фотокатализаторов могут использоваться гетероструктуры. В работе исследовались растворные методы синтеза таких материалов на основе наностержней оксида цинка. Для образования гетероперехода на наностержнях ZnO осаждались узкозонные полупроводники. Морфология, состав и энергия активации полученных образцов были исследованы.

Оксид цинка известен как широкозонный полупроводник ($E_g \sim 3,37$ эВ) *n*-типа электропроводности [1]. Такие его свойства, как экологичность, механическая и температурная стабильность наноструктур, высокая подвижность носителей заряда [2], делают материалы на основе оксида цинка привлекательными фотокатализаторами. Весомым преимуществом ZnO является возможность получения структур различных морфологий простым и недорогим низкотемпературным гидротермальным методом [3]. Дополнительная процедура отжига позволяет улучшить структурные характеристики наночастиц, полученных в результате синтеза [4].

Несмотря на ряд преимуществ, оксид цинка в чистом виде неэффективен в качестве фотокатализатора, так как необходимый для активации структуры спектр излучения ограничен УФ-диапазоном. Задействовать видимый диапазон излучения можно с помощью создания гетеропереходов с оксидами других металлов. Это приведёт к изменению зонной структуры формируемых материалов и будет способствовать эффективному разделению генерируемых носителей заряда, и, следовательно, увеличению фотокаталитической активности материала [5].

В качестве второго полупроводникового материала для образования гетероперехода могут быть выбраны оксид меди I и оксид серебра. Cu₂O и Ag₂O являются узкозонными полупроводниками *p*-типа электропроводности с шириной запрещенной зоны 2эВ [6] и 1,2 – 1,5 эВ [7]. Эксперименты показывают, что образование гетеропереходов ZnO/Cu₂O и ZnO/Ag₂O возможно, при этом удается добиться хороших фотокаталитических свойств [7,8].

В данной работе исследовались методы синтеза указанных материалов. Образование гетероструктур с оксидом цинка происходило в два этапа. На первом были синтезированы наностержни ZnO низкотемпературным гидротермальным методом. Для этого использовался водный раствор 25 мМ Zn(NO₃)₂·6H₂O, в присутствии PVP и 25 мМ НТМА в него по каплям добавлялась аммиачная вода до достижения устойчивого прозрачного раствора, после чего он выдерживался в термостате при температуре 75 °С в течение 40 минут для получения осаждённых наночастиц оксида цинка. Осадок промывался и сушился при комнатной температуре, затем отжигался в муфельной печи при 500 °С в течение 2 часов для удаления органических веществ с поверхности фотокатализатора.

Вторым этапом было осаждение узкозонного оксидного металла на наностержнях оксида цинка. Образование гетероструктур проходило растворными методами: в начале отожженный порошок ZnO диспергировался в среде растворителя, далее в эту смесь добавлялся прекурсор второго оксида, затем происходило его осаждение с помощью щелочи. Синтез проходил на магнитной мешалке, параметры синтеза приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры синтеза гетероструктурных материалов.

Образец	Прекурсоры для осаждения второго оксида	Растворитель	Время синтеза, мин.	Температура синтеза, °С
ZnO/Cu ₂ O	Cu(CH ₃ COO) ₂ NaOH	Этиленгликоль	120	80
ZnO/Ag ₂ O	AgNO ₃ NaOH	Вода	60	23

Для оценки результатов синтеза использовались атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентенофазный анализ (РФА) и оптическая спектрофотометрия.

По картинам рельефа поверхности и фазового контраста установлено, что образцы ZnO/Cu₂O представляют из себя частицы размером порядка единиц нанометров, образующие скопления в десятки нанометров. В образце ZnO/Ag₂O обнаружены стержни ZnO с осажденными частицами Ag₂O. Стержень имеет размеры около 200 нм в диаметре и одного микрона длиной, прослеживается гексагональная огранка. Размер осажденных частиц оксида серебра – единицы нанометров.

Результаты РФА подтверждают образование в результате синтеза ZnO/Cu₂O самого оксида меди. Пики, характерные для ZnO, оказались малы и уширены. На рентгенограммах структуры ZnO/Ag₂O присутствовали узкие высокие пики оксида цинка, однако характерных для оксида серебра пиков не наблюдалось.

По результатам анализа полученных спектров в координатах Тауца была определена энергия активации полученных структур: для ZnO/Cu₂O она составила 1,83 эВ, для ZnO/Ag₂O – приблизительно 1,55 эВ.

Исследование материалов, полученных с помощью описанных методов синтеза гетероструктур, подтвердило расширение спектральных характеристик поглощения в видимую область спектра. В случае гетероструктур ZnO/Cu₂O энергию активации фотокатализатора удалось уменьшить, однако по результатам АСМ и РФА ZnO в виде наностержней перестает существовать, что говорит о его частичном растворении в ходе осаждения Cu₂O. В случае ZnO/Ag₂O уменьшение энергетического зазора соответствует запрещенной зоне оксида серебра, однако концентрация осажденных частиц Ag₂O оказалась невысокой. Заметной фотокаталитической активностью обладали только гетероструктурные материалы на основе наностержней оксида цинка и оксида серебра.

Литература

- [1] G. E. Jellison et al. *Physical Review B* **58** 7 p. 3586-3589 (1998)
- [2] R. Khan, M. Shamshi Hassan, L.W. Jang *Ceramics international* **40** 9 p. 14827-14831 (2014)
- [3] S. S. Nalimova et al. *International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech)* p. 223-225 (2019)
- [4] A. K. Zak et al. *Ceramics International* **37** 1 p. 393-398 (2011)
- [5] V. Kumari et al. *Advanced Powder Technology* **31** 7 p. 2658-2668 (2020)
- [6] H. Huang et al. *Journal of Alloys and Compounds*. **718** p. 112-115 (2017)
- [7] A. K. De et al. *Journal of Alloys and Compounds* **832** p. 154127 (2020)
- [8] X. Wang et al. *Science and Engineering of Composite Materials* **26** 1 p. 104-113 (2019)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ РЗМ и ДОПОЛНИТЕЛЬНО НАНЕСЕННЫМИ НА ИХ ПОВЕРХНОСТЬ НАНОЧАСТИЦАМИ Ag, Os

М.М. Мездрогина¹, Ю.В. Кожанова², В.С. Левицкий¹

¹ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН

²СПбПУ им.Петра Великого

e-mail: Margaret.m@mail.ioffe.ru

Цель работы:

1) Увеличение интенсивности излучения в УФ, видимой, ИК областях спектра в структурах на основе пленок n- ZnO, легированных РЗМ (Er, Yb, Tm), при дополнительном введении на их поверхность наночастиц n-Ag , реализации механизма ППР, с целью увеличения интенсивности излучения в ИК-области спектра.

2) Вероятность формирования наночастиц n-Ag методом термического напыления на поверхности пленок n-ZnO.

Для увеличения интенсивности излучения структур на основе пленок ZnO в ИК-области спектра используют реализацию механизма излучения поверхностно плазмонного резонанса (ППР) путем нанесения на поверхность структур наночастиц благородных металлов- Ag , Au. Нанесение наночастиц Ag , Au приводит к увеличению неоднородности морфологии поверхности структур вследствие напряжений растяжения, поскольку ионные радиусы благородных металлов больше, чем радиусы компонентов полупроводниковой матрицы ZnO.

Увеличение неоднородности морфологии поверхности пленок ZnO при нанесении наночастиц Ag , Au реализуется лишь в том случае, если в исходных пленках существует малая величина отношения высоты неоднородностей к площади их поверхности. Для пленок ZnO , полученных методом МВЕ, эта величина не превышает 0,02-0,03, а для метода высоко частотного магнетронного распыления на порядок больше и превышает 0,1-0,3.

В данной работе исследовались структуры на основе пленок n- ZnO , полученных двумя методами : молекулярно-лучевого эпитаксиального роста-МВЕ (1-ый тип) и высокочастотного магнетронного распыления (11 тип), при равных скоростях нанесения-2 нм/с . Структуры на основе пленок n- ZnO , 1-ого типа имели меньшие величины неоднородности морфологии поверхности по сравнению со структурами 11-ого типа . хотя, как было отмечено выше были нанесены при равных скоростях, но при различных температурах нанесения, т.е. при различных реализациях роста пленок по механизму Странского-Крастанова.

В данной работе концентрация дефектов в пленках n-ZnO оценивалась с помощью измерений эффекта Холла (Ван-дер-Пау метод), а также измерений спектров фотолюминесценции: интенсивности , длины волны излучения, величинами FWHM спектров полупроводниковой матрицы. Очевидно, что концентрация дефектов в пленках будет определять положение РЗИ в решетке n-ZnO как точечного дефекта в положении примеси замещения Vo , так и примеси внедрения Vzn .

Таким образом, для увеличения интенсивности излучения в полупроводниковых структурах на основе пленок ZnO, реализации механизма ППР при нанесении наночастиц Ag, Au необходима оптимизация неоднородности морфологии поверхности полупроводниковых структур.

Ранее было показано, что в кристаллических пленках ZnO, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, при нанесении на них наночастиц

Ag, Au не наблюдалось существенного увеличения интенсивности излучения в коротковолновой области спектра вследствие неоптимальной (увеличения неоднородностей- неоптимального соотношения высоты неоднородностей к диаметру) морфологии поверхности полученных пленок [4- 6].

Основная причина в различии типа дефектов полученных пленок объясняется разницей температур: в случае использования МВЕ-в спектрах БК ФЛ (близкраевой фотолуминесценции) пленок ZnO практически отсутствует излучение на длине волны $\lambda=500$ нм, а в пленках, полученных магнетронным распылением, интенсивность излучения при $\lambda=500$ нм- существенна, т.е. концентрация дефектов больше, чем в пленках, полученных МВЕ методом.

Именно вследствие данной причины при формировании структур, пригодных для создания светоизлучающих диодов на основе n-ZnO/ p-GaN, слои n-ZnO необходимо осаждать методом МВЕ или существенно увеличить температуру подложки при использовании метода высокочастотного магнетронного распыления..

Литература

- [1] B.Glosh, S.G.Ray, S.Scirno, D.Mishra, Y.F.Wang, W.F.Pond, A.M. Straydown, J.of Appl.Phys., v.123, 161 507, (2018)
- [2] Данилов А.А., Миндубаев Э. А, Гуров К. О., Рябченко Е. В., Медицинская техника, N4, 36-38, (2018)
- [3] М.М.Мездрогина, В.Г.Семенов, Ю.В.Кожанова, С.Г.Нефедов, Л.А.Шелухин, В.В.Павлов, А.С.Агликов, ФТТ, N3, 596,(2018)
- [4] М.М.Мездрогина, А.Я.Виноградов, В.С.Левицкий, Ю.В.Кожанова, ЖТФ, N4, 566, (2018)
- [5] М.М.Мездрогина, А.Я.Виноградов, Ю.В.Кожанова, Е.А.Борсук, ЖТФ, N4, (2020)
- [6] T.Wang,H.Wu,Z.Wang,C.Chen,C.Liu, Appl.Phys.Lett.,**100**,161905,(2012)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЕВ ZnO НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Д.А. Амшаринский, С.С. Налимова, Е.Н. Муратова

Санкт-Петербургский Государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург
тел: (812) 234-31-64, эл. почта: sokolovaeknik@yandex.ru

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) является одной из типичных самоорганизующихся тонких структур с цилиндрическими порами определённого диаметра, расположенными в гексагональном массиве. ПАОА обычно используется в качестве шаблона для синтеза наноструктур с различными материалами, например, для построения наноструктур с различной архитектурой, в том числе одномерных наноструктур и наногетероструктур с линейными и сложными формами [1, 2].

Изготовление высокоупорядоченных структур нанометровых размеров в последнее время привлекает все больший интерес из-за их использования для функциональных устройств [3, 4]. Для получения тонких структур перспективны процессы, основанные на самоорганизации материалов, поскольку они дают тонкие структуры, которые трудно достичь обычными методами [5, 6].

Оксид цинка является широкозонным полупроводником с большим многообразием форм и свойств [7-9]. Осаждение в пористые матрицы наноструктур оксида цинка представляет интерес для управления их свойствами, включая оптические и каталитические.

Целью работы было исследование влияния технологических параметров на структуру слоя ZnO, полученного химическим осаждением на поверхность пористого оксида алюминия, изучение морфологии и диэлектрических свойств полученных композиционных материалов.

Композитные плёнки ZnO/ПАОА были получены в результате погружения пленки оксида алюминия (алюминиевой фольги) в раствор ацетата цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и гидроксид натрия (NaOH) в этаноле. Раствор нагревали до кипения, после чего образцы промывали деионизированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Затем полученные образцы отжигали при 480°C. С помощью РЭМ и АСМ изображений изучена морфология полученных поверхностей. Измерены частотные характеристики некоторых образцов и изучено влияние на них различных параметров: исходных концентраций спиртовых растворов, температуры нагревания образца, области поверхности, на которой проводятся измерения.

Проведено сравнение спектров мнимой части импеданса для двух областей на образце пористого слоя оксида алюминия на кремниевой подложке с осажденным оксидом цинка. Мнимая часть комплексного сопротивления в частотном диапазоне от 20 кГц до 500 кГц для участка с осажденными частицами оксида цинка больше по сравнению с пористым слоем анодного оксида алюминия. С увеличением частоты сопротивления отличаются всё меньше.

Получен характерный спектр алюминиевой фольги, используемой для электрохимического анодирования, по которому видно, что с увеличением частоты мнимая часть комплексного сопротивления переходит в отрицательную область с увеличением по модулю.

Для образца пористого слоя, полученного на алюминиевой фольге в электролите на основе фосфорной кислоты, не обнаружено значительного влияния осажденного слоя оксида цинка на его электрофизические характеристики.

Исследована зависимость частотной характеристики мнимой части импеданса от структуры исходного пористого слоя оксида алюминия при осаждении слоев оксида цинка из растворов с низкой концентрацией прекурсоров. Показано, что в исследуемом диапазоне частот мнимая часть комплексного сопротивления выше для образца, полученного на слое с большим размером пор (350 кОм и 70 кОм на частоте 20 кГц).

Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации МК-2268.2020.8: соглашение № 075-15-2020-520 от 13.04.2020.

Литература

- [1] L.B. Matyushkin, E.N. Muratova, M.F. Panov *Micro & Nano Letters* **12**(2) 100 (2017)
- [2] D.P. Vlasyuk, A.I. Mamykin, V.A. Moshnikov, E.N. Muratova *Glass Physics and Chemistry* **41** (5) 551 (2015)
- [3] E.N. Muratova, V.A. Moshnikov, V.V. Luchinin, A.A. Bobkov, I.A. Vrublevsky, K.V. Chernyakova, E.I. Terukov *Technical Physics* **63** (11) 1626 (2018)
- [4] E.N. Muratova, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov, K.V. Chernyakova, I.A. Vrublevsky *Inorganic Materials* **54**(6) 564 (2018).
- [5] E.N. Muratova, V.V. Luchinin, V.A. Moshnikov, V.A. Lifshits, L.B. Matyushkin, M.F. Panov, N.N. Potrakhov, S.A. Galunin, V.V. Ishin, A.A. Shemukhin *Glass Physics and Chemistry* **43**(2) 163 (2017)
- [6] A.A. Shemukhin, E.N. Muratova *Technical Physics Letters* **40** (3) 219 (2014)
- [7] A.A. Semenova, O. Yukhnovets, A.I. Maximov, S.S. Nalimova, V.A. Moshnikov, M.V., E.A.I. Zhukov *Endorsed Transactions on Energy Web* **6** (22) e5 (2019)
- [8] S.S. Nalimova, A.A. Ryabko, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov *Journal of Physics: Conference Series* 012128 (2020).
- [9] S.S. Nalimova, I.E. Kononova, V.A. Moshnikov, D.Tz. Dimitrov, N.V. Kaneva, L.K. Krasteva, S.A. Syuleyman, A.S. Bojinova, K.I. Papazova, A.Ts. Georgieva *Bulgarian Chemical Communications* **49** (1). 121 (2017).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК SnO₂-ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО ПИРОЛИЗА

А.П. Старникова¹, И.А. Гуляева¹, В.Ю. Стороженко¹, М.Г. Волкова¹, Е.М. Баян¹,
В.В. Петров¹

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, г. Таганрог

тел: (919) 899-29-54, эл. почта: a.starnikova@mail.ru

Наиболее распространенными материалами для сенсоров газов в последнее время являются наноконкомпозиты на основе полупроводниковых оксидов металлов. Тонкие наноконкомпозитные пленки на основе оксидов олова и цинка (SnO₂-ZnO) обладают рядом преимуществ, благодаря своей высокой чувствительности [1].

Целью данной работы являлось исследование и анализ электрофизических свойств тонких пленок SnO₂-ZnO, полученных методом твердофазного низкотемпературного пиролиза с заданными мольными соотношениями Sn:Zn.

Тонкие пленки SnO₂-ZnO были синтезированы методом твердофазного низкотемпературного пиролиза по ранее описанной методике [1]. На первом этапе синтеза из расплава получали промежуточные продукты – соли органической кислоты цинка и олова. На втором этапе проводилось растворение промежуточного продукта в органическом растворителе (1,4-диоксан) в необходимых мольных соотношениях Sn:Zn равных 100:0; 99,5:0,5; 99:1; 95:5; 50:50; 5:95; 1:99; 0,5:99,5; 0:100. В качестве подложек был выбран поликор, который перед нанесением предварительно очищали. Каждый исследуемый состав наносился на подложки трехкратно. После сушки, проводили температурную обработку при 550 °С в течение двух часов. Толщина пленок составляла 200-300 нм. После охлаждения пленок до комнатной температуры поверх пленок наносилась V-Ni контактная металлизация толщиной 200 нм.

Анализ физико-химических свойств показал, что пленки представляют собой смесь нанокристаллитов SnO₂ и ZnO и являются наноконкомпозитными. Размеры нанокристаллитов в пленках лежат в узком диапазоне 15-40 нм [3].

Для оценки энергии активации проводимости (E_a) тонких наноконкомпозитных пленок SnO₂ -ZnO измерялись зависимости проводимости пленок от температуры в диапазоне от комнатной до 300 °С. Для измерения потенциального энергетического барьера (φ_b) полученных образцов, был применен метод термостимулированных измерений проводимости, который позволяет определить величину φ_b между зернами в наноконкомпозитных пленках. В этом методе проводимость измеряется как функция времени после резкого изменения температуры образца. Подробная методика измерений приведена в [4]. Для синтезированных образцов пленок были исследованы зависимости проводимости от времени при резком переключении температуры от максимальной температуры до 200, 220 и 240 °С.

В результате проведенных исследований был выполнен измерения и расчет энергии активации проводимости и величины потенциального барьера наноконкомпозитных пленок SnO₂-ZnO с указанными выше мольными соотношениями – рис.1. Анализ величин показал, что в поведении E_a и φ_b от соотношения Sn:Zn в пленках наблюдается резкий минимум их значений при соотношении Sn:Zn равном 99,5:0,5. Для величины E_a он составляет 0,21 эВ, а φ_b при этом равен 0,54 эВ. В пленках с соотношением Sn:Zn равном 1:99 и 0,5:99,5 также наблюдается минимальный экстремум, но не такой явный, как рассмотренный выше. Такое изменение электрофизических свойств в зависимости от фазового состава образца может быть обусловлено изменением дефектности и

состава границ зерен диоксида олова и оксида цинка в нанокompозитных пленках SnO₂-ZnO.

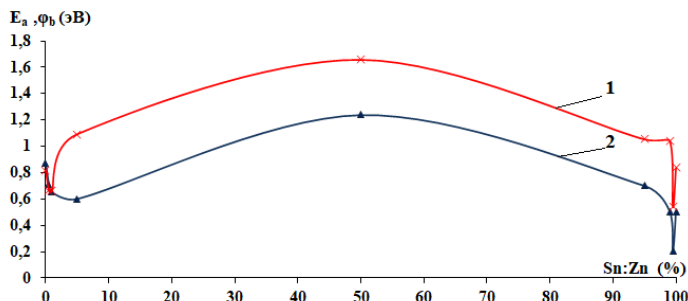


Рис.1 Зависимость показателей ϕ_b (1) и E_a (2) от мольно-процентного соотношения Sn:Zn в полученных нанокompозитных пленках SnO₂-ZnO

Таким образом, проведенные исследования показали, что для нанокompозитных пленок SnO₂-ZnO в диапазонах концентрации при соотношении Sn:Zn в пленках равном 99,5:0,5, 1:99 и 0,5:99,5 наблюдаются минимальные значения энергии активации проводимости и величины потенциального барьера. Сенсоры газов, изготовленные на основе этих материалов, могут иметь повышенные значения коэффициента газочувствительности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-07-00653.

Литература

- [1] Tharsika T., Haseeb A.S.M.A., Sabri M.F.M. Structural and optical properties of ZnO-SnO₂ mixed thin films deposited by spray pyrolysis // Thin Solid Films Journal v. 558. p.283-288. (2014)
- [2] Petrov V.V. et al. Investigation of Rapid Gas-Sensitive Properties Degradation of ZnO-SnO₂ Thin Films Grown on the Glass Substrate // Chemosensors. v.8. №2. p. 40. (2020)
- [3] Volkova M.G., Storozhenko V.Yu., Petrov V.V., Bayan E.M. Effect of tin doping on optical properties of ZnO thin films grown on glass substrate//Journal of Physics: Conference Series.-v.1695.- 012122 (6p). (2020)
- [4] Vorobyeva N.A., Rumyantseva M.N., Forsh P.A., Gaskov A.M. Conductivity of nanocrystalline ZnO (Ga) // Journal of Semiconductor. v. 47. №5. p. 650-654. (2013)

Секция G.

СОПУТСТВУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$

В.А. Гергега, А.В. Суслов, В.М. Грабов, В.А. Комаров, А.В. Колобов

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

тел: +7 (999) 788-9524, эл. почта: gerega.vasilisa96@gmail.com

Работа посвящена исследованию структуры, электрических и гальваномагнитных свойств тонких пленок системы $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$ толщинами 10–30 нм, выполненных на подложке из слюды. Особенности кристаллической и энергетической структуры висмута и сплавов на его основе обуславливают интерес к исследованию классических и квантовых размерных эффектов на этом классе материалов. В предыдущих работах нами были подробно исследованы проявления этих эффектов в ультратонких пленках чистого висмута на подложках из различных материалов. В ходе ранних исследований были обнаружены осцилляции магнетосопротивления и коэффициента Холла в пленках на слюдяной подложке в зависимости от толщины в интервале 20–50 нм, которые связывают с квантовым размерным эффектом [1]. Кроме того, в диапазоне толщин 10–18 нм обнаружен переход температурной зависимости удельного сопротивления к виду, характерному для металлов [2]. В рамках двухзонного приближения проведена оценка концентрации носителей заряда, которая также осциллирует в указанном интервале и резко возрастает при дальнейшем уменьшении толщины. Обнаруженный эффект может быть обусловлен проявлением состояния топологического изолятора, которое можно наблюдать в достаточно тонких образцах [3].

Хорошо известным топологическим изолятором является твердый раствор висмут-сурьма [4]. В связи с этим большой интерес представляют собой исследования пленок висмут-сурьма. При увеличении концентрации сурьмы энергетическая структура в данной бинарной системе проходит через бесщелевое состояние и достигает полупроводникового состояния с узкой запрещенной зоной [5].

Образцы были получены методом непрерывного термического испарения в высоком вакууме на подложках из слюды мусковит толщиной 5–40 мкм. Использование этой подложки позволяет получить тонкие пленки с крупнокристаллической структурой [6]. С помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеноструктурного анализа была исследована структура полученных образцов. Толщина образцов контролировалась с помощью метода избирательного химического травления [7]. Электрические и гальваномагнитные свойства тонких пленок измерялись при постоянном токе и магнитном поле до 0.7 Тл в диапазоне температур 77–300 К.

В результате исследований структуры установлено, что она схожа со структурой образцов чистого висмута, полученных на той же подложке. А именно, тригональная ось перпендикулярна плоскости подложки, а размер кристаллитов на два порядка превосходит толщину пленки. Как показано в работе [3] отношение размера кристаллитов к толщине пленки в значительной мере влияет на переход температурной зависимости сопротивления к виду, характерному для металлов.

На рис. 1–2 представлены температурные зависимости удельного сопротивления тонких пленок. Для образцов чистого висмута характерен переход зависимости к металлическому виду при толщинах 10–18 нм (рис. 1). В связи с увеличением роли поверхностных состояний при уменьшении толщины пленки, а также особенностями зонной структуры пленок $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$ большей толщины, рассчитанной в рамках двухзонного приближения, ожидалось также обнаружить переход к металлическому виду. Однако такой переход не наблюдается (рис. 2).

Кроме того, для этих образцов магнетосопротивление близко к нулю и не зависит от температуры. Также необходимо отметить, что коэффициент Холла монокристаллов и пленок $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$ большей толщины на подложках из слюды имеет отрицательный знак, в то время как в образцах исследованных толщин он имеет положительный знак, хоть и малое значение по абсолютной величине.

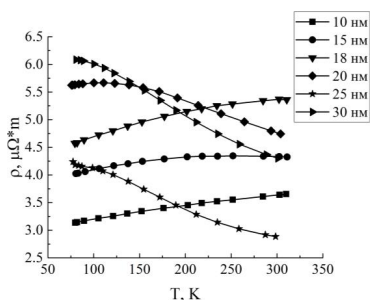


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления тонких пленок чистого висмута

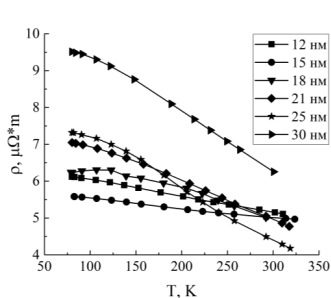


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления тонких пленок $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$

В виду указанных особенностей исследованных тонких пленок расчет концентрации носителей заряда и параметров зонной структуры весьма затруднен. В связи с этим в дальнейшем авторами предполагается попытка моделирования плотности электронных состояний из первых принципов и сравнение с полученными экспериментальными зависимостями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект № FSN-2020-0026).

Литература

- [1] Е.В. Демидов, В.М. Грабов, В.А. Комаров, А.Н. Крушельницкий, А.В. Суслов, М.В. Суслов *ФТП* **53** 6 (2019)
- [2] Е.В. Демидов, В.М. Грабов, В.А. Комаров, Н.С. Каблукова, А.Н. Крушельницкий *ФТП* **60** 3 (2018)
- [3] E. Demidov, V. Gerega, V. Grabov, V. Komarov, A. Suslov AIP Conference Proceedings **2308** 050007 (2020)
- [4] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan Nature **452** 970 (2008)
- [5] А.В. Суслов, В.М. Грабов, В.А. Комаров, Е.В. Демидов, С.В. Сенкевич, М.В. Суслов *ФТП* **53** 5 (2019)
- [6] V.M. Grabov, V.A. Gerega, E.V. Demidov, V.A. Komarov, M.V. Starytsin, A.V. Suslov, M.V. Suslov Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Technique **14** 5 (2020)
- [7] Е.В. Демидов, В.А. Комаров, А.Н. Крушельницкий, А.В. Суслов *ФТП* **51** 7 (2017)

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$

М.М. Тагиев^{1,2}, Б.Ш. Бархалов², Г.Д. Абдинова², И.А. Абдуллаева²,

Ш.А. Ахмедова²

¹Азербайджанский Государственный Экономический Университет. Г. Баку, ул. Истиглалит,6,

²Институт Физики НАН Азербайджана, г.Баку, пр. Г.Джавида, 131
тел: (+994)503355236; эл.почта: mail_tagiyev@mail.ru

Твердые растворы систем Bi-Sb являются наиболее эффективными материалами для создания различных низкотемпературных термоэлектрических преобразователей энергии [1]. Особенно перспективными в этом направлении являются высокопрочные экструдированные материалы на основе этих систем [2]. В последние годы начались интенсивные исследования низкоразмерных полупроводниковых структур, а также возможности для повышения термоэлектрической эффективности материалов за счет использования размерных эффектов как классических, так и квантовых [3]. В этом смысле интересен подход, основанный на применении объемных наноструктурированных материалов. Поэтому выявление закономерностей влияния отжига на электрические и тепловые свойства наноструктурированных экструдированных образцов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ с различными размерами зерен в широком интервале температур представляет определенный научный и практический интерес.

С этой целью в данной работе получены объемные наноструктурированные экструдированные материалы на основе твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ и исследованы их электропроводность (σ), коэффициенты термоэдс (α), Холла (R_x) и теплопроводности (χ) в интервале $\sim 77\div 300\text{K}$. Исследованы образцы, не прошедшие отжиг после экструзии и эти же образцы, прошедшие отжиг при температуре $\sim 503\text{K}$ в течение 2 часов.

Объемные наноструктурированные образцы твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ были получены с использованием шаровой мельницы марки АГО-2. Размеры частиц в порошке составляли $2\cdot 10^5$; 950; 650; 380; 30 и 15 нм.

Учитывая, что в твердых растворах систем Bi-Sb до $\sim 300\text{K}$ тепловая энергия переносится, в основном, колебаниями решетки и электронами проводимости, по выражениям $\chi_p = \chi - \chi_s$ и $\chi_s = L\sigma T$ рассчитаны электронная (χ_s) и решеточная (χ_p) составляющие теплопроводности образцов (Таблица). Здесь χ - общая измеренная теплопроводность, σ - электропроводность образца при данной температуре T , $L = A(k_0/e^2)$ - число Лоренца, k_0 - постоянная Больцмана, e - заряд электрона. Значение A оценено из зависимости A от коэффициента термоэдс [4]. Результаты измерений представлены в таблице.

Выяснено, что с уменьшением размеров порошков в экструдированных образцах наблюдается рост электропроводности σ и уменьшение фоновой теплопроводности (χ_p) и коэффициентов термо-эдс α , Холла R_x т.е. зависимости этих параметров образцов от размеров порошков удовлетворительно коррелируются во всем исследованном интервале температур. С уменьшением размеров кристалликов растет концентрация границ, что приводит к росту концентрации электронов в образцах.

При экструзии за счет пластической деформации, в материале возникает текстура, т.е. часть зерен поликристалла ориентируется так, что их тригональная

Электрические и тепловые параметры наноструктурированных экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{18}\text{Sb}_{15}$ с различными размерами зерен

Размер зерен, нм	Без отжига						После отжига					
	При 77 К						При 77 К					
	σ , Om^2/cm^2	α , мРВ/К	R_x , $\text{cm}^2/\text{Kл}$	Z_V , Вт/см·К	Z_P , Вт/см·К	μ , cm^2/Bc	σ , Om^2/cm^2	α , мРВ/К	R_x , $\text{cm}^2/\text{Kл}$	Z_V , Вт/см·К	Z_P , Вт/см·К	μ , cm^2/Bc
$2 \cdot 10^3$	3659	132	8,7	0,5	2,98	31833	4644	164	11,8	0,6	3,58	54799
950	13713	31	0,61	2,5	1,38	8365	18003	15	0,54	3,4	1,03	9722
650	11754	28	0,83	2,1	1,99	9756	20253	13	0,93	3,0	1,01	18835
400	10970	42	0,5	1,9	1,53	5485	15822	17	0,4	2,97	1,37	6329
32	10849	33	0,4	1,95	1,56	4340	13502	20	0,37	2,5	2,08	4996
15	9001	19	0,2	1,69	2,29	1800	12296	16	0,18	2,3	1,65	2213

ось становится параллельной оси экструзии. Одновременно в результате пластической деформации возникают различные дефекты кристаллической решетки в отдельно взятых зернах. При этом степень текстуры будет зависеть как от технологических параметров процесса экструзии, так и от размера зерен и послеэкструзионной термообработки. Отжиг при температуре $\sim 503\text{K}$ приводит к уменьшению степени текстуры образцов. Наиболее сильное уменьшение степени текстуры при отжиге происходит в образцах с наименьшими размерами зерен. С ростом размеров частиц влияние отжига на степень текстуры ослабляется. Из-за высокой дисперсности среди исследованных образцов, образцы с минимальными размерами зерен обладают и высокой концентрацией носителей тока. Потому что, чем меньше зерно, тем больше доля случайных границ, т.е. тем больше структурных дефектов. Эти дефекты являются центрами рассеяния для носителей тока и уменьшают их подвижность. Отжиг сопровождается и определенной рекристаллизацией образца. Степень текстуры при экструзии, рекристаллизация и разориентация частиц в образцах и следовательно, концентрация носителей тока, электрические и тепловые параметры этих образцов будут зависеть от размеров частиц (d) в них.

Термообработка приводит к уменьшению структурных дефектов и концентрации носителей заряда и решеточная теплопроводность при этом растет.

Совместный анализ электрических и тепловых параметров экструдированных образцов твердых растворов $\text{Bi}_{18}\text{Sb}_{15}$ показывает, что в рассеивании фононов в образцах при $\sim 77\text{K}$ преобладающую роль играет текстура, а электроны при $\sim 77\text{K}$, в основном, рассеиваются на структурных дефектах. С ростом размеров зерен концентрация структурных дефектов и носителей заряда уменьшается. Уменьшение концентрации структурных дефектов и рост степени текстуры с ростом d сопровождается уменьшением электронной части и ростом фононной части теплопроводности. С дальнейшим увеличением размеров зерен, из-за роста энергии ориентации зерен, степень текстуры в образцах при деформации несколько уменьшается. Одновременно ослабляется и зависимость решеточной составляющей теплопроводности от размера зерен.

Литература

- [1] В.С. Земсков, А.Д. Белая, П.Г. Бородин *Изв.АН СССР. Неорган. материалы* **18** 1154 (1982).
- [2] М.М. Тагиев, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов *Неорган. материалы* **30** 375 (1994)
- [3] C.F. Desai, Jani Maunik, P.H. Soni, etc. *J. Materials Science* **44** 3504 (2009)
- [4] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов *Дефекты в кристаллах и теплопроводность*. (Л.: Наука) 160 с. (1972)

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ СЕЛЕНИДА МЕДИ: УПРАВЛЕНИЕ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ ПЛЕНОК

В.Я. Когай, Г.М. Михеев

Институт механики Удм ФИЦ УрО РАН, Ижевск

тел.: (3412) 203-466, факс: (3412) 507-959, эл. почта: vkogai@udman.ru

Тонкие пленки селенида меди обладают уникальными фотоэлектрическими свойствами и находят широкое применение в оптоэлектронике, фотонике и солнечной энергетике. Селенид меди имеет много структурных стехиометрических фаз Cu_2Se , Cu_3Se_2 , $CuSe$, $CuSe$ и нестехиометрических фаз $Cu_{2-x}Se$, где $0 < x < 2$. Селенид меди можно получить механохимическим синтезом, селенизацией, золь-гель методом, химическим осаждением из водных сред, молекулярно-лучевой эпитаксией, электрохимическим осаждением, а также сонохимическим методом.

В данной работе впервые показана возможность управления фазовым составом синтезированных пленок путем изменения соотношения атомов меди и селена в образце. Наноструктурированные пленки селенида меди получали вакуумно-термическим испарением при формировании наноразмерной пленочной структуры Se/Cu. Осаждение пленок Se и Cu производилось в едином вакуумном цикле попеременным нанесением слоя Se и Cu на стеклянные подложки размерами $20 \times 15 \times 1.5$ mm. Вакуум в рабочей камере и температура стеклянной подложки составляли 10^{-3} Па и 300К, соответственно. Для определения толщины пленок Se и Cu использовали эллипсометрический метод. Идентификацию образующихся фаз проводили на дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker ($CuK\alpha$ -излучение). Обработку данных рентгеновской дифракции осуществляли с помощью универсальной программы DIFFRAC. EVA.

Зная толщину однокомпонентных пленок селена (d_{Se}) и меди (d_{Cu}), их атомные радиусы (r_{Se}), (r_{Cu}) и исходя из предположения, что атомы имеют шарообразную форму можно определить количество атомов селена $N_{Se} = d_{Se}/2 \cdot r_{Se}$ и меди $N_{Cu} = d_{Cu}/2 \cdot r_{Cu}$ в пленке. Их соотношение $N_{Cu} / N_{Se} = N = k \cdot d_{Cu}/d_{Se}$, где $k = r_{Se} / r_{Cu}$. Табличные значения $r_{Se} = 0.103$ nm, $r_{Cu} = 0.145$ nm. Поскольку параметр $N = 0.7 \cdot d_{Cu}/d_{Se}$ отражает соотношение атомов меди и селена в образце, то очевидным становится связь между параметром N и фазовым составом синтезированной пленки. Хорошая корреляция между параметром N и фазовым составом синтезированной пленки наблюдается в наших экспериментах при формировании наноразмерных пленочных структур Se/Cu.

На дифрактограмме пленочной структуры Se (36 nm)/Cu (57 nm), где параметр $N \approx 1$ (один атом Cu приходится на один атом Se), имеются пики, соответствующие линиям отражения только от гексагональной фазы $CuSe$ с параметрами кристаллической решетки $a = 0.3939$ nm, $c = 1.725$ nm (COD9000063) (рис. 1, кривая 1). При этом степень кристалличности в синтезированной пленке составляет 83%.

Дифрактограмма пленочной структуры Se (36 nm)/Cu (72 nm), где параметр $N \approx 1.5$ (три атома Cu приходится на два атома Se) содержит пики, соответствующие линиям отражения от фаз тетрагонального Cu_3Se_2 (рис. 1, кривая 2). Параметры кристаллической решетки Cu_3Se_2 составляют $a = 0.6402$ nm и $c = 0.4278$ nm (COD9009856). В полученной пленке степень кристалличности составляет 77%.

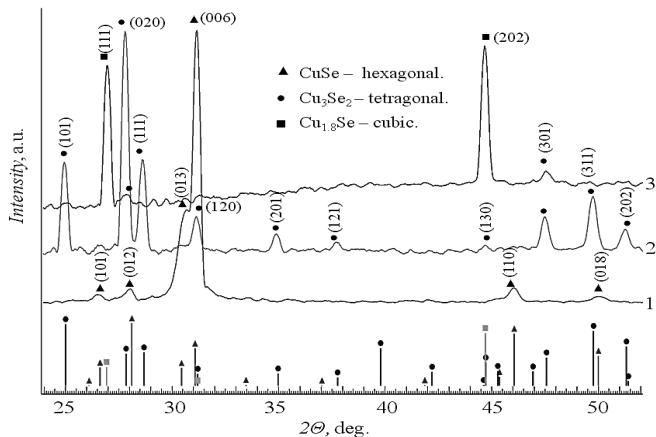


Рис. 1. Дифрактограммы наноразмерных пленочных структур Se/Cu после вычитания вклада от стеклянной подложки, а также штрих-рентгенограммы обнаруженных фаз при возбуждении CuK α -излучением. 1 — Se (36 nm)/Cu (57 nm) ($N \approx 1$), 2 — Se (36 nm)/Cu (72 nm) ($N \approx 1.5$), 3 — Se (36 nm)/Cu (90 nm) ($N \approx 1.8$).

Для пленочной структуры Se (36 nm)/Cu (90 nm), где $N \approx 1.8$, преобладающей фазой является кубический Cu_{1.8}Se с параметрами кристаллической решетки $a = 0.5729$ nm (COD9008067) (рис. 1, кривая 3). В синтезированной пленке наряду с фазой Cu_{1.8}Se присутствуют в небольшом количестве фазы Cu₃Se₂ (рис. 1, кривая 3). Степень кристалличности для данного образца составляет 62%.

Рассчитанные с помощью универсальной программы EVA средние размеры кристаллитов для CuSe, Cu₃Se₂, Cu_{1.8}Se составляют 25, 30, 45 nm соответственно.

Таким образом, показано, что путем изменения соотношения атомов меди и селена в образце можно управлять фазовым составом наноструктурированных пленок селенида меди. Установлена связь между параметром N и фазовым составом синтезированных пленок.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (номер госрегистрации АААА-А19-119021890083-0) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00112).

ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРОВ БЕСПОРЯДКА НА СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

С.Ш. Кахраманов¹, Ю.А. Абдуллаев¹, А.А. Бадалов¹, З.И. Бадалова¹, Н.А. Абдуллаев^{1,2}, К.Ш. Кахраманов¹

¹Институт физики им. Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку

²Бакинский Государственный Университет, Баку,

тел.: (994 12) 5387646, факс: (994 12) 5395961, эл. почта: samir.gahramanov@gmail.com

Теллурид висмута слоистый кристалл, имеющий уникальные свойства, применяемые в термоэлектричестве, различных сенсорах, является топологическим изолятором и перспективным материалом для спинтроники. Известно, что в слоистых кристаллах часть сверхстехиометрического избытка и примесей формируется в виде межслоевых наноструктурных элементов (МНСЭ). Дефектные примесные центры в кристалле создают возмущения и создают дополнительный потенциал, искажающий связи, усиление беспорядка ведет к перестраиванию связей и смещению атомных позиций. Беспорядок может формировать новые связи через дальнедействующие орбитали крупных атомов [1], данный процесс активируется фононной подсистемой и приводит к радикальным изменениям в электронной. Легирование кристалла влияет на динамику процессов через взаимодействие примесных центров с решеткой, модифицируя потенциал и уровни примесного атома, формируя неупорядоченную сетку дефектных центров в кристаллической решетке и в межслоевом пространстве.

Легирование соединений Bi_2Te_3 примесями In и Cu представляет интерес в связи с самоорганизацией МНСЭ в виде островков кластеров (см. рис.1) на ван-дер-ваальсовой поверхности (0001), которой является теллуридная плоскость пятислового пакета $\dots-Te^{(1)}-Te^{(1)}-Bi-Te^{(2)}-Bi-Te^{(1)}-Te^{(1)}-\dots$, и могут принимать участие в процессах туннелирования как центры локализации носителей заряда, а также в связи с созданием примесями индия центров беспорядка в слоях, с сильно флуктуирующим случайным потенциалом. Этот потенциал имеет минимумы в случайных местах в материале, где электроны захвачены.

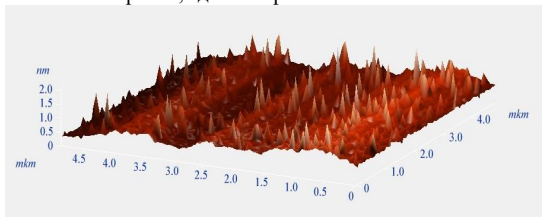


Рис.1. 3D-АСМ изображение поверхности (0001) $Bi_2Te_3<In,Cu>$

Атомы меди, вошедшие в ван-дер-ваальсовы щели, ведут к общему упрочнению образцов за счет образования ковалентно-ионных связей $Te^{(1)}-Cu-Te^{(1)}$, при этом примесь меди оказывала донорное действие ($Cu \rightarrow Cu^{1+} + e^{-}$) [2]. Внутри квинтета теллур может восстанавливать ионы Cu^{2+} до Cu^{+} , поскольку перекрытие $5p$ орбиталей теллура с $3d$ орбиталями меди энергетически выгодно. В данной примесной комбинации внутрислоевая медь может приводить к появлению незначительного количества дефектов типа Cu_{Bi} , которые из-за переменной валентной связи с халькогеном могут играть роль пускового механизма в изменениях.

Примесь индия действует как акцептор, антиструктурные дефекты In_{Te} создают в валентной зоне большее число вакансий, чем антиструктурные дефекты Bi_{Te} , так как атомы In имеют на 3 p -электрона меньше, чем атомы Te , образование таких дефектов требует перехода двух s -электронов In на p -уровни [3]. Однако некоторые дефекты, например, в центрах замещения висмута индием In_{Bi} содействуют дополнительной деформации кристаллического окружения. Локальные центры разупорядочения могут являться следствием фазового изменения в окружении дефектных центров в структуре кристалла, что приводит к образованию неупорядоченных областей локализации заряда. Дефекты создают дополнительные возмущения, усиливающие беспорядок. Это ведет к появлению дополнительного потенциала искажающего связи и может формировать новые ковалентные связи через дальнедействующие орбитали крупных атомов, создавая связывающие состояния и изменяя уровень Ферми при соответствующих условиях: изменении температуры, приложенного электрического или магнитного поля и пр. Эти процессы сопровождаются процессом делокализации с соответствующими флуктуациями концентрации и подвижности носителей заряда.

Кристаллы Bi_2Te_3 , легированные примесями Cu -0,05 вес% и In -0,1 вес%, получали вертикальной направленной кристаллизацией. Исследования этих кристаллов в направлении перпендикулярном слоям выявили S -образный вид вольт-амперной характеристики.

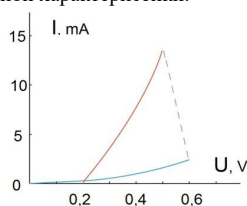


Рис.2. Вольт-амперная характеристика $Bi_2Te_3<In,Cu>$

За поперечный пробой, наблюдаемый при 0,6В (см. рис.2), по-видимому ответственны термализованные атомные уровни с наибольшим потенциалом дальнего действия в кластерах и в слоях. Наиболее подходящим каналом шнурования тока, организующимся в направлении поперек слоев, могут быть связи по активированным состояниям элементов с наиболее крупными электронными орбиталями в данном комплексе. В случае сильного раздвижения слоев и дальнего расположения межслоевых включений возможно появление проводящих состояний в областях, прилегающих к внутренним $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ поверхностям, индуцированных за счет аккумуляции зарядовой плотности на межслоевых включениях. В этой ситуации основной механизм проводимости в материале - туннелирование между различными минимумами потенциала.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант № EIF/ MQM/ Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1-M-01.

[1] С.Ш. Кахраманов, Ю.А.Абдуллаев, А.А.Бадалов, К.М.Джафарли, Абдуллаев Н.А., Кахраманов К.Ш. *Известия НАН Азербайджана (серия физико-технических и математических наук)*. **2** (2021) 54-66.

[2] М.А.Коржув, Л.Д.Иванова. *Актуальные проблемы физики твердого тела. Сб. докл. Международной научн. конференции*. Минск. 23-26, X, (2007) 108-111.

[3] К.Ш.Кахраманов, Р.М.Рошаль, Л.Н.Алиева, М.И.Касимов. *Неорг. Матер.* **24** (1988) 1954-1958.

THERMAL PROPERTIES OF Bi_2Se_3 AND $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ SEMICONDUCTOR COMPOUNDS

S.R. Azimova¹

¹Institute of Physics, ANAS, Baku AZ-1143, Azerbaijan
email: sevinc_azimova_82@mail.ru

It is known that the external factors are strongly influence to physical parameters of the functional materials. Therefore, the determination of the changing mechanism of various physical parameters is very important under the influence of radiation, pressure and temperature [1-3]. The structure and various physical parameters of inorganic semiconductor materials are changes depending on the temperature. Therefore, it's important to investigation thermodynamic parameters.

Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 are the most widely investigated semiconductor compounds due to the very interesting properties [4, 5]. Recently, the observations of topological isolation in these compounds have made them an interesting research object. Therefore, it's very important to study of both crystal structure and the thermal properties of these compounds [6, 7].

Bi_2Se_3 is one of the most widely investigated materials among topological isolators. Previously conducted investigations have shown that the Bi_2Se_3 compound has a semiconductor properties under normal conditions and the bandgap is $E_g = 0.2-0.3$ [8, 9].

It's known that the optical, magnetic etc properties can be changed in the semiconductor compounds with different substitutions [10, 11]. Therefore, the preparation of new compounds with various substitutions in the Bi_2Se_3 compound, the study of the physical properties of the obtained compounds, is important for the future use of these properties. In this work, Bi_2Se_3 , Bi_2Se and $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ compounds were synthesized and investigated thermal properties of these compounds by differential thermal analysis in the $T = 300-1100$ K temperature range.

Single crystals of Bi_2Se_3 and $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ compounds were synthesized by the Bridgman method. Bi_2Se_3 and $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ compounds were synthesized and the thermophysical properties were investigated by differential thermal analysis. It was determined that the DSC spectrum of the Bi_2Se_3 compounds is divided into 3 regions. The first region was explained by the splitting of water and hydroxide groups in the compound, and the second and third regions with phase transitions. The DSC spectrum of the $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ compound was somewhat simpler. The spectrum, divided into two regions, consisted of the first region observed by the decomposition of the water and hydroxide group, the second region corresponding to the phase transition. Thermodynamic parameters of phase transitions: enthalpy and free energy were determined.

The heat flux spectra (DSC) of Bi_2Se_3 and $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ compounds are divided into following parts in the temperature range of $300 \leq T \leq 1100$ K.

The kinetics of heat flux for Bi_2Se_3 in the temperature range of $300 \leq T \leq 627$ K is shown that wide and spread endoeffect is due to the decomposition of absorbed water molecules and hydroxide group. The required energy for this to occur is 178.23 mJ and the enthalpy of the process was recorded 17.8 J/g. The next effect on the Bi_2Se_3 compound is small phase transition with 893 K central peak in the range of $875 \leq T \leq 916$ K. These types of effects usually occur with removing the defects (point, linear or flatness) in the crystal structure and obtaining more ideal crystal with the influence of the high temperature. The energy of the indicated transition is 2.35 mJ and the enthalpy of the process were determined 0.26 J/g. The main and last phase transition in Bi_2Se_3 compound occur in the range of $945 \leq T \leq 1010$ K temperature with 977 K central peak. The required energy and enthalpy for this phase transition were determined 132.56 mJ and 13.2 J/g, respectively. It's known that the symmetry of crystal structure increase

with the influence of the temperature. Therefore, it's possible to say that the phase transition at $T = 977$ K corresponds to from orthorhombic phase with R-3m (166) space group to cubic phase with Im-3m (229) space group.

The DSC kinetics for $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ compound is characterized with more simple decomposition mechanism and phase transition in the range of $300 \leq T \leq 1100$ K temperature. The decomposition phase of absorbed water in the range of $300 \leq T \leq 627$ K temperature occurs smaller energy mechanism than the Bi_2Se_3 compound. The first phase transition and the process of the enthalpy for $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ compound were determined 159.23 mJ and 15.9 J/g, respectively. The transition from orthorhombic phase with R-3m (166) space group to cubic phase with Im-3m (229) space group was determined in the effect of 893 K central peak in this compound.

Experimental results have shown that the degradation of water molecules and OH groups decreases depending on the concentration of Te atoms and this is due to the recombination of active centers on the surface.

References

- [1] N.T. Mamedov, S.H. Jabarov, D.P. Kozlenko, N.A. Ismayilova, M.Yu. Seyidov, T.G. Mammadov, N.T. Dang, *International Journal of Modern Physics B*, 33 (2019) 1950149.
- [2] S.G. Jabarov, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, A.I. Mamedov, R.Z. Mehdiyeva, E.V. Lukin, B.N. Savenko, C. Lathe, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 48 (2012) 69.
- [3] M. Mirzayev, E. Demir, Kh. Mammadov, R. Mehdiyeva, S. Jabarov, A.B. Tugrul, S. Biira, N. Tiep, T. Thabethe, *International Journal of Modern Physics B*, 33 (2019) 1950073.
- [4] N.M. Abdullayev, S.I. Mekhtiyeva, N.R. Memmedov, M.A. Ramazanov, A.M. Kerimova, *Semiconductors*, 44 (2010) 824.
- [5] N.A. Abdullaev, N.M. Abdullaev, H.V. Aliguliyeva, T.G. Kerimova, G.S. Mehdiyev, S.A. Nemov, *Semiconductors*, 45 (2011) 37.
- [6] A.Yu. Gamzayeva, E.G. Alizade, N.T. Mamedov, N.A. Abdullayev, I.R. Amirasanov, Y.N. Aliyeva, Kh.N. Akhmedova, G.H. Azhdarov, K.Sh. Kahramanov, S.A. Nemov, *Semiconductors*, 53 (2019) 224.
- [7] Z.I. Badalova, N.A. Abdullayev, G.H. Azhdarov, Kh.V. Aliguliyeva, S.Sh. Gahramanov, S.A. Nemov, N.T. Mamedov, *Semiconductors*, 53 (2019) 291.
- [8] Jia Zhang, Julian P. Velev, Xiaoqian Dang, E.Y. Tsymlal, *Phys. Rev. B*, 94 (2016) 014435.
- [9] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang, Shou-Cheng Zhang, *Nature Physics*, 5 (2009) 438.
- [10] Y.I. Aliyev, T.M. Ilyasli, A.O. Dashdemirov, M.R. Allazov, A.V. Trukhanov, Y.G. Asadov, S.H. Jabarov, N.T. Dang, *Journal of Ovonic Research*, 14, P.165-169, 2018.
- [11] B.G. Tagiyev, O.B. Tagiyev, A.I. Mammadov, Vu Xuan Quang, T.G. Naghiyev, S.H. Jabarov, M.S. Leonenya, G.P. Yablonskii, N.T. Dang, *Physica B: Condensed Matter*, 478 (2015) 58.

ТЕРМОИМПЕДАНСМЕТРИЯ Ag_2S , ЛОКАЛИЗОВАННОГО В НАНОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

А.В. Ильинский¹, М.Э. Пашкевич², И.О. Попова³, Е.Б. Шадрин¹

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

³Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

тел: (812) 292-7178, факс: (812) 297-1017, эл. почта: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Целью настоящей работы явилось исследование температурной зависимости диэлектрических характеристик нанокристаллитов Ag_2S , локализованных в нанопористом стекле (ПС, размеры пор 17 нм), численное моделирование экспериментальных результатов на основе соответствующих эквивалентных схем, а также интерпретация получаемых результатов путем сопоставления результатов расчета с параметрами экспериментальных диэлектрических спектров. На рис.1 представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и термический гистерезис $\text{tg}\delta(f)$. При 0°C наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Максимум расположен на частоте 5 Гц, а его величина составляет около 0.35. С ростом температуры максимум монотонно смещается в сторону высоких частот, при этом его величина постепенно увеличивается. При высоких температурах – 160-200 °C он останавливается.

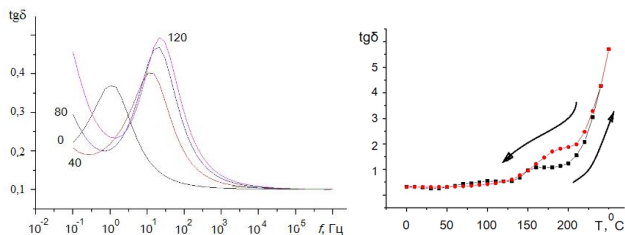


Рис. 1. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при температурах: 0, 40, 80 и 120 °C (а) и термический гистерезис $\text{tg}\delta$, зарегистрированный на частоте 0,1 Гц (б), для наночастиц Ag_2S , локализованных в нанопористом стекле

Как показывает анализ кристаллической структуры Ag_2S [1], все ионы кристаллической решетки как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной фазах Ag_2S соединены между собой σ -связями. Ионы S непосредственно не образуют σ -связей между собой. То же относится к ионам Ag: ионы Ag также непосредственно между собой не соединены σ -связями. Ионы S занимают фиксированные положения в кристаллической решетке исключительно благодаря стабилизации их положений через σ -связи с ионами Ag. Тетра-координированный ион Ag создает 4 гибридные орбитали для создания 4-х σ -связей с атомами S. На эти 4 орбитали приходится 5 электронов, что в среднем делегирует на каждую орбиталь 5/4 электронной плотности. В ближайшем окружении иона S находится 4 тетра-координированных иона Ag. Окта-координированный ион Ag создает 6 орбиталей, на которые приходится 6 электронов, что в среднем делегирует на каждую орбиталь (6/6)=1 электронной плотности. В ближайшем окружении иона S находится 5 окта-координированных иона Ag. Обратим внимание на одну важную особенность атома Ag. А именно, $4f^0(7)$ орбитали этого атома остаются свободными от электронов, а электрон, необходимый для заселения уровней $4f^0(7)$ атома Ag в соответствии с его положением в таблице химических элементов располагается на атомной орбитали $5S^1(1)$. Это возможно лишь в том случае, если атомная орбиталь $5S^1(1)$ оказывается

после своего заселения электроном ниже по энергии $4f^{(7)}$ -орбитали. Отсюда следует, что такой элемент, как Ag, является одним из сильно коррелированных элементов, у которых энергетическое положение атомных уровней зависит от их заселенности электронами. И, кроме того, отсюда следует, что энергии $4f^{(7)}$ и $5s^1(1)$ атомных орбиталей близки друг к другу. А это означает, что указанные орбитали могут на равных условиях участвовать в формировании гибридных орбиталей, что, согласно теории молекулярных орбиталей, является разрешенной процедурой. Отсюда, согласно теории молекулярных орбиталей, непосредственно следует, что энергии связей и степень перекрытия орбиталей в них должны различаться. А поскольку, согласно общим положениям квантовой химии, чисто ковалентные связи (электронная плотность в центре связи) являются более прочными, нежели связи с высокой степенью ионности (электронная плотность сдвинута в сторону одного из атомов) [2], то энергия тетра-Ag-S- σ -связи выше энергии окта-Ag-S- σ -связи [3]. При этом тетра-Ag-S- σ -связи в среднем короче окта-Ag-S- σ -связей ввиду большего перекрытия в них гибридных орбиталей. Из этого, в свою очередь, следует, что с ростом температуры в первую очередь происходит разрыв окта-Ag-S- σ -связей решетки Ag_2S , то есть ионы окта-Ag при меньшей температуре, чем тетра-Ag-S, получают возможность скачкообразно двигаться по кристаллической решетке подобно жидкости с высокой степенью вязкости. После разрыва части менее прочных Ag-S-связей кристаллическая решетка остается стабилизированной более прочными тетра-Ag-S- σ -связями, хотя и меняет свою симметрию с моноклинной на кубическую под воздействием сил кристаллического каркаса [1]. Описанный процесс представляет собой процесс ФП «полупроводник-суперионик».

Обратим внимание на одно принципиально важное обстоятельство. А именно, низкотемпературная фаза Ag_2S представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,9 eV [4]. В то же время тепловая энергия ФП типа $\alpha \rightarrow \beta$ при температуре $T_c=176,3$ °C (449,3 K) составляет $40 \cdot 10^{-3}$ eV, что не может обеспечить перебор достаточного для разрыва окта-Ag-S- σ -связей количества электронов из валентной зоны в зону проводимости через щель 0,9 eV (электроны при переборе черпаются из валентной зоны, в которую расширяется энергетический уровень связывающей молекулярной орбитали, соответствующий окта-Ag-S σ -связи). Тем не менее эксперимент показывает, что перебор электронов в количестве, нужном для освобождения окта-Ag, происходит. Причиной такого положения являются корреляционные свойства соединения Ag_2S , унаследовавшие от атома Ag способность понижать энергетическое положение зон при их заселенности электронами. А именно, в сильно коррелированном соединении перебор даже небольшого количества электронов в зону проводимости приводит к ее понижению по энергии при одновременном подъеме по энергии ей навстречу опустошаемой валентной зоны. Сближение зон эффективно повышает заселенность зоны проводимости, что, в свою очередь, увеличивает перебор и т.д. Таким образом, скачкообразному ФП предшествует протяженное по температуре корреляционное уменьшение ширины запрещенной зоны. Такой процесс в литературе обозначается как протяженный по температуре корреляционный переход Мотта, который провоцирует структурный ФП.

[1] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Dokl.Phys.Chem., v.464, part 2, pp. 238–243 (2015)

[2] Л. Цюлик. *Квантовая химия*. – М.: Мир, 1976 г., 512 с.

[3] Маррелл Дж., Кеттл С, Теддер Дж. *Теория валентности*. – М.: Мир; 1968 г.; 520 с.

[4] Д.И. Блецкан, В.В. Вакульчак, А.В. Лукач, И.П. Студеняк. Электронная структура Ag_2S и Ag_2GeS_3 . Научный Вестник Ужгородского Университета. Серия Физика. Выпуск 40, 2016, с. 30-40

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $(Li^+ - Ni^{3+} - Mn^{3+} - O^{2-})$

Ю. К. Ундалов¹, Е. И. Теруков¹, Д.В. Агафонов², А.В. Бобыль¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт

(Технологический Университет), Санкт-Петербург, Россия

e-mail: undalov@mail.ioffe.ru

Известно, что фундаментальные свойства химических соединений (ХС) – членов гомологической серии (ГС) изменяются закономерно. Это дает возможность подбирать ХС с более благоприятными свойствами при создании тех или иных приборов. С этой точки зрения произведен расчет формул ГС системы $(Li^+ - Ni^{3+} - Mn^{3+} - O^{2-})$, считающейся перспективной для использования ее ХС в качестве электродов в Li-ионных батареях. Отсутствие кобальта в составе ХС делает эту систему более экологически безопасной по сравнению с системой твердых растворов Li-MNC=811.

Четырех компонентная система ионов химических элементов (ХЭ) $(Li^+ - Ni^{3+} - Mn^{3+} - O^{2-})$ представляется треугольной пирамидой с боковыми гранями $(Li^+ - Ni^{3+} - O^{2-})$, $(Li^+ - Mn^{3+} - O^{2-})$, $(Ni^{3+} - Mn^{3+} - O^{2-})$, основанием $(Li^+ - Ni^{3+} - Mn^{3+})$ и вершиной O^{2-} - рис.1, 2. При таком представлении системы каждая пара реагентов связана отрезком прямой, на котором находятся один или более продуктов взаимодействия в виде трех- или четырех компонентных положительно заряженных кластеров (ТЗК, ЧЗК) или активированных (ТХС, ЧХС). В том случае, если несколько отрезков, соединяющих разные пары реагентов, пересекаются, то в точке пересечения располагается или ТЗК, или ЧЗК, или ТХС, или ЧХС. Состав продуктов химического взаимодействия кластеров определяется уравнениями реакций, которые соответствуют всем пересекающимся отрезкам.

Для определения формул обеих ветвей ГС, ветви ЗК и ветви ХС, рассматриваются последовательно протекающие реакции: $ХС_n + \text{катион } ХЭ = 3K_n + 1, 3K_{n+1} + O^{2-} = ХС_{n+1}, ХС_{n+1} + \text{катион } ХЭ = 3K_{n+2}, 3K_{n+2} + O^{2-} = ХС_{n+2}$ и т.д., где n – расположение гомолога в ГС. Геометрические особенности треугольника и тех угольной пирамиды дают возможность из множества таких реакций выбрать те кластеры, которые формируют ГС. При этом, составы ближайших гомологов одной и той же ГС отличаются на один и тот же состав двух компонентного ДХС $(\Delta = iLi_2O, \text{ или } iNi_2O_3, \text{ или } iMn_2O_3)$, в сторону которого развивается рассматриваемая ГС, где $i > 0$ и i – целые числа. Таким образом, по мере развития ГС гомологи обогащаются или Li_2O , или Ni_2O_3 , или Mn_2O_3 . В процессе расчета формулы ГС выявляется расположение отрезков в пирамиде, на которых находятся ЧХС и ЧЗК, связанных друг с другом реакцией: $3K_n + O^{2-} = ХС_n$. Этот поиск основан на том, что кластеры трех компонентной системы ионов взаимодействуют с кластерами, содержащими четвертый ион системы, расположенный в противоположном ребре пирамиды. Так, отрезки, характеризующие реакции разных пар кластеров, пересекаются в $(t, 10 = ЧЗК_n = 1)$: $([Li_6Ni_2]^{12+} = t.3) + Mn_2O_3 = ([Li_6Mn_2]^{12+} = t.6) + Ni_2O_3 = ([Ni_2Mn_2]^{12+} = t.9) + 3Li_2O = ([Li_6Ni_2O_3]^{6+} = t.1) + 2Mn^{3+} = ([Li_6Mn_2O_3]^{6+} = t.4) + 2Ni^{3+} = ([Ni_2Mn_2O_3]^{6+} = t.7) + 6Li^+ = ([Li_6Ni_2Mn_2O_3]^{6+} = t.10 = ЧЗК_{n(bas)} = 1)$ – рис.1. Как видно, на отрезках $([Li_6Ni_2]^{12+} = t.3)$, $([Li_6Mn_2]^{12+} = t.6)$, $([Ni_2Mn_2]^{12+} = t.9)$ располагаются ЧЗК, принадлежащие ГС-1, ГС-2 и ГС-3, соответственно. Взаимодействие следующих кластеров приводит к определению $(ЧХС_{n(bas)} = 1 = t.11)$: $(Li_6Ni_2O_6 = t.2) + Mn_2O_3 = (Li_6Mn_2O_6 = t.5) + Ni_2O_3 = (Ni_2Mn_2O_6 = t.8) + 3Li_2O = ([Li_6Ni_2Mn_2O_3]^{6+} = t.10 =$

$ЧЗК_{n(bas)} = 1) + 6O^{2-} = (Li_6Ni_2Mn_2O_9 = t.11 = ЧХС_{n(bas)} = 1)$. Следовательно, в плоскости $(Li_2O - Ni_2O_3 - Mn_2O_3)$ располагаются все ЧХС: на отрезках $(t.2 - Mn_2O_3)$,

(т.5 - Ni₂O₃) и (т.8 - Li₂O) – кластеры ЧХС, принадлежащие ГС-1, ГС-2 и ГС-3, соответственно. Из рис.1 также видно, что отрезки, содержащие ЧХС и ЧЗК одной и той же ГС расположены в одной плоскости: ГС-1 – (Mn³⁺ - O²⁻ - т.3), ГС-2 – (Ni³⁺ - O²⁻ - т.6) и ГС-3 – (Li⁺ - O²⁻ - т.9) – рис.1.

Реакции $(\text{ЧХС}_{n(\text{bas})} = 1 + \text{Mn}^{3+} = \text{ЧЗК}_{n(\text{bas})+1} + \text{O}^{2-} = \text{ЧХС}_{n(\text{bas})+1})$ и т.д. определяют ГС-1; реакции $(\text{ЧХС}_{n(\text{bas})} = 1 + \text{Ni}^{3+} = \text{ЧЗК}_{n(\text{bas})+1}, (\text{ЧЗК}_{n(\text{bas})} + 1 + \text{O}^{2-} = \text{ЧХС}_{n(\text{bas})+1})$ и т.д. определяют ГС-2; и реакции $(\text{ЧХС}_{n(\text{bas})} = 1 + \text{Li}^{+} = \text{ЧЗК}_{n(\text{bas})+1}, (\text{ЧЗК}_{n(\text{bas})} + 1 + \text{O}^{2-} = \text{ЧХС}_{n(\text{bas})+1})$ и т.д. определяют ГС-3.

В результате определены формулы ГС – рис.1:

ГС-1 – $\text{Li}_6\text{Ni}_2\text{Mn}_{4n-2}\text{O}_{6n+3}$; ГС-2 – $\text{Li}_6\text{Ni}_{4n-2}\text{Mn}_2\text{O}_{6n+3}$; ГС-3 –

$\text{Li}_{12n-6}\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6n+3}$.

Рассчитаны также формулы ГС на базе $(\text{ЧХС} = \text{Li}_4\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{O}_8)$ – рис.2:

ГС-4 – $\text{Li}_{12}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10n-4}\text{O}_{15n+9}$; ГС-5 – $\text{Li}_{12}\text{Ni}_{10n-4}\text{Mn}_6\text{O}_{15n+9}$; ГС-6 –

$\text{Li}_{12n-8}\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6n+2}$.

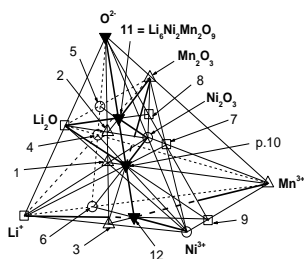


Рис.1

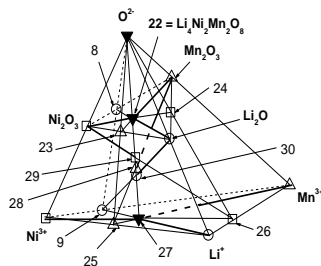


Рис.2

Литература

- [1] Ю.К. Ундалов *ЖНХ* **43** 1561 (1998)
- [2] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, А.В. Бобыль *Известия СПбГИ(ТУ)* **39** 32 (2017)
- [3] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, А.В. Бобыль *Известия СПбГИ(ТУ)* **49** 9 (2019)

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК В НАНОПЛЕНКАХ ИТТЕРБИЯ, ИНДУЦИРОВАННЫЙ МОНОСЛОЕМ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА

М.В. Кузьмин¹, М.А. Митцев¹, А.М. Мухучев²

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²Филиал Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета, Махачкала

тел: (812) 292-7148, факс: (812) 297-1017, эл. почта: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

С помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) впервые исследовано влияние адсорбированного слоя молекул кислорода (в условиях, при которых диссоциации молекул на поверхности не происходит) на электронную структуру пленок иттербия толщиной 16 монослоев (6.08 nm).

Нанопленки металлического иттербия (Yb^{2+}) выращивались на кремниевой подложке Si(111)(7×7) при 300 К. Анализ топографии СТМ-изображений поверхности этих пленок показал, что они имеют высокую степень однородности по толщине, растут по механизму, очень близкому к послойному, и имеют однородную кристаллическую структуру. С помощью количественных оценок было установлено, что средняя шероховатость указанных пленок составляет ~4% от их толщины (т.е., ~0.24 nm) [1]. Другим характерным свойством нанопленок Yb^{2+} является наличие в них квантовых состояний, обусловленных ограничением движения электронов в направлении, перпендикулярном границам раздела иттербий-кремний и иттербий-вакуум. Данные состояния четко проявлялись в спектрах нормированной дифференциальной проводимости, полученных с помощью СТС, в виде набора хорошо выраженных, полностью разрешенных, пиков [2].

Установлено, что формирование адсорбированного слоя молекул O_2 на поверхности иттербия индуцирует валентный переход $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ и, как следствие его, фазовый переход металл-полупроводник в нанопленке [2]. Показано, что данные переходы сопровождаются рядом трансформаций в пленках Yb^{3+} , в частности, появлением *5d*-электронов и возможной *s-d* или *sp-d* гибридизацией, изменением кристаллической структуры и шероховатости поверхности пленок, а также изменением характера связей между атомами иттербия в пленке, а именно переходом от металлического к ковалентному типу связей. Кроме того, обнаружено, что в модифицированном иттербии Yb^{3+} исчезают квантовые состояния, наблюдавшиеся в металлическом Yb^{2+} . Наконец, определена ширина запрещенной зоны в пленках Yb^{3+} , обусловленная взаимодействием с адсорбированным слоем молекул кислорода на поверхности. По данным метода СТС, она составляет ~0.7 eV.

Литература

[1] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, *ЖТФ* **90** 1359 (2020)

[2] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, *ЖТФ* **91** 1189 (2021)

ВЛИЯНИЕ СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ АТОМОВ ТЕЛЛУРА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ SnTe

Т.Д.Алиева¹, Г.Д.Абдинова¹, Г.З.Багиева¹, Н.М.Ахундова², Д.Ш.Абдинов¹

¹Институт Физики НАН Азербайджана, Баку

²Азербайджанский Государственный экономический Университет, Баку
тел.: +(99412) 537 11 04, э.почта: tunzalaaliyeva@mail.ru

Среднетемпературный термоэлектрический материал - SnTe имеет сложную валентную зону и кристаллизуется со значительным отклонением от стехиометрии, приводящей к наличию вакансий в подрешетках олова и теллура. Введением избыточных атомов компонентов можно варьировать концентрацию вакансий и, следовательно, электрические параметры этих кристаллов. В литературе подобные исследования почти отсутствуют.

В работе с целью получения информации о механизме действия сверхстехиометрических атомов теллура на электрические свойства SnTe выращивались его монокристаллы с добавками теллура до 0,5 ат.%, исследовались их электропроводность σ и коэффициент термоэдс α в интервале 77-300К. Синтез SnTe проводили прямым сплавлением исходных компонентов (олово марки ОСЧ-000 и теллур марки Т-сЧ) в вакууммированных до $\sim 10^{-2}$ Па кварцевых ампулах при температуре ~ 1135 К в течение 6 ч. Внутренняя поверхность ампул предварительно графитизировалась. Сверхстехиометрические атомы теллура в количестве 0; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 ат.% вводились при синтезе. Монокристаллы SnTe с избытком теллура были выращены методом Бриджмена. Отжиг образцов проводился в среде спектрально чистого Ag при температуре ~ 773 К в течение 120 ч. Дифрактограмма кристаллов (XRD Bruker ADVANCE) подтверждает однофазность и высокий уровень кристалличности образца. Уточненный нами параметр элементарной ячейки SnTe составляет 6,318(1)Å. Электрические параметры измеряли на постоянном токе зондовым методом вдоль слитка в интервале температур $\sim 77-300$ К.

Температурные зависимости σ и α показаны на рисунке. Видно, что зависимости σ от температуры образцов носят металлический характер. Температурная зависимость α образца SnTe, полученного из стехиометрического состава, имеет минимум в области ~ 200 К, что хорошо согласуется с данными работы [1-3]. Значения σ образцов при 77 и 300К с ростом концентрации избыточного теллура вначале уменьшаются, достигают минимума при $\sim 0,05$ ат.% Te, а затем растут. Значения α при этом с ростом концентрации избыточного теллура растут.

Для SnTe, характерны ряд особенностей, такие как аномальная концентрационная зависимость α . Для объяснения этих особенностей в SnTe была предложена модель двух валентных зон, разделенных энергетическим зазором при наличии межзонного рассеяния [2,3]. Показано, что [2] коэффициент термоэдс α при концентрациях дырок меньше $2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ падает с ростом концентрации. При концентрации равной $2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ коэффициент термоэдс растет с повышением концентрации дырок. В образцах SnTe с концентрацией дырок $3,4 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ и $1,6 \cdot 10^{21} \text{см}^{-3}$ α с ростом температуры монотонно растет. В случае образца с концентрацией дырок $2,2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ кривая $\alpha(T)$ имеет ярко выраженный минимум.

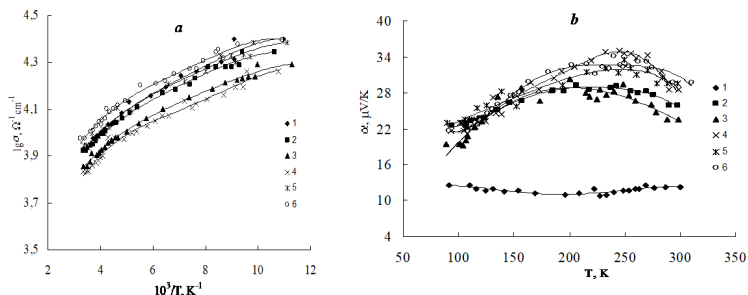


Рис. Температурные зависимости: *a*-электропроводности, *b*- коэффициента термоэдс. Концентрация избыточного Те, ат.‰: 1-0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,5.

Результаты свидетельствуют о том, что стехиометрические монокристаллические образцы, относятся к образцам с концентрацией дырок меньше, чем $2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$. По значению коэффициента α и по $\alpha(T)$, концентрация дырок, в образцах SnTe без избытка теллура, составляет $\sim 1,5 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$. Стехиометрический состав SnTe кристаллизуется с избытком теллура. Поэтому вклад дырок, созданных нововведенными избыточными атомами теллура, при малых концентрациях (до 0,05 ат.‰) в общей концентрации носителей тока и в проводимости мал. Однако эти атомы теллура, создавая дополнительные дефекты рассеивающие носители тока, приводят к уменьшению проводимости. При концентрациях выше 0,05 ат.‰, вклад новосозданных дырок в общей концентрации носителей тока, становится ощутимым, что приводит к росту электропроводности образцов. Концентрация дырок в образцах с 0,05 ат.‰ избыточных атомов теллура достигает $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ и поэтому с ростом концентрации избыточного теллура α растет. В отличие от $\alpha(T)$ стехиометрического образца для образцов с избытком теллура α с ростом температуры до $\sim 200\text{-}250$ К растет, а затем уменьшается.

Согласно [1,2] валентные зоны SnTe при ~ 100 К разделены энергетическим зазором, равной 0,3 эВ. Легкие дырки имеют эффективную массу $0,4 m_0$, подвижность $\sim 3500 \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а тяжелые дырки - эффективную массу $3 m_0$ и подвижность $\sim 50 \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. С ростом температуры зазор между двумя максимумами валентных зон уменьшается, что обусловлено смещением края зоны легких дырок с температурой. В связи с этим, с ростом температуры вклад тяжелых дырок в проводимости и в термоэдс растет. Для стехиометрического образца до температуры, соответствующей минимуму на зависимости $\alpha(T)$ основную роль в σ и α играют легкие дырки. Начиная с этой температуры, вклад тяжелых дырок в σ и α постепенно превалирует, в результате чего α с температурой растет, а зависимость σ от температуры усиливается.

Выяснено, что избыточные атомы теллура приводят к росту концентрации дырок и уменьшению подвижности носителей. Наблюдаемые особенности зависимостей $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$ объясняются моделью двухвалентных зон, разделенных энергетическим зазором.

[1] В.И. Кайданов, И.А. Черник, Б.А. Ефимова. *Исследование зонной структуры и механизма рассеяния носителей тока в теллуриде олова*, ФТП, **1** (1967) 869-879.

[2] R.F. Brebrick, A.J. Strauss. *Anomalous Thermoelectric Power as Evidence for Two-Valence Bands in SnTe*, *Phys. Rev.*, **131** (1963) 104-110.

[3] Г.З. Багиева, Г.Д. Абдинова, Н.Б. Мустафаев, Д.Ш. Абдинов. *Влияние отжига на электрические свойства кристаллов SnTe*, *Неорган. матер.* **53** (2017) 351-353.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ТЕМПЕРАТУРУ НЕЕЛЯ И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРАХ $MnBi_2Te_4$

Н.А. Абдуллаев^{1,2}, Х.В. Алигулиева^{1,3}, В.Н. Зверев⁴, З.С. Алиев¹, И.Р. Амირасланов^{1,2}, М.Б. Бабанлы^{2,5}, Н.Т. Мамедов¹

¹Институт физики НАН, г.Баку, Азербайджан,

²Бакинский Государственный Университет, г. Баку, Азербайджан,

³Сумгаитский Государственный Университет, г. Сумгаит, Азербайджан,

⁴Институт физики твёрдого тела РАН, г. Черноголовка, Россия,

⁵Институт катализа и неорг. химии НАН, г.Баку, Азербайджан

e-mail: abnadir@maul.ru

Недавно открыто целое семейство новых магнитных топологических изоляторов семейства $MnBi_2Te_4(Bi_2Te_3)_n$ ($n \geq 0$). Установлено, что первый член этого семейства – монокристаллы $MnBi_2Te_4$ являются антиферромагнитными топологическими изоляторами с температурой Нееля $T_N=25.4K$ [1]. Выяснилось, что температура Нееля может варьироваться от образца к образцу в пределах 23.5-25.4K в зависимости от кристаллического совершенства образцов. Как известно, степень совершенства образцов можно определять из рентгеновских дифрактограмм по полуширине и угловому расположению рефлексов, а также по соотношению интенсивностей различных рефлексов по угловому расположению (рис.1).

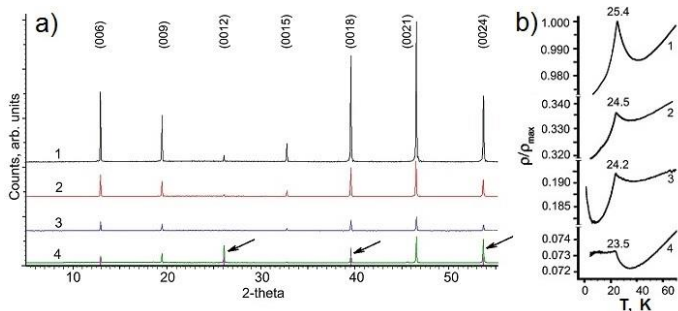


Рис. 1. а) рентгеновские дифрактограммы от плоскостей (0001) для различных 4-х образцов кристаллов $MnBi_2Te_4$; б) зависимости калиброванных удельных сопротивлений этих же образцов от температуры.

Для образца 4 соотношения интенсив. ряда рефлексов (указано стрелками на Рис.1а) значительно отличается, что указывает на большую дефектность образца. Результаты исследований темп. завис. уд. сопр. этих же образцов от температуры (Рис. 1б) соответствуют данным рентг. дифракции. По мере увеличения номера образцов наблюдается размытие пика и смещение температуры Нееля в сторону меньших температур, а также уменьшение сопротивления вследствие увеличения концентрации электронов из-за донорных уровней, создаваемых дефектами.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФРН при Президенте Азерб. Респ. (гр. № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/04/1-M-02 и EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1).

Литература

[1] M.M. Otrokov, Z.S. Aliev, I.R. Amiraslanov, M.B. Babanly, N.T. Mamedov, N.A. Abdullayev, V.N. Zverev, E.V. Chulkov et al. // Nature. – 2019. V. 576. – P. 416–422.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абдинов Д.Ш. 233
Абдинова Г.Д. 219,232
Абдуллаев Н.А. 223,234
Абдуллаев Ю.А. 223
Абдуллаева И.А. 219
Абдуллин Х.А. 130
Аболмасов С.Н. 161
Абрамов А.С. 161,173
Аванесян В.Т. 95
Агафонов Д.В. 229
Александров А.Е. 129
Александрович А.Н. 123
Александрович Е.В. 123
Алешин А.Н. 132
Алешин П.А. 132
Алигулиева Х.В. 234
Алиев З.С. 234
Алиева Т.Д. 232
Альмяшева О.В. 157
Амасев Д.В. 43,146
Амирасланов И.Р. 234
Амшаринский Д.А. 210
Ан П. 159
Аникина М.А. 206
Анисимова Н.И. 75
Анкудинов А.В. 125
Арбуз А. 52
Асембаева А.Р. 33,39
Астро Карта Р.А. 27
Ахмедова Ш.А. 219
Ахундова Н.М. 232
- Бабаев А.А. 37
Бабанлы М.Б. 234
Бабич А.В. 110
Багиева Г.З. 232
Баглов А.В. 204
Бадалов А.А. 223
Бадалова З.И. 223
Баранов Е.А. 31,45, 202
Баринов А.Д. 27,29
Барков К.А. 57
Бархалов Б.Ш. 219
- Бахланов С.В. 53
Баян Е.М. 212
Бекмурат Ф. 34,39
Бельтюков Я.М. 47
Березов А.В. 144
Берт Н.А. 71
Бессонова И.Г. 71
Бизяев И.С. 65
Бобьль А.В. 183,185,229
Богданов С.П. 169
Богословская Л.С. 59,142
Богословский Н.А. 106
Божедомова А.С. 110
Бойко А.М. 25
Бойко М.Е. 25
Бордовский Г.А. 75
Борисов М. 61
Буданов А.В. 116
Былев А.Б. 106
Быстров С.Г. 123
- Ваганова И.В. 118
Вальковский Г.А. 114
Васин А.В. 50
Вербицкий В.Н. 173
Вербицкий Е.В. 136
Веретенников В.В. 69,100
Вильданова М.Ф. 157
Вихров С.П. 155,175
Вишняков Н.В. 50,155,175
Власов Ю.Н. 116
Возняковский А.А. 21,191
Возняковский А.П. 21
Волкова М.Г. 212
Волобуев А.Ю. 134
Воробьев Н.С. 11
Воробьев Ю.В. 69,122,125
Воронин В.И. 118
- Гагарина А.Ю. 59,142
Гапоненко Н.В. 167
Герасимов В.И. 65
Герега В.А. 217

- Гиппиус Н.А. 77
 Глебова Д.Д. 110
 Глухенькая В.Б. 73,159
 Говоров Н. 61
 Голиков А.Д. 77, 159
 Головань Л.А. 102
 Гольцман Г. Н. 77,159
 Грабов В.М. 217
 Григорьева Н.А. 114
 Грищенко Л.В. 130
 Гудзев В.В. 50,175
 Гуляева И.А. 212
 Гуркина И.П. 134
 Гурченко В.С. 23,163
 Гусаров В.В. 157
 Гусейнов Н.Р. 33,39
- Данько В.Н. 90
 Дао Т.Х. 140
 Даутхан К. 197
 Дедкова А.А. 108
 Дементьев П.А. 198
 Дербин А.В. 53
 Досеке У. 52
 Драчнев И.С. 53
 Дьяков С.А. 77
- Емец В.В. 136
 Емец В.М. 25
 Емцев К.В. 173
 Ермачихин А.В. 50,122,179
- Ж**илина Е.Ф. 136
 Жнордано В.М. 47
 Заботнов С.В. 43,102
- Зайцева Ю.С. 69
 Замчий А.О. 31,45,202
 Зверев В.Н. 234
 Зегря А.Г. 11
 Зегря Г.Г. 11
 Зобов Е.М. 37
 Ибрагимова Х.С. 138
 Иванова Е.В. 198
- Ивашевская С.Н. 25
 Ильинский А.В. 189,227
 Исаев А.И. 104
 Истомина М.С. 148
- К**азакова Л.П. 97,106
 Казанский А.Г. 43
 Каминская Т.П. 102
 Карманов А.П. 21
 Карпенко Н.И. 163
 Карпова А.А. 11
 Карягина О.К. 157
 Кастро Р.А. 75,140,189
 Кахраманов К.Ш. 223
 Кахраманов С.Ш. 223
 Кашкаров П.К. 102,165
 Кашкаров П.К. 43
 Кедрук Е.Ю. 130
 Кидалов С.В. 21
 Кириленко Д.А. 71
 Ковалок В. 159
 Ковалок В.В. 77
 Когай В.Я. 221
 Кожанова Ю.В. 208
 Кожевникова Н.С. 171
 Козлов С.С. 157
 Козюхин С.А. 13,69,71,73,77,100,
 102,108,114,122,125,134,136,159
 Колобов А.В. 9,27,75,92,93,95,217
 Колосов В.Ю. 48,171
 Колчин А.В. 102
 Комаров В.А. 217
 Кононов А.А. 27,75,93
 Кононов П.В. 63
 Кононова И.Е. 63
 Константинов В.О. 31,45
 Константинова Е.А. 200
 Коньков О.И. 53
 Костик Н.Р. 185
 Котина И.М. 55
 Котов Г.И. 118
 Кочева Л.С. 21
 Кочергин А.В. 161
 Крбал М. 95

Кривоги́на Е.В. 134,136
Кудабаева М.А. 39
Кудояров М.Ф. 191
Кудоярова В.Х. 191
Кузьмин М.В. 231
Кулевой Т. 159
Кункель Т.С. 69,102,125
Курова И.А. 55
Кутявина А.Д. 181
Кыгина Е.В. 200

Лазаренко П.И. 69,71,73,77,100,
102,108,114,122,125,136,159
Лапушкин М.Н. 198
Левицкий В.С. 208
Леньшин А.С. 57
Липина О.А. 118
Литвинов В.Г. 50,177,179
Литвинова В.С. 177
Лунев Н.А. 31,45,202

Мазинов А.С. 23,163
Максимов А.И. 206
Максимова С.Я. 195,197
Мамедов Н.Т. 234
Мамедова Х.И. 104
Мараева Е.В. 61,81
Маргиева А.Г. 144
Марков В.Ф. 83,118
Маргышов М.Н. 43,146,165
Марченко А.В. 88,112
Маскаева Л.Н. 83,118,181
Маслов А.Д. 50,175
Мездрогина М.М. 208
Мелех Б.Т. 97
Меркулова И.Е. 31,45,202
Микулич М.С. 53
Миннеханов А.А. 200
Мирошников Б.Н. 83,181
Мирошникова И.Н. 29,83,181
Митцев М.А. 231
Михайлов Ю.М. 11
Михайлова С.Л. 52,195,197
Михалевич В.Г. 146

Михеев Г.М. 123,221
Мишустин В.Г. 50,179
Мошников В.А. 16,59,63,65,142
Муратова В.Н. 53
Муратова Е.Н. 210
Мустафаев А.С. 65
Мухаметкаримов Е.С. 52,195,197
Мухучев А.М. 231

Налимова С.С. 153,210
Насрединов Ф.С. 88
Неверовская А.Ю. 21
Немкаева Р.Р. 33,35,39
Ненашев Г.В. 132
Никитин С.Е. 183
Николаев В.И. 25,183
Никольская А.Б. 157
Новикова К.Н. 59,142
Няпшаев И.А. 173

Овезов М.К. 132
Орлов Д.В. 43,102,200
Ормонт Н.Н. 55

Палтушева Ж.У. 130
Парафинюк Д.А. 167,187
Паршин Д.А. 47
Патрова М.Я. 191
Пашкевич М.Э. 189,227
Певцов А.Б. 77
Петров В.В. 212
Петрушин Ю.А. 88,112
Платонов В.Б. 165
Попов А.И. 27,29
Попова И.О. 189,227
Преснов Д.Е. 102
Приходько О.Ю. 52,195,195
Провоторов П.С. 95
Проходцов А.И. 77

Райченко Т.Ф. 187
Рожков С.А. 93
Ромашкин А.В. 73
Руднев Е.В. 116

- Русинов Г.Л. 13,136
 Рыбин Н.Б. 50,179
 Рыжов В.А. 97
 Рязузов А.П. 33,34,39
- Саадуева А.О.** 37
 Савенков Г.Г. 11
 Савин С.А. 146
 Сагунова И.В. 108
 Сайто Ю. 75,92,93
 Семенов А.В. 173
 Сергеева Н.М. 169
 Середин П.В. 57,88,112
 Сидоров А.И. 189
 Синев И.С. 71
 Скопинцева Н.Г. 57
 Смаев М.П. 69,125
 Смердов Р.С. 65
 Соломонов А.И. 77
 Сомов П.А. 63
 Сон А.Г. 132
 Спивак Ю.М. 16,57,63,140
 Старникова А.П. 210
 Степанов Р.С. 92
 Степарук А.С. 136
 Стороженко В.Ю. 212
 Судакова А.Ю. 175
 Суслов А.В. 217
 Сутоу Ю. 93
 Сыноров Ю.В. 116
- Тагиев М.М.** 219
 Тамеев А.Р. 13,129
 Танги А. 47
 Таруков Е.И. 14,37,88,112,161,
 173,183,229
 Тимошнев С.Н. 198
 Тиходеев С.Г. 77
 Ткачев А.Г. 37
 Толкач Н.М. 155
 Трапезникова И.Н. 181
 Трегулов В.В. 179
 Трофимов Е.С. 155
 Трофимов П.И. 71
- Троян Е.Ф. 90
 Трусов Е.П. 122,179
 Трушин М.В. 53
 Туриев А.М. 144
 Тымшан П.Р. 185
 Тютюник А.С. 23,163
- Улин В.П.** 11
 Ундалов Ю.К. 229
 Унжаков Е.В. 53
- Федянина М.Е.** 108,110
 Фефелов С.А. 106
 Фонс П. 92,93
 Фрейман В.М. 11
- Хатаяма С.** 95
 Хорошко Л.С. 167,204
- Чуканова Т.С.** 27,29,181
- Шадрин Е.Б.** 189,227
 Шаповалов С.С. 134
 Шарков М.Д. 25
 Шашков Е.В. 11
 Шевалеевский О.И. 157
 Шелопин Г.Г. 61,173
 Шерченков А.А. 69,73,100,108,110,
 155,159
 Школьников Е.В. 85
 Шомахов З.В. 153
 Шпейзман В.В. 183
 Шпеньков Г.П. 35
 Шуанг Ю. 93
 Шулейко Д.В. 41,102
- Юшков А.А.** 171
- Якубов А.О.** 73,106,110,122,155,159
- Alekberov R.I.** 79
Azimova S.R. 225
Brovko A.M. 120
Isayev A.I. 79

Ismailova G.A. 87,99
Maksimova S.Ya. 87,99
Mekhtiyeva S.I. 79
Prikhodko O.Yu. 87,99
Takats V. 159
Tolepov Zh.K. 87,99
Turmanova K.N. 87,99
Zhakypov A.S. 87,99

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарное заседание

Халькогенидная наноэлектроника. А.В. Колобов.....	9
Пористый кремний: физико-химические свойства энергонасыщенных композитов. Г.Г. Зегря, Г.Г. Савенков, А.А. Карпова, В.П. Улин, А.Г. Зегря, В.М. Фрейман, Е.В. Шашков, Н.С. Воробьев, Ю.М. Михайлов.....	11
Фотовольтаика на основе органических и гибридных полупроводников А.Р. Тамеев, С.А. Козюхин, Г.Л. Русинов.....	13
Кремниевые гетеропереходные технологии: ключ к созданию высокоэффективных солнечных элементов по конкурентной цене на рынке солнечной энергетики. Е.И. Теруков	14
Особенности иерархического дизайна пористых наноматериалов, их диагностики и применения. Ю.М. Спивак, В.А. Мошников	16

Секция А. Аморфный углерод, наноуглерод, графен и другие широкозонные материалы

Природные источники 2D наноуглеродов. А.П. Возняковский, А.Ю. Неверовская, А.А. Возняковский, С.В. Кидалов, А.П. Карманов, Л.С. Кочева	21
Фотоэлектрические свойства гетероструктур на основе фуллерена C₆₀ и органических материалов. А.С. Тютюник, А.С. Мазинев, В.С. Гурченко.....	23
Изучение механического и термального воздействия на структуру ультрадисперсных алмазов рентгеновскими методами. М.Е. Бойко, М.Д. Шарков, А.М. Бойко, С.Н. Ивашевская, В.И. Николаев	25
Диэлектрические свойства аморфных кремний-углеродных плёнок, модифицированных переходными металлами. А.Д. Баринев, А.И. Попов, Р.А. Астро Карта, А.В. Колобов, А.А. Кононов, Т.С. Чуканова, В.М. Емец.....	27
Методы управления свойствами нанокompозитных систем на основе аморфных кремний-углеродных пленок. А. Д. Баринев, А. И. Попов, И. Н. Мирошникова, Т. С. Чуканова.....	29
Влияние температуры и времени на процесс золото-индуцированной кристаллизации тонких пленок аморфного субоксида кремния. А.О. Замчий, Е.А. Баранов, Н.А. Лунев, И.Е. Меркулова, В.О. Константинов	31
Структура и свойства аморфных алмазоподобных углеродных а-C<Pd> пленок, полученных при разных значениях мощности постоянного тока ионно-плазменного разряда. А.П. Рязузов, А.Р. Асембаева, Р.Р. Немкаева, Н.Р. Гусейнов	33
Влияние наночастиц иридия на структуру и оптические свойства DLC а-C пленок. Ф. Бекмурат, Р.Р. Немкаева, А.П. Рязузов.....	34
Открытие оболочечно-узловое строения атомов и, как следствие, анизотропии гексагональной решётки графена. Г.П. Шпеньков	35

Влияние кластеров на электропроводность композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и бутадиен стирольного латекса. А.А. Бабаев, А.О. Саадуева, Е.М. Зобов, Е.И. Теруков, А.Г. Ткачев..... 37

О структурно-примесной модификации аморфных алмазоподобных углеродных пленок. А.П. Рязузов, А.Р. Асембаева, М.А. Кудабаяева, Ф. Бекмурат, Р.Р. Немкаева, Н.Р. Гусейнов 39

Секция В. Аморфный, микрокристаллический, наноструктурированный кремний и материалы на его основе

Электрическая и фотоэлектрическая анизотропия пленок аморфного кремния, модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами. Д.В. Орлов, Д.В. Шулейко, Д.В. Амасев, С.В. Заботнов, М.Н. Мартышов, А.Г. Казанский, П.К. Кашкаров 43

Изучение кинетики процесса алюминий-индуцированной кристаллизации тонких пленок аморфного субоксида кремния. И.Е. Меркулова, А.О. Замчий, Е.А. Баранов, В.О. Константинов, Н.А. Лунев 45

Диффузия колебаний в аморфном кремнии с кристаллическими нановключениями. Я.М. Бельтюков, Д.А. Паршин, В.М. Жиордано, А. Танги.. 47

Локальная кристаллизация и микроструктуры аморфных плёнок под воздействием электронного пучка в ПЭМ. В.Ю. Колосов 48

Комплексные исследования многослойных наногетероструктур на основе аморфных и кристаллических полупроводников. А.В. Васин, Н.В. Вишняков, В.В. Гудзев, А. В. Ермачихин, В.Г. Литвинов, А.Д. Маслов, В.Г. Мишустин, Н.Б. Рыбин 50

Оптические свойства пленочных плазмонных нанокомпозитов $a\text{-TiO}_2\text{:Ag}$, $a\text{-SiO}_2\text{:Ag}$ и $a\text{-C:H:Ag}$. У. Досеке, Е.С. Мухаметкаримов, О.Ю. Приходько, С.Л. Михайлова, А. Арбуз 52

Радиационные нарушения в высокоомных кремниевых аморфно-кристаллических гетероструктурах при облучении продуктами деления изотопа ^{252}Cf . С.В. Бахланов, А.В. Дербин, И.С. Драчнев, И.М. Котина, О.И. Коньков, М.С. Микучич, В.Н. Муратова, М.В. Трушин, Е.В. Унжаков..... 53

Аномальное изменение фотоэлектрических свойств высокоомных пленок аморфного гидрированного кремния при температурах выше 400 К. Н.Н. Ормонт, И.А. Курова 55

Особенности формирования и функциональные характеристики многослойных систем на основе пористого кремния. А.С. Леньшин, К.А. Барков, Н.Г. Скопинцева, Середин П.В. 57

Влияние состава электролита на формирование пористых кремниевых наностержней. А.Ю. Гагарина, Л.С. Богословская, Ю.М. Спивак, К.Н. Новикова, В.А. Мошников..... 59

Создание веб-приложения для анализа параметров пористой структуры материалов сорбционным методом. М. Борисов, Н. Говоров, Е.В. Мараева 61

Моделирование архитектуры материалов, состоящих из жертвенных наносфер, в рамках фрактального приближения Жюльена. И.Е. Кононова, В.А. Мошников, П.В. Кононов 63

Разработка нового материала на основе пористого кремния для создания низкороговых автоэмиссионных катодов. Р.С. Смердов, Ю.М. Спивак, И.С. Бизяев, П.А. Сомов, В.И. Герасимов, А.С. Мустафаев, В.А. Мошников..... 65

Секция С. Халькогенидные и стеклообразные полупроводники

Формирование периодических структур на поверхности тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ фемтосекундным лазерным излучением. С.А. Козюхин, П.И. Лазаренко, М.П. Смаев, Ю.В. Воробьев, Т.С. Кункель, В.В. Веретенников, Ю.С. Зайцева, А.А. Шерченков 69

Перестраиваемые поверхностные периодические структуры с фазовым переходом в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. П.И. Трофимов, И.Г. Бессонова, П.И. Лазаренко, Д.А. Кириленко, Н.А. Берт, С.А. Козюхин, И.С. Синев 71

Локальные структурные перестроения в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в процессе термической кристаллизации. В.Б. Глухенькая, А.В. Ромашкин, А.О. Якубов, П.И. Лазаренко, А.А. Шерченков, С.А. Козюхин 73

Недебаевские релаксационные процессы в тонких слоях халькогенидной системы GeTe . А.А. Кононов, Р.А. Кастро, Ю. Сайто, Н.И. Анисимова, Г.А. Бордовский, А.В. Колобов 75

Спектральная фурье-микроскопия периодических структур на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. А.И. Соломонов, П.И. Лазаренко, В.В. Ковалюк, А.Д. Голиков, А.И. Проходцов, Г.Н. Гольцман, С.А. Козюхин, С.А.Дьяков, Н.А.Гиппиус, С.Г.Тиходеев, А.Б. Певцов 77

Study of the glass transition for the various $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{S}_{30}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$, $\text{As}_{33.3}\text{Se}_{33.3}\text{S}_{33.4}$, $\text{As}_{33.3}\text{Se}_{33.3}\text{Te}_{33.4}$ glass compositions. R.I. Alekberov, A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva 79

Исследование фазового состава твердых растворов халькогенидов металлов с настраиваемым спектром фотолюминесценции в ик-области. Е.В. Мараева 81

Рамановская спектроскопия пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Л.Н. Маскаева, И.Н. Мирошникова, В.Ф. Марков, Б.Н. Мирошников..... 83

ЯГР и колебательные ИК спектры стеклообразных и микрокристаллических полупроводников систем Se-Sn и Se-Sb . Е.В.Школьников 85

Production technology, structure and properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films modified by silver. K.N. Turmanova, A.S. Zhakypov, O.Yu. Prikhodko, Zh.K. Tolepov, G.A. Ismailova, S.Ya. Maksimova..... 87

Структура ближнего порядка атомов германия в аморфных и кристаллических пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. А.В. Марченко, Е.И. Теруков, Ф.С. Насрединов, Ю.А. Петрушин, П.П. Серегин..... 88

Изменение сопротивления R_{ON} тонкопленочных элементов памяти $\text{GeTe/Sb}_2\text{Te}_3$ под внешним давлением. Е.Ф. Троян¹, В.Н. Данько¹..... 90

Теоретические и вычислительные аспекты фазовых переходов в двумерных халькогенидах. Р. С. Степанов, Ю. Сайто, П. Фонс, А. В. Колобов.....	92
Изучение структуры аморфных пленок MoTe₂ методом EXAFS. С. А. Рожков, А. А. Кононов, А. В. Колобов, Ю. Сайто, П. Фонс, С. Хатаяма, Ю. Шуанг, Ю. Сугоу.....	93
Исследование влияния добавок молибдена на оптические свойства аморфного сульфида мышьяка. П. С. Провоторов, В. Т. Аванесян, А. В. Колобов, М. Крбал.....	95
Оптические свойства халькогенидных сплавов на основе теллура в среднем и дальнем ик-диапазоне. В. А. Рыжов, Б. Т. Мелех, Л. П. Казакова.....	97
The features of nanoscaled Ge₂Sb₂Te₅ films structure transformation influenced by laser irradiation. A.S. Zhakypov, O.Yu. Prikhodko, G.A. Ismailova, K.N. Turmanova, S.Ya. Maksimova, Zh.K. Tolepov.....	99
Разработка методики исследования температурной зависимости электропроводности расплава Ge₂Sb₂Te₅. В. В. Веретенников, А. А. Шерченков, С. А. Козюхин, П. И. Лазаренко.....	100
Формирование поверхностных периодических структур в аморфных тонких пленках Ge₂Sb₂Te₅ на диэлектрических подложках под действием фемтосекундных лазерных импульсов. А. В. Колчин, С. В. Заботнов, Д. В. Орлов, Д. В. Шулейко, Л. А. Головань, Д. Е. Преснов, Т. П. Каминская, П. И. Лазаренко, Т. С. Кункель, С. А. Козюхин, П. К. Кашкаров.....	102
Особенности комбинационного рассеяния света в слоях аморфной системы As – Ge – Te. А. И. Исаев, Х. И. Мамедова.....	104
Формирование канала памяти в тонких пленках Ge₂Sb₂Te₅. С. А. Феделов, Л. П. Казакова, Н. А. Богословский, А. Б. Былев, А. О. Якубов.....	106
Дрейф оптических параметров аморфных тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅ при термообработке ниже температуры кристаллизации. М. Е. Федянина, П. И. Лазаренко, И. В. Сагунова, А. А. Дедкова, С. А. Козюхин, А. А. Шерченков.....	108
Исследование кинетики кристаллизации тонких пленок материалов фазовой памяти, лежащих на линии квазибинарного разреза GeTe-Sb₂Te₃. А. В. Бабич, А. С. Божедомова, А. О. Якубов, М. Е. Федянина, А. А. Шерченков, Д. Д. Глебова.....	110
Мессбауэровские исследования локального окружения атомов сурьмы и теллура в аморфных и кристаллических пленках Ge₂Sb₂Te₅. Е. И. Теруков, А. В. Марченко, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин.....	112
Фазовые превращения в тонких пленках GST, исследованные методом синхротронной дифракции. Г. А. Вальковский, Н. А. Григорьева, П. И. Лазаренко, С. А. Козюхин.....	114
Микрокристаллические пленки Cu₂SnS₃. А. В. Буданов, Ю. Н. Власов, Г. И. Котов, Ю. В. Сыноров, Е. В. Руднев.....	116
Оптические исследования пленок твердых растворов Cd_xPb_{1-x}S. И. В. Ваганова, Л. Н. Маскаева, О. А. Липина, В. И. Воронин, В. Ф. Марков.....	118
Effects of rough polishing on crystallinity of Cd_{1-x}Zn_xTe. А. М. Brovko.....	120
Влияние изотермического отжига на температурную зависимость удельного сопротивления Ge₂Sb₂Te₅. Ю. В. Воробьев, А. О. Якубов, А. В. Ермачихин, Е. П. Трусов, П. И. Лазаренко, С. А. Козюхин.....	122

Влияние лазерно-индуцированных фазовых изменений и морфологии поверхности стеклообразных пленок селена на их оптические свойства. Е.В. Александрович, А.Н. Александрович, С.Г. Быстров, Г.М. Михеев	123
Кристаллизация тонкой плёнки материала фазовой памяти $Ge_2Sb_2Te_5$ под действием единичного фемтосекундного лазерного импульса. Т.С. Кункель, Ю.В. Воробьев, М.П. Смаев, П.И. Лазаренко, С.А. Козюхин, А.В. Анкудинов	125

Секция D. Органические полупроводники

Исследование фотовольтаических свойств тонких пленок на основе композита квантовых точек PBS И PCBM. А.Е. Александров, А.Р Тамеев....	129
Разложение органических соединений под действием фотокаталитически активного ZnO. Е.Ю. Кедрук, Ж.У. Палтушева, Л.В. Гриценко, Х.А. Абдуллин	130
Полимерные и перовскитные синаптические материалы и устройства для нейроморфных операций. А.Н. Алешин, Г.В. Ненашев, П.А. Алешин, М.К. Овезов	132
Исследование свойств и стабильности пленок, полученных из коллоидного раствора наночастиц перовскита. Е.В. Кривогина, А.Г. Сон, А.Ю. Волобуев, С.А. Козюхин, С.С. Шаповалов	134
Исследование красителей на основе пиримидина с амидной группой, используемых в качестве якорной группы для сенсibilизированных солнечных элементов. И. П. Гуркина, Е.В. Вербицкий, А.С. Степарук, Е. Ф. Жилина, В. В. Емец, Е. В. Кривогина, С. А. Козюхин, П. И. Лазаренко, Г. Л. Русинов	136
Изменение теплофизических параметров полимерных нанокомпозитов после электрополевого воздействия. Х.С.Ибрагимов	138
Прыжковый механизм проводимости в тонких слоях полимерной полиимидной системы ДФСА-ОДФО. Т.Х. Дао ¹ , Р.А. Кастро ²	140
Влияние состава электролита на формирование пористых кремниевых наностержней. А.Ю. Гагарина, Л.С. Богословская, Ю.М. Спивак, К.Н. Новикова, В.А. Мошников	142
Диффузия атомов материала подложки через пористые органические пленки. А.В. Березов, А.Г. Маргиева, А.М. Туриев	144
Электрические свойства композиционных материалов на основе РЗНТ и наночастиц Si. Д.В. Амасев, С.А. Савин, В.Г. Михалевич, М.Н. Мартышов	146
Особенности роста флуоресцентных карбонизированных полимерных точек. М. С. Истомина	148
Секция E. Технические приложения	

Исследование газочувствительных наноструктур на основе оксида цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. С.С. Налимова, З.В. Шомахов	153
---	-----

Оптическое переключение в многослойных структурах на основе Ge₂Sb₂Te₅. Н.В. Вишняков, С.П. Вихров, А.О.Якубов, Е.С.Трофимов, Н.М.Толкач, А.А.Шерченков.....	155
Фотоэлектроды на основе наноструктурированных слоев широкозонных металлооксидов для перовскитных солнечных элементов. А.Б. Никольская, М.Ф. Вильданова, С.С. Козлов, О.К. Карягина, О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров, О.И. Шевалевский	157
Интегральные многоуровневых оптические устройства на основе функциональных тонких пленок Sn-Ge₂Sb₂Te₅. П.И. Лазаренко, В. Ковалюк, П. Ан, В. Глухенькая, Viktor Takáts, Т. Кулевой, А. Голиков, А. Якубов, А. Шерченков, С. Козюхин, Г. Гольцман	159
Разработка контактной сетки гетероструктурных кремниевых ФЭП методом электрохимического осаждения меди. С.Н. Аболмасов, А.С. Абрамов ³ , Е.И. Теруков, Г.Г. Шелопин, А.В. Кочергин	161
Повышение эффективности солнечных элементов посредством люминесцентных однослойных органических покрытий. В.С. Гурченко, А.С. Мазинюв, А.С. Тютюнник, Н.И. Карпенко	163
Электрофизические свойства p-n гетероструктур на основе нановолокон ZnO и NiO. М.Н. Мартышов, В.Б. Платонов, П.К. Кашкаров	165
Наноструктурные порошки люминофоров для создания комбинированных золь-гель покрытий. Л.С. Хорошко, Д.А. Парафинюк, Н.В. Гапоненко	167
Исследование поверхности пористой гибридной подложки SI(111)/нано 3C-Si_c после модифицирования водным коллоидным раствором, содержащим люминофор Cd_{0,1}Zn_{0,9}S:Cu,Ag. Н.М. Сергеева, С.П. Богданов	169
Структура нанопорошков сульфида цинка, полученных осаждением из водных растворов. В.Ю. Колосов, А.А. Юшков, Н.С. Кожевникова.....	171
Применение подложек на основе мульты, квази и монокристаллического кремния для изготовления гетеропереходных ФЭП a-Si:H/c-Si. А.С. Абрамов, В.Н. Вербицкий, И.А. Няпшаев, А.В. Семенов, Е.И. Теруков, Г.Г. Шелопин, К.В. Емцев	173
Исследование рекомбинационных центров в солнечных элементах с гетеропереходом аморфный/кристаллический кремний. А.Д. Маслов, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, В.В. Гудзев, А.Ю. Судакова	175
Вольт-фарадная характеристика точечного барьерного контакта металл-полупроводник. В.Г. Литвинов, В.С. Литвинова.....	177
Исследование температурных зависимостей вольт-амперных характеристик полупроводниковых структур p⁺og-Si/p-Si. А.В. Ермачихин, В.В. Трегулов, В.Г. Мишустин, Е.П. Трусов, Н.Б. Рыбин, В.Г. Литвинов	179
Фотоэлектрические параметры элементов на основе микрокристаллической пленки Cd_{1-x}Pb_xS. Б. Н. Мирошников, И. Н. Мирошникова, Л.Н. Маскаева, Т.С. Чуканова, А.Д. Кутявина.....	181
Прочность текстурированных кремниевых пластин применяемых в солнечных фотоэлектрических конвертор. С.Е. Никитин, В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков, Трапезникова И.Н.	183

Анализ влияния облачности и температуры солнечных элементов на производительность системы возобновляемой энергетики. Н.Р. Костик, П.Р. Тымшан, А.В. Боббель	185
Влияние подложки на люминесценцию трехвалентного европия в матрице титаната бария. Д.А. Парафинюк, Т.Ф. Райченко.....	187
Электропроводность V_2O_5, локализованного в нанопористом стекле. А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, М.Э. Пашкевич, И.О. Попова, А.И. Сидоров, Е.Б. Шадрин	189
Наблюдение синглетного кислорода в полисилоксановом блок-сополимере, модифицированном С 60. В.Х. Кудоярова, А.П. Возняковский, М.Ф. Кудояров, М.Я. Патрова.....	191

Секция F. Оксиды

Влияние отжига на оптические свойства плёнок TiO_2. С.Л. Михайлова, Е.С. Мухаметкаримов, О.Ю. Приходько, С.Я. Максимова	195
Электронные свойства композитных пленок на основе диоксида титана и наночастиц серебра. О.Ю. Приходько, С.Л. Михайлова, К. Даутхан, Е.С. Мухаметкаримов, С.Я. Максимова.....	197
Электронная структура молибдена, окисленного на воздухе. П.А. Дементьев, Е.В. Иванова, М.Н. Лапушкин, С.Н. Тимошнев.....	198
Определение положения уровней энергии радикалов в запрещенной зоне полупроводниковых наногетероструктур с помощью эпр спектроскопии. Е.В. Кыгина, Е.А. Константинова, А.А. Миннеханов, Д.В. Орлов	200
Ni-индуцированная кристаллизация аморфного субоксида кремния. Е.А. Баранов, И.Е. Меркулова, Н.А. Лунёв, А.О. Замчий	202
Электронная структура анатаза с поверхностными кислородными вакансиями и перспективы его применения в экологическом катализе. А.В. Баглов, Л.С. Хорошко.....	204
Синтез гетероструктурных фотокаталитических материалов ZnO/Cu_2O и ZnO/Ag_2O. М.А. Аникина, С.А. Иванова, А.И. Максимов.....	206
Исследование излучательных свойств пленок ZnO, легированных РЗМ и дополнительно нанесенными на их поверхность наночастицами Ag, OS. М.М. Мездрогина, Ю.В. Кожанова, В.С. Левицкий.....	208
Исследование диэлектрических свойств слоев ZnO на поверхности пористого анодного оксида алюминия. Д.А. Амшаринский, С.С. Налимова, Е.Н. Муратова	210
Исследование электрофизических параметров тонких нанокомпозитных пленок SnO_2-ZnO, полученных методом твердофазного пиролиза. А.П. Старникова, И.А. Гуляева, В.Ю. Стороженко, М.Г. Волкова, Е.М. Баян, В.В. Петров	212

Секция G. Сопутствующие материалы

Электрические и гальваномагнитные свойства тонких пленок $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$. В.А. Герега, А.В. Суслов, В.М. Грабов, В.А. Комаров, А.В. Колобов.....	217
Влияние отжига на электрические и тепловые свойства объемных наноструктурированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$. М.М. Тагиев, Б.Ш. Бархалов, Г.Д. Абдинова, И.А. Абдуллаева, Ш.А. Ахмедова	219
Наноструктурированные пленки селенида меди: управление фазовым составом пленок. В.Я. Когай, Г.М. Михеев	221
Влияние центров беспорядка на свойства легированного теллурида висмута. С.Ш. Кахраманов, Ю.А. Абдуллаев, А.А. Бадалов, З.И. Бадалова, Н.А. Абдуллаев, К.Ш. Кахраманов.....	223
Thermal properties of Bi_2Se_3 and $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{2.5}$ semiconductor compounds. S.R. Azimova	225
Термоимпедансметрия Ag_2S, локализованного в нанопористом стекле. А.В. Ильинский, М.Э. Пашкевич, И.О. Попова, Е.Б. Шадрин.....	227
Гомологические серии химических соединений системы $(\text{Li}^+ - \text{Ni}^{3+} - \text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-})$. Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков, Д.В. Агафонов, А.В. Бобыль.....	229
Переход металл-полупроводник в нанопленках иттербия, индуцированный монослоем адсорбированных молекул кислорода. М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, А.М. Мухучев	231
Влияние сверхстехиометрических атомов теллура на электрические свойства монокристаллов SnTe. Т.Д.Алиева, Г.Д.Абдинова, Г.З.Багиева, Н.М.Ахундова, Д.Ш.Абдинов	232
Влияние структуры на температуру нееля и перенос заряда в полупроводниковых топологических изоляторах MnBi_2Te_4. Н.А. Абдуллаев, Х.В. Алигулиева, В.Н. Зверев, З.С. Алиев, И.Р. Амирасланов, М.Б. Бабанлы, Н.Т. Мамедов.....	234
Авторский указатель	235
Содержание	240

Научное издание

**АМОΡФНЫЕ
И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
ПОЛУПРОВОДНИКИ**

Сборник трудов Международной конференции
Санкт-Петербург
05–07 июля 2021 года

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3004 – научная и производственная литература

Подписано в печать 05.07.2021. Формат 60×84/16. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 15,5. Тираж 100. Заказ 3215.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного
ответственным за выпуск,
в Издательско-полиграфическом центре Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14.