

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.Ф. ИОФФЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Аморфные и микрокристаллические полупроводники

Сборник трудов
IX Международной конференции

7—10 июля 2014 года
Санкт-Петербург

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2014

Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов IX Международной конференции. 7—10 июля 2014 года - СПб.: Издательство Политехнического университета, 2014.

Сборник включает доклады, представленные на IX Международной конференции “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” (Санкт-Петербург, 7—10 июля 2014 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.

ISSN 2218-2128
ISSN-L 2218-2128

© Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН, 2014

ОРГАНИЗАТОРЫ

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе
ЦКП Технопарка Сколково
Ассоциация солнечной энергетики в России

при организационной и технической поддержке
ЗАО "Научно-техническое агентство "ИНТЕЛЛЕКТ"

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Алёшин А.Н. (Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург)
Абрамов А.С. (НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе)
Афанасьев В.П. (Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ")
Бабаев А.А. (Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала)
Вихров С.П. (Рязанский государственный радиотехнический университет)
Воронков Э.Н. (Московский энергетический институт)
Голубев В.Г. (Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург)
Гусев О.Б. (Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург)
Иванов-Омский В.И. (Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН)
Казанский А.Г. (Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова)
Козюхин С.А. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН)
Kolobov A.V. (Institute of Advanced Science, Japan) (*CANFOR-AIST, Tsukuba, Japan*)
Kosarev A.I. (National Institute for Astrophysics, Optics and Electronics, Puebla, Mexico)
Koughia K.V. (University of Saskatchewan, Canada)
Кумеков С.Е. (Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы)
Мошников В.А. (Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ")
Назаров А.Н. (Институт физики полупроводников НАНУ, Киев)
Орехов Д.Л. (НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе)
Попов А.И. (Московский энергетический институт)
Приходько О.Ю. (Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Казахстан)
Sazonov A.Yu. (University of Waterloo, Canada)
Sergeev O.V. (Next-Energy, Germany)
Серёгин П.П. (РГПУ им. Герцена, С.-Петербург)
Смирнов А.Г. (Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск)
Соболев В.В. (Удмуртский государственный университет, Ижевск)
Тверьянович Ю.С. (Санкт-Петербургский государственный университет)
Теруков Е.И. (НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН)
Усачёв А.М. (Российская ассоциация солнечной энергетики)
Цэндин К.Д. (Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург)
Шаманин В.В. (Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург)

ТЕМАТИКА

В программу конференции включены доклады, отобранные программным комитетом на основании их оригинальности и значимости, а также стендовые доклады по следующим направлениям:

- A. Халькогенидные и стеклообразные полупроводники;*
- B. Наноструктурированные, пористые и кластерные материалы;*
- C. Аморфный гидрогенизированный кремний и сплавы на его основе;*
- D. Аморфный и алмазоподобный углерод, сплавы на его основе;*
- E. Органические полупроводники;*
- F. Технологии и методы получения;*
- G. Структурные и электро-физические свойства;*
- H. Технические приложения, в том числе для солнечной энергетики.*

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Теруков Е.И. — *председатель* (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе)
Цэндин К.Д. — *сопредседатель* (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе)
Трапезникова И.Н. — *секретарь* (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе)
Николаев Ю.А. — *координатор* (НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе)
Журавлёв А.Б. — *член оргкомитета* (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе)
Константинова Н.Н. — *член оргкомитета* (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе)

АДРЕС ОРГКОМИТЕТА

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Российский фонд фундаментальных исследований

Информация о конференции и тезисы докладов размещены на сайте по адресу:

<http://www.ioffe.ru/AMS/AMS9>

С 80 – летием Бахадура Гусейновича Тагиева



Тагиеву Бахадуру Гусейн оглы, доктору физико-математических наук, профессору, члену - корреспонденту Национальной Академии наук Азербайджана, Лауреату Государственной премии Азербайджана 13 марта 2014 года исполнилось 80 лет. После окончания в 1952 году средней школы Б.Г. Тагиев поступил на физико-математический факультет Азербайджанского государственного педагогического института, который закончил в 1956 году.

В 1956-1959 годах преподавал физику в средних школах Азербайджанской Республики.

В 1959-1962 годах Б.Г. Тагиев учился в аспирантуре Института полупроводников АН СССР (г. Ленинград). Руководителем его кандидатской диссертации был ученый с мировым именем лауреат Государственной премии СССР, доктор физико-математических наук, профессор Анатолий Робертович Регель.

В 1964 году Б.Г. Тагиев защитил в Ленинградском государственном педагогическом институте имени А.И. Герцена (ныне Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена) кандидатскую диссертацию, которая была посвящена исследованию электрических свойств поликристаллического селена в сильных электрических полях,

Научным консультантом докторской диссертации Б.Г. Тагиева, которая была защищена в 1977 году и посвящена исследованию «Неравновесных электронных процессов в соединениях $A^{III}B^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$ », также был А.Р. Регель.

Б.Г. Тагиевым впервые были проведены многоплановые исследования физических процессов, протекающих в сильных электрических полях в широкозонных полупроводниках типа $A^{III}B^{VI}$ (GaSe, GaTe и их твердых растворах) и $A_2^{III}B_3^{VI}$ (Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 и их твердых растворах).

В результате проведенные Б.Г. Тагиевым фундаментальные исследования позволили получить фоточувствительные и эффективные люминесцентные материалы. Была показана возможность управляемости электрофизических и люминесцентных свойств бинарных халькогенидов галлия со слоистой и кубической структурой (типа GaSe и Ga_2Se_3), и щелочноземельных и редкоземельных широкозонных полупроводников (типа $CaGa_2S_4(Se_4)$, $EuGa_2S_4(Se_4)$) в зависимости от количества и типа введенных примесей.

В монокристаллах и поликристаллах указанных полупроводников, активированных РЗЭ, были обнаружены эффективные узкополосные и широкополосные

спектры электро- и фотолюминесценции в области $0,5\div 2,0$ мкм в интервале температур $4,2\div 500$ К.

Впервые экспериментально в широком интервале электрических полей и температур была изучена электропроводность большой группы бинарных и тройных халькогенидных полупроводников типа GaS(Se) и Eu(Ca, Ba, Sr), Ga₂S(Se₄) и доказано, что механизмом изменения электропроводности является инжекция электронов и дырок, их захват ловушками и термоэлектронная ионизация Френкеля этих ловушек.

Впервые, применяя метод безвакуумной технологии, были получены тройные соединения халькогенидов редкоземельных и щелочноземельных полупроводников, которые могли эффективно преобразовывать энергию электрического поля, ультрафиолетовых и рентгеновых излучений электронных пучков в видимый свет. На основе эффективных тройных щелочноземельных полупроводников были получены яркие светодиоды и созданы различные источники света белого, зеленого и красного цветов излучения.

Б.Г. Тагиев наряду с большой научной деятельностью уделяет внимание педагогической работе. Он является заведующим кафедрой Физики и директором Научно-исследовательского института транспорта и авиакосмических проблем Национальной академии авиации Азербайджана.

Под его руководством защищены 30 кандидатских диссертаций, он был научным консультантом 8-ми докторских диссертаций.

Б.Г. Тагиев регулярно принимает участие в работе различных международных конференций, в том числе и в работе конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники».

Б.Г. Тагиев является членом научного Совета по люминесценции РАН и членом научного Совета по материалам электронной техники при Международной Ассоциации Академий Наук (МААН).

Научные результаты, Б.Г. Тагиева изложены в более 300 статьях, из них более 200 статей опубликованы в известных физических журналах.

С уважением оргкомитет

Пленарное заседание

THEORY TO CHARGE GENERATION, TRANSPORT AND RECOMBINATION IN ORGANIC DISORDERED SEMICONDUCTORS

S.D. Baranovskii

Department of Physics and Material Sciences Center, Philipps-University,
D-35032 Marburg, Germany

тел: +49 (6421) 282-55-82, факс: +49 (6421) 2824511,
эл. почта: baranovs@staff.uni-marburg.de

Mechanisms of charge carrier generation, transport and recombination are of decisive importance for optoelectronic phenomena in organic amorphous semiconductors determining applications of such materials in light-emitting diodes, field-effect transistors, xerographic and photovoltaic devices [1]. The current state of theoretical research on the dissociation, transport, and recombination processes in disordered organic semiconductors will be reviewed in the talk.

Particularly, it will be discussed why excitons can efficiently dissociate into free carriers at internal organic interfaces despite the strong Coulomb interaction between the charges provided by the very low dielectric constant in organic materials. It will be shown that quantization effects on the internal interfaces can highly enhance the dissociation probability [2].

Although it has been well established that hopping of charge carriers via localized states is in many cases the dominant transport mechanism in disordered organic solids, there is no agreement among researchers with respect to the appropriate theoretical description of the very key dependences of the carrier mobility on the concentration of localized states, on the concentration of charge carriers, on temperature, and on the applied electric field. Modern concepts developed in the recent years to describe theoretically these dependences will be analyzed in the talk and their ability to describe experimental data will be discussed [3].

One of the most puzzling problems in the field of organic semiconductors is the order of the recombination kinetics for charge carriers that is at variance to the predictions of the Langevin theory. Modern recombination concepts and possible solutions for the puzzling problem will be discussed in the talk [4].

References

- [1] S. Baranovski, ed., Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester) 479 c. (2006)
- [2] S. D. Baranovskii, M. Wiemer, A. V. Nenashev, F. Jansson, and F. Gebhard, *J. Phys. Chem. Lett., Perspectives*. **3** 1214 (2012)
- [3] S. D. Baranovskii, *Phys. Status. Solidi. B* **251** 487 (2014)
- [4] A.V. Nenashev, F. Jansson, S.D. Baranovskii, et al., *Appl. Phys. Lett.* **96** 213304 (2010)

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ С ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ C_{60}/CuI

Г.Л. Пахомов^{1,2}, В.В. Травкин¹, А.Ю. Лукьянов¹

¹Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород

²Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

тел: (831) 292-7173, факс: (812) 297-1017, эл. почта: pakhomov@ipmras.ru

В последние несколько лет возник интерес к использованию металлогалоидно-полупроводника йодида меди-I (CuI) в органической электронике [1]. В фотовольтаических ячейках с молекулярным гетеропереходом он применяется в виде ультратонкого прозрачного слоя для оптимизации транспорта/инжекции дырок [1–3], либо как анодный буфер определяющий упаковку основного светопоглощающего p -слоя, например – фталоцианина [4–7], и/или структурирующий сам гетеропереход [4]. И хотя известны работы по сенсibilизированным красителями ячейкам DSSC на основе CuI [8], мы не нашли результатов исследований гибридных гетеропереходов содержащих активный p -слой CuI .

В данной работе была показана возможность изготовления фотовольтаической ячейки с гетеропереходом «фуллерен / йодид меди-I» ($n-C_{60}/p-CuI$) при стандартном термовакуумном осаждении компонентов. Материалы, методы получения и тестирования образцов аналогичны описанным в [9,10]. Тонкоплёночные структуры получались при последовательном нанесении слоёв на подложки ИТО/ПЕТ. Для обсуждаемых далее структур толщины слоёв составляли 100, 7, 80 и 8 нм для Al (верхний электрод), трис-(8-гидроксихинолинато-)алюминия Alq_3 , C_{60} и CuI соответственно. Особенности морфологии слоёв CuI полученных термическим испарением в вакууме рассмотрены в [1, 2, 10].

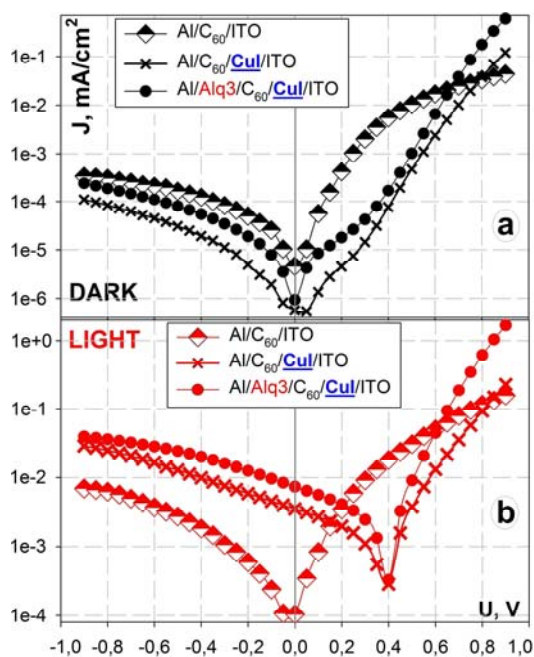


Рис. 1. ВАХ полученных структур в темноте (а) и при освещении (б).

– рис.2б. Кроме того, на параметры фотопреобразования может влиять верхний интерфейс Al/C_{60} .

Для дальнейшей проверки, были изготовлены образцы 3-го типа: $Al/Alq_3/C_{60}/CuI/ITO$. Роль подкатодного слоя Alq_3 состоит одновременно в блокировании нежелательного распада экситонов вблизи катода и в ингибировании

реакции (диффузии) атомов металла в слой фуллера. Действительно, в структурах с барьерным слоем Alq3 возрастает ток короткого замыкания J_{sc} (примерно в 2 раза) – рис. 2а. При этом уменьшается последовательное сопротивление R_s и сопротивление шунта R_p , но величина U_{oc} остаётся неизменной, поскольку задаётся взаимным расположением энергетических уровней в паре C₆₀/CuI – рис. 2б. Выпрямление (при 1 В) в таких структурах приближается к $\sim 5 \times 10^3$.

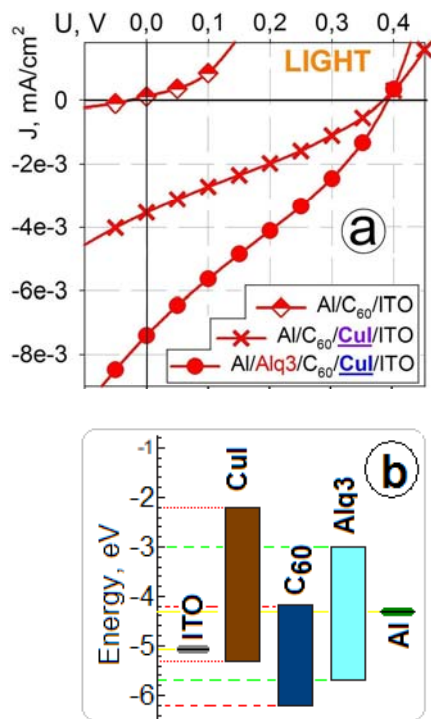


Рис. 2. IV квадрант ВАХ при освещении в линейных осях (а) и диаграмма уровней для материалов составляющих ячейку (б).

Таким образом, были получены прототипы фотовольтаических ячеек на основе гетероперехода C₆₀/CuI, на гибких прозрачных подложках покрытых проводящим слоем оксида индия-олова ИТО, и верхним алюминиевым катодом. Величина U_{oc} в таких структурах достигала 0.4 В, что сравнимо с результатами для ячеек с молекулярным гетеропереходом [3–7], в которых CuI использовался лишь в качестве неактивного компонента. Отметим, что в полученных нами ячейках область захвата фотонов определяется поглощением в тонких слоях йодида меди [1,2,8,10] и фуллера [3–7] и находится в диапазоне длин волн менее 400 нм. В остальном видимом и ближнем ИК диапазоне структуры с переходом n -C₆₀/ p -CuI прозрачны, что открывает возможности для их интегрирования в тандемные и мультипереходные солнечные батареи или для использования в рулонных полупрозрачных фотопреобразователях. В качестве основной проблемы, которую предстоит решить, следует указать деградацию йодида меди на воздухе и при повышенных температурах [1].

Литература

- [1] M. Grundmann, F.-L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner, H. von Wenckstern *Phys. Stat. Sol. A* **210** 1671 (2013)
- [2] P.Y. Stakhira, V.V. Cherpak *Vacuum* **83** 1129 (2009)
- [3] M. Makha, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, E. Arca, J. Velez, N. Stephant, M. Morsli, M. Addou, J.C. Bernède *Indian J Pure Appl. Phys.* **51** 569 (2013)
- [4] Y. Zhou, T. Taima, T. Miyadera, T. Yamanari, M. Kitamura, K. Nakatsu, Y. Yoshida *Nano Lett.* **12** 4146 (2012)
- [5] B.P. Rand, D. Cheyng, K. Vasseur et al. *Adv. Funct. Mater.* **22** 2987 (2012)
- [6] C.H. Cheng, J. Wang, G.T. Du, S.H. Shi, Z.J. Du, Z.Q. Fan, J.M. Bian, M.S. Wang *Appl. Phys. Lett.* **97** 083305 (2010)
- [7] H.-S. Shim, H.J. Kim, J.W. Kim, S.-Y. Kim, W.-I. Jeong, T.-M. Kim, J.-J. Kim *J. Mater. Chem.* **22** 9077 (2012); T.-M. Kim, H.J. Kim, H.-S. Shim, M.-S. Choi, J.W. Kim, J.-J. Kim *J. Mater. Chem. A* DOI: 10.1039/C4TA00332B (2014)
- [8] J.A. Christians, R. Fung, P.V. Kamat *J. Am. Chem. Soc.* **136** 758 (2014)
- [9] V.V. Travkin, G.L. Pakhomov, E.E. Terukova *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **589** 154 (2014)
- [10] Z. Hotra, L. Voznyak, N. Kostiv, D. Volunyyuk, G. Pakhomov, G. Łuka, B. Witkowski, Ł. Wachnicki *IEEE Proc. TCSET'2012* 528 (2012)

ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ СВИНЦА И ОЛОВА

С.А. Немов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

В работе представлен обзор экспериментальных данных по электрофизическим свойствам $PbTe$ и твердых растворов $PbTe-SnTe$, легированных примесями III группы периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева (таллием и индием), и приведены модельные представления.

Установлено, что примеси Tl и In создают двухэлектронные центры в халькогенидах свинца и олова [1, 2]. В $PbTe$ примесные состояния располагаются на фоне разрешенного спектра. Индий создает уровни на фоне зоны проводимости, а таллий — валентной зоны. При расположении уровня Ферми в пределах узких полос примесных состояний наблюдается его ярко выраженная стабилизация (пиннинг уровня Ферми), что приводит к чрезвычайно высокой пространственной однородности электрических свойств кристаллов, превосходящей по однородности самые совершенные монокристаллы.

Экспериментально наблюдается существенное различие в свойствах кристаллов, легированных индием и таллием. Особенно ярко оно проявляется в $PbTe$. Примесные состояния таллия сильно взаимодействуют с зонными (блоховскими) состояниями в кристаллах с уровнем Ферми, расположенным в пределах полосы Tl. В таких кристаллах наблюдается значительное уменьшение подвижности и повышение сечения рассеяния дырок при низких температурах (8–10 раз при 77 K и в 30–50 раз при 4,2 K). Обнаруженный эффект авторы [3] объяснили резонансным рассеянием носителей тока в полосу квазилокальных примесных состояний таллия.

Следует отметить, что основные особенности экспериментальных данных по электрическим свойствам халькогенидов свинца и твердых растворов на их основе были объяснены В.И. Кайдановым в рамках представлений о квазилокальных примесных состояниях индия [1]. Несмотря на свой несколько упрощенный характер эта модель была конструктивной и стимулировала разнообразные физические исследования халькогенидов свинца и олова, легированных примесями III группы.

Необычным является также тот факт, теллурид свинца, легированный таллием, приобретает качественно новое свойство. При низких температурах вблизи $T \sim 1,5$ K наблюдается переход в сверхпроводящее состояние. Подобный переход не наблюдался ранее в $PbTe$ даже при больших концентрациях дырок вплоть до сверхнизких температур. Параметры сверхпроводящего перехода в кристаллах с таллием (критическая температура T_c и второе магнитное поле H_{c2}) зависят от степени заполнения примесных состояний электронами, причем наблюдается положительная корреляция: усиление резонансного рассеяния дырок сопровождается увеличением параметров сверхпроводящего перехода при изменении степени заполнения примесной полосы Tl [4]. Полученные результаты свидетельствуют об определяющей роли резонансных состояний таллия в возникновении сверхпроводимости в $PbTe$. Наличие немонотонности (минимума) на зависимости критической температуры от степени заполнения электронами примесных состояний Tl свидетельствует, по-видимому, о сложном строении примесной полосы. Отметим, что микроскопическая теория сверхпроводимости, учитывающая примесные ре-

зонансные состояния и адекватная имеющейся совокупности экспериментальных данных, в настоящее время отсутствует.

В отличие от таллия примесь индия практически не взаимодействует с зонными состояниями. При гелиевых температурах наблюдается лишь незначительное снижение подвижности электронов (так называемое геометрическое рассеяние на атомах In). Более того, примесные состояния отделены от зонных состояний энергетическим барьером с энергией порядка 0,01 эВ. В связи с этим концентрация неравновесных электронов (созданных ИК - подсветкой или сильным магнитным полем) медленно релаксирует к равновесному состоянию с характерным временем $\tau \sim$ нескольких часов [1].

В кристаллах твердых растворов PbTe–SnTe, легированных In, по мере увеличения содержания олова (x) примесные состояния In смещаются к дну зоны проводимости, переходят в запрещенную зону и при $x > 0,28$ входят в валентную зону. При $x \leq 0,2$ явление долговременной релаксации неравновесных носителей тока сохраняется.

В SnTe и твердых растворах с высоким содержанием Sn ($x \geq 0,5$) примесь In ведет себя подобно Tl в PbTe. Также наблюдается резонансное рассеяние дырок и переход в сверхпроводящее состояние в области гелиевых температур. Также наблюдается положительная корреляция между интенсивностью резонансного рассеяния и величинами параметров сверхпроводящего перехода. Причем максимуму резонансного рассеяния соответствуют максимальные значения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Детальное исследование низкотемпературных электрических свойств кристаллов в зависимости от содержания олова в твердых растворах и от концентрации примеси индия обнаружило ряд интересных особенностей. В частности, в зависимости от состава наблюдается переход из металлического или сверхпроводящего состояния в диэлектрическое с экспоненциальной зависимостью сопротивления от температуры. Отметим, что этот эффект наблюдается при весьма высоких содержаниях примеси In (вплоть до 5–10 ат.%). Примесные состояния при этом расположены на фоне валентной зоны, а уровень Ферми фиксирован пиком плотности примесных состояний. Интересно, что переход сверхпроводник-изолятор подтверждают исследования образцов в условиях гидростатического сжатия. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, на наш взгляд, о сложной структуре полосы примесных состояний индия, расположенной на фоне разрешенного спектра валентной твердых растворов PbTe–SnTe.

Имеющиеся экспериментальные данные обсуждаются с общих позиций в рамках представлений об U -примесных центрах в халькогенидах свинца и олова.

Литература

- [1] В.И.Кайданов, Ю.И.Равич *УФН* **145** 51 (1985)
- [2] С.А.Немов, Ю.И.Равич *УФН* **168** 817 (1998)
- [3] В.И.Кайданов, С.А.Немов *ФТП* **15** 542 (1981)
- [4] В.И.Кайданов, С.А.Немов, Р.В.Парфеньев, Д.В.Шамшур *Письма в ЖЭТФ* **35** 517 (1982)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ И СОДЕРЖАНИЯ КЛАСТЕРОВ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ В ПЛЕНКАХ SiO_x МЕТОДОМ УЛЬТРАМЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.А. Терехов¹, Е.В. Паринова¹, А.С. Садчиков¹, А.В. Анисимов¹, Ю.К. Ундалов²,
И.Н. Трапезникова², Е.И. Теруков²

¹ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный университет", Воронеж

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

тел: (473) 2208-363, факс: (473) 2208-363, эл. почта: ftt@phys.vsu.ru,
parinova@phys.vsu.ru

В последнее время заметно вырос интерес к технологии получения и исследованию аморфных нанокластеров кремния. Это связано с тем, что получение аморфных нанокластеров кремния, в отличие от нанокристаллов, не требует высоких температур или высокотемпературного отжига, что является важным для современной кремниевой микроэлектронной технологии. В связи с этим большой интерес представляет исследование электронной структуры и фазового состава, а также оптических свойств аморфных нанокластеров кремния.

В данной работе представлены результаты исследований электронного строения и фазового состава аморфных пленок $\text{SiO}_x:\text{Si}$, полученных с применением dc-плазмы. В качестве метода исследования использовалась ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС), которая позволяет получить информацию о локальной парциальной плотности занятых электронных состояний в валентной зоне с достаточно высоким энергетическим разрешением, следовательно, является эффективным методом неразрушающего послойного анализа электронной структуры и фазового химического состава поверхностных слоёв твердого тела в диапазоне толщин от единиц до сотен нм [1].

Для проведения анализа состава полученных пленок в качестве спектров эталонных образцов использовались $\text{Si } L_{2,3}$ спектры аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H), низкокоординированного кремния $\text{Si}(1c)$ (эта фаза с координационным числом 2.5~3 наблюдалась в пленках аморфного кремния [2]) и оксидов кремния различной стехиометрии (SiO_2 , $\text{SiO}_{1.3}$, $\text{SiO}_{0.83}$, $\text{SiO}_{0.47}$ [3]). Эти спектры показывают, что образование связей Si–O и рост их количества приводит к перераспределению s-электронов кремния от дна валентной зоны к потолку с образованием гибридизованных орбиталей $\text{Si } 3s\text{--}O 2p$. Чем больше атомов кислорода окружают атом кремния, тем больше это перераспределение. Имея соответствующий набор эталонов, мы можем по специальной программе [4] расшифровать состав аморфной пленки.

Исследуемые нами образцы были получены в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе. Это аморфные пленки $\text{SiO}_x:\text{Si}$, полученные с применением dc-плазмы с вертикальным расположением электродов. Подложкой служили пластины монокристаллического кремния марки КДБ-10 и кварц. В рабочий объем вводилась смесь (20% SiH_4 + 80% Ar) + O_2 . Модулирование dc-разряда осуществлялось за счет включения и выключения магнитного поля (а значит и dc-разряда) с разными сочетаниями значений t_{on} и t_{off} . Управляя dc-плазмой, можно контролировать размеры и концентрацию нанокластеров кремния, ncl-Si, в аморфной матрице аморфного субоксида кремния, a- SiO_x . Предложенный способ позволяет изменять состав матрицы, размер и концентрацию аморфных нанокластеров кремния только за счет изменения концентрации кислорода в рабочем объеме магнетрона, т.е. без дополнительного высокотемпературного отжига.

Ниже представлена подборка (рис. 1а, шкала энергий относительно Si 2p-уровня) из трех исследованных спектров образцов, существенно отличающихся по составу содержанием фазы аморфного кремния a-Si:H. Для образца под номером 1007 содержание аморфного кремния составляет 14%, для образца 1093 — 50%, для образца под номером 987 — 76%, а степень окисления кремния SiO_x в них соответственно: x=1,67 (№ 1007), 2 (№ 1093), 1,3 (987). Данные спектры зарегистрированы при ускоряющем напряжении 3 кВ, что соответствует глубине анализа метода УМРЭС ~ 60 нм.

Представленные на рис. 1а результаты демонстрируют, насколько сильно может перестраиваться электронный спектр валентных электронов и фазовый состав пленок от режимов формирования.

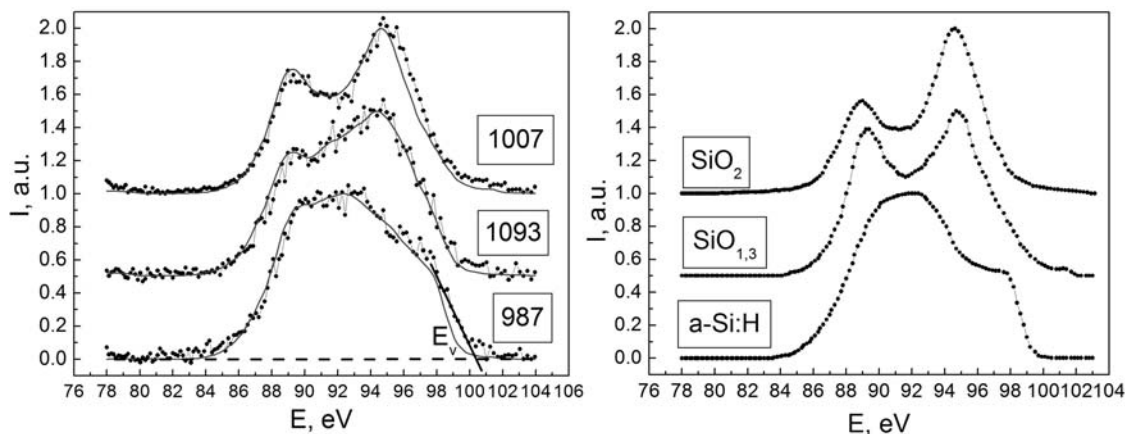


Рис. 1 (а) УМРЭС спектры образцов на глубине исследования 60 нм (точки — экспериментальный спектр, сплошная линия — модельный спектр), (б) УМРЭС спектры эталонных образцов SiO₂, SiO_{1,3}, a-Si:H.

Используя Si L_{2,3} спектры в различных предполагаемых эталонных фазах, как например на рис. 1б, с помощью специального программного обеспечения [4] был определен фазовый состав пленок. Установлено, что, модулируя dc-разряд, можно получить пленки с различным содержанием фазы аморфного кремния и различной степенью окисления кремния в субоксиде (x = 0.81–2).

В дальнейшем представляет интерес исследование взаимосвязи содержания аморфного кремния в пленках с изменениями характера спектров фотолюминесценции. Были получены спектры фотолюминесценции для экспериментальных образцов. Пленки проявляют довольно интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре. Наблюдение ФЛ в видимой области спектра можно объяснить образованием нанокластеров аморфного кремния в матрице аморфного субоксида кремния. Данный вопрос требует более детального рассмотрения в дальнейших экспериментах.

Литература

- [1] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичёв *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия* (Ленинград: Изд-во ЛГУ) С. 132 (1971)
- [2] А.И. Машин, А.Ф. Хохлов, Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, Н.И. Машин, *ФТП* **35** 995 (2001)
- [3] G. Wiech, H.-O. Feldhutter, and A. Simunek *Phys. Rev. B.* **47** 6981 (1993)
- [4] V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, E.Yu. Manukovskii, A.V. Shchukarev, E.P. Domashevskaya *J. Electron Spectr. and Rel. Phen.* **114-116** 895 (2001)

ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКОЙ РАБОТЫ

Ф.А. Шумилов¹, А.Х. Ибатуллина¹, А.П. Возняковский¹

¹ФГУП НИИСК им. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург

тел: 8-931-3624318, эл. почта: Itachi16@mail.ru

В последнее время все больше внимания уделяют перспективе применения детонационных наноалмазов (ДНА) [1–3] в медицине, биологии и микроэлектронике. Особенности структуры кристаллов ДНА, являющиеся следствием технологии синтеза, в сочетании с высокой дисперсностью частиц и наличием функциональных групп на их поверхности - три основных параметра, на которых базируются практически все попытки внедрения ДНА в практику. Однако имеются факторы неопределенности, которые мешают их широкому практическому внедрению: (1) самопроизвольная агрегация частиц; (2) различные коллоидно-химические характеристики, являющиеся следствием различия технологии детонационного синтеза различных производителей; (3) неопределенность какая собственно дисперсность нужна, т.е. нужна ли предельно высокая дисперсность (4–10 нм). Без ответа на эти вызовы сложно говорить о широком внедрении ДНА в практику.

Основой для ответа является детонационный синтез, который может быть представлен как множественный процесс окислительно-восстановительных реакций. Характерной особенностью детонационного синтеза является его проведение при отрицательном кислородном балансе реакционной среды. В этих условиях продукт синтеза представляет собой механически неразделяемую смесь промежуточных продуктов, формирующихся в процессе взаимодействия свободных атомов, радикалов в их быстрых реакциях с исходными реагентами и между собой. Теория множественных процессов предсказывает, что процессы окисления, лежащие в основе детонационного синтеза, могут эффективно регулироваться введением в реакционную среду соответствующих соединений и элементов [4]. Принципиально, этот прием дает возможность повлиять как на состав и структуру продуктов детонационного синтеза, так и на поверхностные свойства ДНА.

Относительно структуры ДНА, на данный момент, особое место в исследовании наноалмазов занимают работы по изучению азотно-вакансионных дефектов, так называемых NV-дефектов (центров), за счет которых реализуется возможность регистрации оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) при комнатной температуре. Чувствительность ОДМР на отдельном наноалмазе с NV-центре позволяет измерять магнитные поля от одиночного спина, что открывает возможности изучения слабых магнитных полей, например в живых клетках.

В настоящей работе мы исследовали в какой мере особенности детонационного синтеза могут повлиять как на поверхностные характеристики ДНА, так и на особенности их кристаллической структуры (дефекты).

Детонационный синтез осуществляли подрывом смеси тротила и гексогена (заряда) в соотношении 50/50 (ТГ 50/50), проведенным в специальных условиях (ФГУП СКТБ «Технолог»).

Нами проведена работа по определению параметров, влияющих на устойчивость суспензий ДНА в средах различной полярности и по анализу химической активности поверхности ДНА. В частности, для количественного определения концентрации (моль/г ДНА) групп лабильным протоном использовали разработанный нами вариант метода Чугаева–Церевитинова. Полидисперсность частиц ДНА по размерам определяли методом динамического светорассеяния. Удельная поверхность частиц определялась методом тепловой десорбции азота. Долю частиц

находящуюся в области наноразмеров определяли из совместного рассмотрения среднечисленного и среднемассового распределений частиц ДНА в их водной суспензии. Оценка дефектности структуры ДНА проводилась с помощью конфокальной микроскопии.

Данные исследования показали, что особенности детонационного синтеза существенно влияют на контролируемые параметры ДНА. В частности, в спектрах полученных конфокальной микроскопии, ярко выражалась линия (680нм) соответствующая люминесценции NV-центров. Численный расчет же позволил оценить величины люминесценции NV-центров относительно ДНА полученных без примесей. Так происходило как увеличение (до 75%), так и уменьшение интенсивностей. Что говорит о различном количестве NV-центров в ДНА, полученных при различных условиях. Таким образом, впервые показано, что изменяя условия детонационного синтеза мы можем получать заранее заданные параметры, включая дефектность кристаллов алмаза.

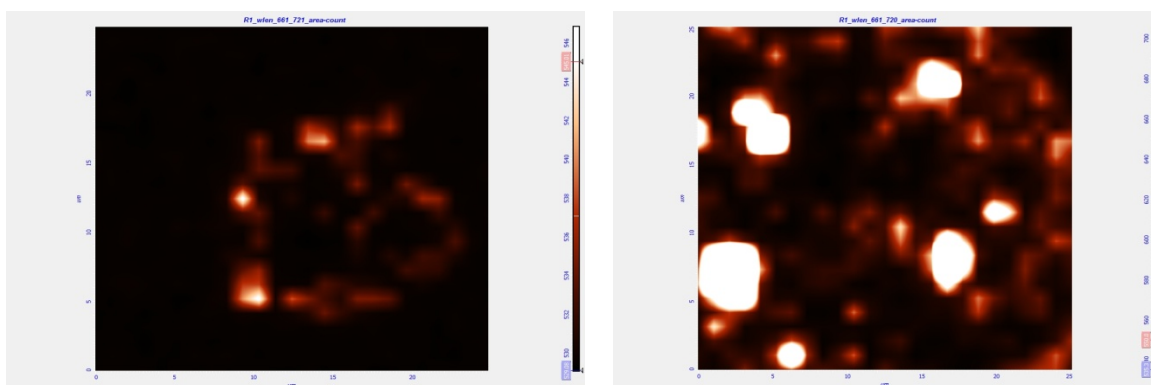


Рис. 1 и 2. Разница в количестве NV-дефектов для ДНА, полученных при разных условиях синтеза.

Даже при первом приближении становится очевидно, что учет условий подрыва, является одним из основополагающих факторов, для получения ДНА с необходимыми заданными характеристиками, что в свою очередь позволит внедрить их в практику.

Литература

- [1] Shugalei I. V. , Voznyakovskii A. P. , Garabadzhiu A. V. , Tselinskii I. V. , Sudarikov A. M. , M. A. Ilyushin *Journal of General Chemistry* 2013, -V. 83 -№ 5, - P. 51–883
- [2] И.В.Шугалей, А.М.Судариков, А.П. Возняковский, И.В.Целинский, А.В.Габарджиу, М.А. Илюшин *Химия поверхности детонационных наноалмазов как основа создания продукции биомедицинского назначения* (СПб:ЛГУ имени А.С.Пушкина) 152 с. (2012)
- [3] Бондарь В.С. Пузырь А.П. *ФТТ* 2004. №4. С. 698–701
- [4] В.В. Азатян *Успехи химии*. 1999. Т.68 №12. С. 1122–1141
- [5] А.Р. Voznyakovskii, F.A. Shumilov, A. Kh. Ibatullina, I.V. Shugalei *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, V. 82 N.13. p. 2253–2255

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ВЫХОД ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В НАНОКРИСТАЛЛАХ ТРОЙНЫХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА CaGa_2S_4

А. М. Пашаев^{1,2}, Б. Г. Тагиев^{1,2}, О. Б. Тагиев^{1,3}, Р. А. Ибрагимов, Р. А. Абдулхейов

¹Институт Физики НАН Азербайджана.

²Национальная Академия Авиации.

³Бакинский филиал МГУ им. М. В. Ломоносова.

Активированные редкоземельными элементами (РЗЭ) (Eu, Ce и др.) соединений типа CaGa_2S_4 являются эффективными люминесцентными материалами. На их основе созданы люминесцентные лампы и в комбинации с очень яркими светодиодами источника белого, желтого, зеленого и красного излучений. Показано, что соединения типа $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ сохраняют эффективную люминесценцию, в особенности при изменении мощности импульсной накачки до $5 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$, которая соответствует мощности накачки $500 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$ в непрерывном режиме.

Представлены результаты исследований фотолюминесценции (ФЛ) нанокристаллов (10–100 нм) соединения $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ при температурах 77 и 300 К. Длина возбуждающего света изменялась в интервале 200–690 нм.

Показано что с уменьшением длины возбуждающего света интенсивность ФЛ увеличивается.

Соединение CaGa_2S_4 синтезировано твердотельной химической реакцией между CaS и Ga_2S_3 при температуре около 1150°C . Для этого использованы два способа синтеза CaGa_2S_4 :

1) В откачанной до 10^{-4} мм рт. ст. кварцовой ампуле находились соединения CaS и Ga_2S_3 , температура смеси поднималась до 1000°C и реакция продолжалась в течение 5 часов;

2) В графитизированном кварцевом тигле под слоем активированного угля находились CaS и Ga_2S_3 . Температура тигля поднималась до 1000°C и твердотельная реакция между CaS и Ga_2S_3 продолжалась в течение 4 часов. Активация синтезированных соединений РЗЭ осуществлялась во время твердотельной реакции. Соединение CaGa_2S_4 активировались европием.

Синтезированные соединения в агатовой ступке были раздроблены, полученные частицы порошка имели размеры 5–10 мкм. Затем эти порошки поместили в шаровую мельницу марки fritsch pulverisette 7.

Наночастицы люминесцентного материала $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{РЗЭ}$ исследованы в атомном силовом микроскопе (АСМ).

Нанокристаллы были получены на поверхности полированного кварцевого стекла методом ручной опрессовки.

Несмотря на то, что поверхность при визуальном просмотре была гладкой опрессованной, нам пришлось несколько раз проводить АСМ-сканирование от больших площадей ($60 \times 60 \text{ мкм}^2$) до малых ($500 \times 500 \text{ нм}^2$) с целью выбора более гладкой на наноуровне поверхности, составленной из наночастиц $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{РЗЭ}$.

Сканирование проводилось при комнатной температуре в условиях *ex situ* при следующих параметрах: скорость сканирования 3 мкм/с, рабочая площадь сканирования $527 \times 527 \text{ нм}^2$, шаг сканирования 4 нм, разрешение 128 точек, усиление обратной связи 3, рабочая точка 0,6.

Спектры возбуждения и излучения нанокристаллов (размеры $10 \div 100$ нм) исследованы на спектрофлуориметре «Флюорат-02 Панорама». Этот спектрофлуориметр позволяет возбуждать фотополилюминисценцию (ФЛ) различными длинами волны в области $200 \div 690$ нм. Проведенные измерения спектры ФЛ образцов наноразмерных порошков при различных длинах волны возбуждающего света дает ценную информацию об энергетическом выходе ФЛ и о форме спектра люминесценции.

В спектре возбуждения возникают максимумы при 420, 440, 460 и 485 нм. Спектры возбуждения охватывают область длины волны $360\text{--}520$ нм. При 490 нм интенсивность возбуждения резко падает.

Спектры ФЛ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ при различных длин возбуждающего света показывает, что форма спектра ФЛ не зависит от длины возбуждающего света.

Максимумы ФЛ с уменьшением длины волны возбуждающего света возрастают. Следует отметить, что на независимость формы спектров ФЛ от различных длин возбуждающего света впервые более 90 лет тому назад обратил особое внимание С. И. Вавилов. Он для характеристики люминесценции ввел понятия энергетического и квантового выходов.

С. И. Вавилов показал, что энергетический выход ФЛ в стоксовой области растет пропорционального длине волны возбуждающего света ($\lambda_{\text{в}}$), а в антистоксовой быстро уменьшается до нуля при дальнейшем увеличении $\lambda_{\text{в}}$.

Установлено, что в соответствии с законом С. И. Вавилова форма спектра люминесценции и квантовый выход люминесценции не зависят от длины волны возбуждающего света. Это происходит потому, что люминесцентное излучение возникает всегда с нижнего возбужденного уровня, независимо от того на какой уровень был активатор возбужден светом, длина волны которого изменяется в интервале $300\text{--}480$ нм.

На основе экспериментальных данных определен энергетический выход $V_{\text{Э}}$ ФЛ в нанокристаллах $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$.

Показано, что в области $300\text{--}480$ нм между $V_{\text{Э}}$ и $\lambda_{\text{в}}$ существует линейная зависимость. Следовательно, как отметил С. И. Вавилов, зависимость между $V_{\text{Э}}$ и $\lambda_{\text{в}}$, приводит к простому эмпирическому закону $V_{\text{Э}}=k\lambda_{\text{в}}$, где k – величина постоянная, $\lambda_{\text{в}}$ – длина волны возбуждающего света. Постоянная « k » есть квантовый выход ФЛ: $V_{\text{к}}=k$. Экстраполяция зависимости $V_{\text{Э}}=f(\lambda_{\text{в}})$ охватывает область для $V_{\text{Э}}$ от 0 до 1. Как было отмечено выше, экспериментальные результаты для $V_{\text{Э}}$ находятся между 320 и 480 нм. При этом спектр возбуждения проявляет резкий спад, соответствующий длине возбуждающего света более 480 нм. Экстраполяция прямой $V_{\text{Э}}=f(\lambda_{\text{в}})$ в сторону увеличения $\lambda_{\text{в}}$ пересекает ось $V_{\text{Э}}$ в точке с координатами (1 и 500 нм). Это подтверждает идею С. И. Вавилова о том, что энергетический выход $V_{\text{Э}}$ ФЛ не может быть больше единицы: $V_{\text{Э}} \leq 1$.

В интервале температур $10\text{--}350$ К из измерения полуширины спектра ФЛ в титогаллатах Eu , Ca , Ba найдено, что параметр S Хуана Райса изменяется от 5 до 10 [1–5]. Это показывает, что в указанных материалах имеют место сильные электронные и фононные взаимодействия и спектральная зависимость ФЛ описывается распределением Гаусса.

$$I(h\nu) = \frac{1}{\sigma(2\pi)} \exp\left[-\frac{(h\nu - h\nu_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3),$$

где $h\nu$ — энергия возбуждающего излучения; $h\nu_0$ — энергия фотона, соответствующего максимуму в спектре ФЛ; σ^2 связан с квадратом полуширины $\Gamma(T)$ следующим соотношением:

$$\Gamma(T) = \sigma^2 8 \ln 2 \quad (4)$$

Согласно распределению Гаусса, экспериментальные данные, представленные для спектра ФЛ образцов нанокристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ в координатах $y=f(h\nu)$ имеют вид прямой, где $y = \pm \left[\ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) \right]^{1/2}$. Описание спектра ФЛ распределени-

ем Гаусса позволяет с хорошей точностью определить энергетическое положение максимума интенсивности и полувысоту спектра ФЛ.

Спектры ФЛ, спектры возбуждения ФЛ исследованы при температурах 77 и 300 К наноразмерных кристаллов $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF BGM-2 BRFTF-1-2012/2013- 07/02/1).

ФРАГМЕНТАРНАЯ МОДЕЛЬ — ОСНОВНОЙ МЕТОД АНАЛИЗА СРЕДНЕГО ПОРЯДКА В ДИФРАКЦИОННО-АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛАХ

К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко

Воронежский государственный университет, Воронеж

тел: (473) 220-8805, факс: (473) 220-8363, эл. почта: xenale@mail.ru

Атомную структуру веществ исследуют с помощью дифракции рентгеновских лучей, электронов или нейтронов. Полная дифракционная картина (по всей сфере отражения), полученная от монокристалла, позволяет с высокой точностью определить координаты всех атомов в элементарной ячейке для любой самой сложной кристаллической структуры. Развитие теории и техники структурного анализа делает возможным в настоящее время определять атомную структуру кристаллов по порошковым рентгенограммам (метод Ритвельда). Несмотря на то, что диффузные дифракционные максимумы, которые получаются от аморфных веществ, несут полную информацию об атомном строении изотропных аморфных материалов, преобразовать ее в конкретную атомную структуру исследователи пока не в состоянии. Структуру аморфных веществ изучают с помощью моделей, значение которых в исследовании стекол трудно переоценить. С развитием нанотехнологий количество веществ, полученных в стеклообразном состоянии, быстро растет. Кроме силикатных, боратных, халькогенидных, полупроводниковых стекол сложного состава все большую роль в промышленности приобретают металлические стекла. Столь разнообразные материалы требуют разных методов моделирования, которые постоянно усложняются. Критерием истинности той или иной модели служит эксперимент. С экспериментом сравнивают те структурные характеристики, которые можно рассчитать на основе предложенной модели. Это может быть или расчетная кривая интенсивности, или извлекаемые из экспериментальной кривой корреляционные функции или функции радиального распределения атомов (ФРРА). Две последние отражают распределение межатомных расстояний в исследуемом аморфном веществе.

Практически все существующие способы моделирования, так или иначе, представляют собой случайное расположение атомов или структурных единиц. Случайные плотные упаковки (СПУ) созданы для атомов металла, сетки Захариазена для структурных единиц типа кремниево-кислородных тетраэдров и, наконец, метод Монте-Карло. В методе Монте-Карло при анализе атомной структуры двухкомпонентных аморфных материалов, на первом этапе формируют структурные единицы в соответствии с параметрами экспериментальной ФРРА и химическими свойствами элементов. Совпадения расчетной ФРРА с экспериментальной добиваются перемещениями атомов. Расчетная ФРРА представляет собой функцию распределения межатомных расстояний. Трудоемкость метода ограничивает число атомов, участвующих в формировании модели (обычно не более 200). Наиболее точным и перспективным является метод Финбака–Уоррена [1] или метод функций пар атомов. Модельную ФРРА рассчитывают по формуле:

$$\sum_{f.c.} \sum_i \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}, \text{ где } P_{ij} = \int_0^{S_{\max}} \frac{f_i f_j}{f_{e0}^2} \sin(Sr_{ij}) \sin(Sr) \exp(-\alpha^2 S^2) dS.$$

Здесь N_{ij} координационные числа каждого i -того атома или число j -тых атомов, лежащих на сфере радиусом r_{ij} , центром которой является i -тый атом. Суммирование ведется по числу атомов в формульном составе. Для построения модельной функции радиального распределения атомов необходимо знать координационные числа каждого атома в построенной модели на координационной сфере любого

радиуса, в пределах области упорядочения. Однако все попытки найти точное значение координационных чисел всех атомов в моделях, основанных на случайном распределении структурных единиц, оказывается чрезвычайно сложным, если не невозможным, так как при приближении атомов к периферии их координационные сферы становятся дефектными. Ни один из перечисленных выше методов не дает возможности анализировать экспериментальную ФРРА в области среднего порядка, который достаточно четко виден в кварцевом стекле.

Фрагментарная модель, предложенная авторами для анализа атомной структуры дифракционно-аморфных наноматериалов, позволяет абсолютно точно находить число и тип атомов, окружающих заданный, на любом расстоянии r , используя кристаллографическую симметрию, если исследуемый материал является нанодисперсным дифракционно-аморфным «поликристаллом». Ранее [2] авторами, исходя из формулы Дебая, было доказано равенство экспериментальной и модельной ФРРА, если последняя рассчитана методом функций пар атомов по формуле, практически идентичной формуле Финбака-Уоррена:

$$4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \sum_{i=1}^{f.c.} K_i^2 \int_{0_n}^{S_{max}} Si(S) \sin(Sr) dS = \frac{2r}{\pi} \sum_{ij} \sum_l K_i K_j \frac{2N_{ij}^l}{r_{ij}^l} \int_0^{S_{max}} \sin(Sr_{ij}) \sin(Sr) dS. \quad (1)$$

Левая часть этого выражения представляет собой экспериментальную ФРРА, правая — модельную. В формуле для расчета модельной ФРРА $2N_{ij}^l$ не координационные числа отдельных атомов, а количество равных по величине и типу межатомных расстояний, как от атома i к атому j , так и наоборот, приходящихся на единицу состава. Расчет межатомных расстояний в пределах 2–3 элементарных ячеек (нанодисперсный дифракционно-аморфный «поликристалл») проводится по всем направлениям, для чего выбранную за начало координат ячейку окружают со всех сторон слоем из 2–3 элементарных ячеек. Замена координационных чисел количеством межатомных расстояний, приходящихся на одну формульную единицу, удобно тем, что в случае сложных и низкосимметричных структур выделить координационные сферы высших порядков практически невозможно.

Модельные ФРРА, построенные для многих кристаллических веществ, показали, что первые две-три координационные сферы характеризуют геометрию координационных полиэдров, а средний порядок определяется их упаковкой в пространстве. Это позволило найти в кварцевом стекле фрагменты структур β -кварца и β -тридимита. Каждое кристаллическое вещество имеет свою неповторимую модельную ФРРА, вид которой зависит от верхнего предела интегрирования по S . Это позволяет проводить своеобразный «фазовый» анализ многих наноматериалов и даже стекол [3, 4].

Из равенства (1) следует, что с увеличением размеров нанокристаллитов дифракционная картина должна претерпевать изменения и постепенно переходить в порошковую дифракционную картину (дебаеграмму). Обратное Фурье-преобразованием модельной ФРРА, рассчитанной для алюминия, показало, что порошковая рентгенограмма в этом материале получается уже при размерах «кристаллитов» ~ 3 нм.

Литература

- [1] Б.Е. Уоррен *Кристаллография* **16** 1264 (1971)
- [2] К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко *ЖСХ. Приложение* **50** S100 (2009)
- [3] К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко, М.В. Лесовой *Кристаллография* **52** 354 (2007)
- [4] К.Б. Алейникова, Н.И. Лихач, Е.Н. Зинченко *ФХС* **34** 360 (2008)

СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО TiO_2 , СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

С.А. Козюхин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
тел: (495) 952-2382, факс: (495) 954-1279, эл. почта: sergkoz@igic.ras.ru

Одним из быстроразвивающихся направлений фотовольтаики III поколения являются солнечные элементы на базе цветосенсибилизированных широкозонных полупроводников или сенсибилизированные солнечные элементы (ССЭ); в англоязычной литературе для их обозначения используется аббревиатура DSSC от *dye-sensitized solar cells*. Данные устройства имеют относительно низкую стоимость, простую технологию производства и при этом высокую эффективность преобразования солнечного света. Совокупность этих факторов привлекают к ним пристальное внимание исследователей. С фундаментальной точки зрения, принципиальное отличие ССЭ от кремниевых солнечных элементов состоит в том, что в них разделение фотогенерированных зарядов происходит на границе сенсибилизированного полупроводника, перенос же электрона происходит в толще полупроводника, в то время как при применении кремниевой технологии разделение и перенос зарядов происходит внутри одного и того же материала. То обстоятельство, что разделение зарядов и перенос электрона происходят в разных частях полупроводника, существенно расширяет возможности направленного улучшения материалов с целью повышения эффективности всего солнечного элемента в целом.

Принцип действия ССЭ основан на том, что в результате поглощения кванта света сенсибилизатор (S_i) переходит в возбужденное электронное состояние (S^*), при этом он может инжектировать электрон в зону проводимости полупроводника. После передачи электрона полупроводнику сенсибилизатор переходит в окисленное состояние и может быть восстановлен в результате захвата электрона от донора электронов, в качестве которого выступает редокс-пара (медиатор). Электроны из зоны проводимости полупроводника собираются на электроде (как правило, это стеклянная подложка с проводящим покрытием из In_2O_3 , допированного SnO_2 (ИТО)), далее проходят через внешнюю цепь и поступают на противоположный электрод, где принимают участие в обратной реакции восстановления окисленного компонента медиатора. Максимальное достигаемое напряжение холостого тока (U_{xx}) определяется разницей между положением квазиуровня Ферми полупроводника при освещении и окислительно-восстановительным потенциалом редокс-пары. Величина фототока короткого замыкания ($I_{кз}$) зависит от спектральных, окислительно-восстановительных свойств сенсибилизатора и медиатора, эффективности инжекции заряда и структурных особенностей полупроводникового электрода, определяющих эффективность сбора электронов и их перевода во внешнюю цепь, а также от эффективности катодного электрокатализатора (фотокатада). Теоретическое значение КПД устройства составляет 33.3%.

В работе анализируются современные тенденции как в получении ССЭ с максимальными значениями КПД, так и в исследованиях отдельных функциональных частей ССЭ, каковыми являются фотоанод на основе нанокристаллического оксида титана (*nc-TiO₂*); сенсибилизаторы на основе либо координационных соедине-

ний рутения, либо безметалльных соединений с тиофеновыми фрагментами, а также жидкие или полимерные медиаторные системы. При анализе процессов в *nc-TiO₂* особое внимание уделено транспорту электронов в слое *TiO₂*, поскольку он существенно влияет на рекомбинацию носителей, эффективность сбора электронов и внутреннее сопротивление полупроводника. Рассматриваются различные подходы к методам управления механизмом транспорта электронов в полупроводнике.

Поскольку жидкие медиаторные системы (электролиты) являются наиболее «слабым звеном» во всей конструкции данного типа солнечных преобразователей и в значительной степени ограничивают область практического применения ССЭ, то особый интерес представляют исследования последнего времени, направленные на замену жидких электролитов и внедрению в ССЭ органических твердотельных электролитов типа *spiro-MeOTAD* - материалов, в которых осуществляется дырочный транспорт носителей (НТМ от англ. *hole transport material*).

Основные тенденции в дизайне сенсibilизаторов (красителей) состоят в настоящее время в использовании не только металлорганических соединений, в частности рутения, но и органических донорно-π-акцепторных (D-π-A) красителей, содержащих донор (D) и акцептор электронов (A), и соединяющий эти два фрагмента π-мостик.

В данной работе также представлены экспериментальные результаты, полученные совместно учеными ИОНХ РАН, ИФХЭХ РАН и МГУ. Данные получены при исследовании ССЭ, изготовленных на основе *nc-TiO₂*, синтезированного методом гидротермальной обработки водорастворимых комплексов титана с различными карбоновыми кислотами. В качестве сенсibilизатора использовались оригинальные циклометаллированные комплексы рутения, в которых помимо связей *Ru-N* присутствует связь *Ru-C* ароматического кольца. Медиаторная система была изготовлена на основе жидкого электролита, содержащего редокс-пару Γ/Γ_3^- . При освещении AM1.5 плотность тока короткого замыкания такого ССЭ составляет 11,6 мАсм⁻², напряжение разомкнутой цепи 0.49 В, а КПД с учетом степени заполнения (филфактора) (45%) достигает 7.1%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-12415).

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ЭНЕРГИИ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В.В. Соболев¹

¹Удмуртский государственный университет, 426034 Ижевск, Россия

эл. почта: sobolev@uni.udm.ru

Исследованиям электронной структуры и оптических свойств неметаллов посвящена громадная литература [1–6]. Однако известна лишь часть фундаментальных их параметров и особенностей по всему объему зоны Бриллюэна. Даже теоретически неизвестны силы осцилляторов полос переходов. Слабо изучены многие фундаментальные проблемы: 1. разложение интегральной экспериментальной кривой диэлектрической постоянной на элементарные составляющие, 2. природа и параметры метастабильных экситонов в широкой области энергии кристаллов и аморфных сред, 3. модель продольных непрямых переходов, 4. влияние температуры, типа межатомных связей и кластерной структуры на конкуренции экситонов и междузонных полос переходов, и т.д.

В настоящем сообщении дискутируются результаты исследований по некоторым сравнительно слабо изученным особенностям затронутых проблем, полученным в отделе оптической спектроскопии физического института удмуртского университета.

1. Усовершенствованный метод разложения $\varepsilon_2(E)$ с обрезанием боковых хвостов лоренциана.
2. Прямой метод определения интенсивности полос переходов в широкой области энергии.
3. Метод непрямых продольных переходов для зондирования зон проводимости.
4. Метод локализации полос переходов в объеме зоны Бриллюэна.
5. Сложная структура остовных d-зон и полос переходов с их участием.
6. Температурная зависимость и природа электрон-фононных, экситон-фононных полос переходов.
7. Влияние размерного квантового эффекта наночастиц на параметры полос переходов.
8. Природа и типы метастабильных экситонов.
9. Экситоны малого радиуса диэлектриков типа кварца SiO_2 , GeO_2 , GeSe_2 .

Литература

- [1] В.В. Соболев. *Оптические свойства и электронная структура неметаллов*. Том I. Введение в теорию. (М.-Ижевск: ИКИ) 583 с. (2012)
- [2] В.В. Соболев. *Оптические свойства и электронная структура неметаллов*. Том II. Моделирование интегральных спектров элементарными полосами. (М.-Ижевск: ИКИ) 415 с. (2012)
- [3] Соболев В.В., Немошкаленко В.В. *Электронная структура твердых тел в области фундаментального края поглощения*. Том I. Введение в теорию. (К.: Наук. Думка) 566 с. (1992)
- [4] В.В. Соболев, В.Вал. Соболев *Электронная структура твердых тел в области фундаментального края поглощения*. Том II. Кристаллы группы II-VI. (М.-Ижевск: ИКИ) 608 с. (2012)
- [5] V.Val. Sobolev and V.V. Sobolev *Semiconductors and Semimetals* **79** 201 (2004)
- [6] H. Reather. *Excitons of Plasmon and Interband Transitions by Electrons*. (Berlin: Springer-Verlag) 195 p. (1980)

Секция А

Аморфный углерод

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Н.А. Поклонский¹, Н.И. Горбачук¹, В.К. Ксеневич¹, О.Н. Поклонская¹,
А.Н. Чумаков², И.С. Никончук², В.Е. Обухов³

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

тел: (+375) 17 209-5110, факс: (+375) 17 209-5445, эл. почта: poklonski@bsu.by

Известно, что, воздействуя на углеродные пленки лазерным излучением, можно формировать электропроводящие структуры (см., например, [1]). Для развития лазерных технологий создания приборов на базе алмазоподобного углерода (АПУ) необходимо исследование механизмов формирования углеродных фаз с sp^2 -гибридизацией. Цель работы — исследовать методом комбинационного рассеяния света (КРС) изменения фазового состава пленок АПУ, вызванные их лазерной модификацией.

Изучались пленки алмазоподобного углерода, сформированные разложением паров бензола в низкотемпературной плазме. Пленки АПУ толщиной 0.7–1.2 μm осаждались на подложки из механически полированного алюминия. Исходные пленки АПУ имели на постоянном токе удельное электрическое сопротивление $\approx 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Модификация пленок осуществлялась лазерным излучением (ЛИ) с длиной волны 532 nm. Диаметр пучка лазерного излучения на поверхности пленки составлял 0,3 mm. Режим работы лазера — импульсный (длительность импульса — 17 ns, частота повторения — от 2 до 10 Hz). Энергетическая экспозиция за время одиночного лазерного импульса — от 0,4 до 4 J/cm^2 . В результате воздействия ЛИ сопротивление пленок уменьшалось вплоть до единиц $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$.

Спектры КРС регистрировались при возбуждении лазером, работающем в непрерывном режиме на длине волны 532 nm. Энергетическая экспозиция за 36 s регистрации каждого из спектров КРС составила 7,2 $\text{mJ}/\mu\text{m}^2$. Методика регистрации спектров КРС при возбуждении АПУ на длине волны 473 nm описана в [2].

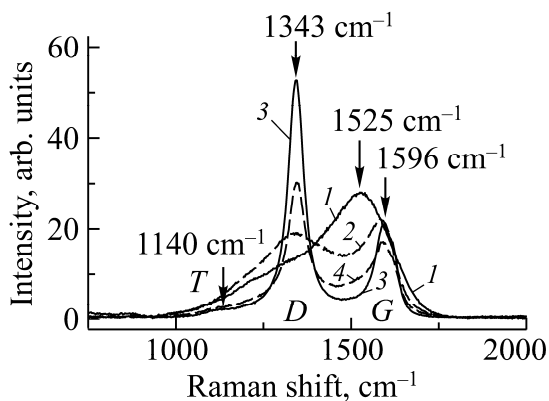


Рис. 1. Спектры КРС исходной (1) и модифицированных ЛИ (2–4) пленок АПУ: 2 — энергетическая экспозиция 0,4 J/cm^2 , 3 — 1 J/cm^2 , 4 — 2,3 J/cm^2

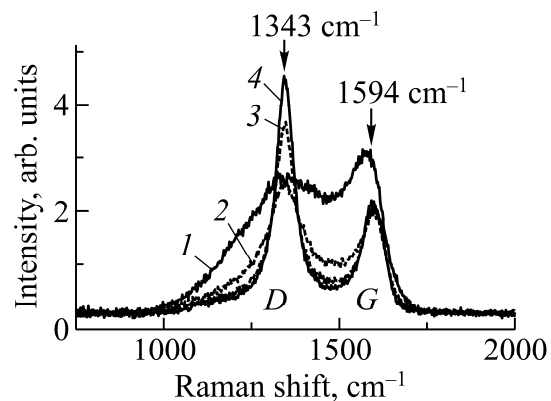


Рис. 2. Спектры КРС пленок АПУ: 1 — спектр на краю модифицированной области, 2 — на расстоянии $x = 10 \mu\text{m}$ от края, 3 — 40 μm , 4 — 100 μm

Спектры КРС исходной и модифицированных лазерным излучением пленок показаны на рис. 1. Спектр исходной пленки представляет собой наложение D и G полос. Максимум полосы G наблюдается при 1525 cm^{-1} . Полоса D в спектре исходной пленки проявляется лишь в виде низкочастотного плеча полосы G. Согласно [3] подобный спектр КРС характерен для пленок аморфного тетраэдриче-

ского углерода с доминированием sp^3 -гибридных связей. После облучения пленок АПУ ширина как D , так и G полосы уменьшается. Например, при увеличении энергетической экспозиции ЛИ от $0,4 \text{ J/cm}^2$ до 1 J/cm^2 ширина полосы G уменьшилась примерно в 2 раза. Максимум полосы G в спектрах КРС модифицированных ЛИ пленок сдвигается в сторону больших энергий. Амплитуда полосы D увеличивается по мере увеличения энергетической экспозиции ЛИ вплоть до 1 J/cm^2 . Дальнейшее увеличение экспозиции приводит к уменьшению амплитуды сигнала КРС из-за эрозии пленки [4]. В интервале $1130\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$ наблюдается особенность спектра, которая может быть интерпретирована [3, 5] как полоса T . Ее возникновение связывают либо с образованием изогнутых графеновых слоев [5], либо с дефектным sp^3 -гибридизованным углеродом [3]. Следуя [3], можно предположить, что в результате воздействия лазерного излучения происходит формирование в алмазоподобных пленках наноразмерных включений sp^2 -гибридизованного углерода. Увеличение энергетической экспозиции ЛИ приводит к увеличению доли sp^2 -гибридизованного углерода и фактически к превращению алмазоподобного углерода в нанокристаллический графит. На периферии модифицированной области воздействие лазерного излучения слабее, что проявляется в характерных изменениях спектра КРС (рис. 2), аналогичных изменениям, вызванным уменьшением (см. рис. 1) энергетической экспозиции ЛИ. На рис. 3 показаны изменения ширины (на полувысоте) полос D и G в спектрах КРС по мере продвижения от края вглубь области модификации АПУ.

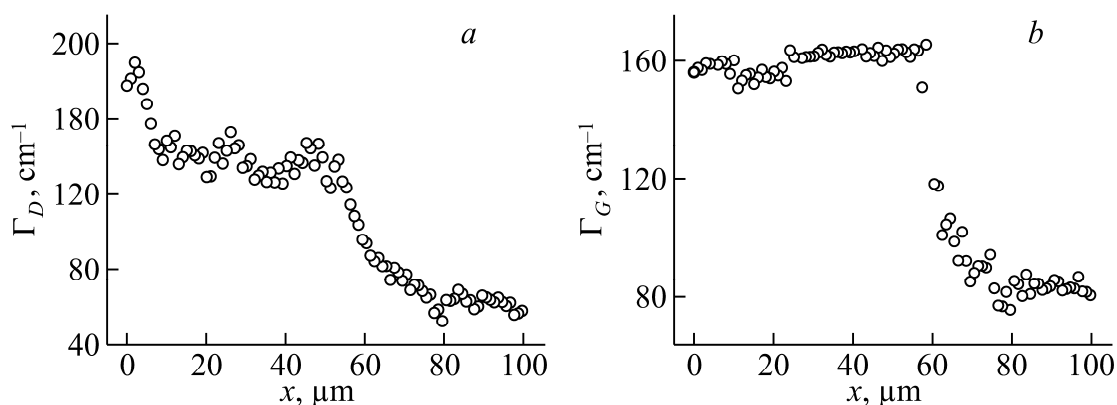


Рис. 3. Зависимость ширины Γ_D полосы D (a) и ширины Γ_G полосы G (b) в спектрах КРС от расстояния до края ($x = 0$) модифицированной полосы. Энергетическая экспозиция модифицирующей пленку импульса ЛИ — $0,6 \text{ J/cm}^2$. Ширина полосы модификации АПУ приблизительно $300 \text{ }\mu\text{m}$

Таким образом, при увеличении энергетической экспозиции ЛИ пленок АПУ наблюдается увеличение доли областей sp^2 -гибридизованного углерода. Неравномерность распределения интенсивности по поперечному сечению лазерного пучка заметна лишь на расстояниях от центра пучка, превышающих 80% его диаметра.

Работа выполнена в рамках программы «Кристаллические и молекулярные структуры» Республики Беларусь.

Литература

- [1] V.I. Konov *Laser Photonics Rev.* **6** 739 (2012)
- [2] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, В.К. Ксенович, О.Н. Поклонская, В.Е. Обухов, Е.П. Шпак *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. трудов VIII Междунар. конф.* (СПб.: Изд-во Политехн. ун-та) С. 89–90 (2012)
- [3] A.C. Ferrari *Diamond Relat. Mater.* **11** 1053 (2002)
- [4] Г.Н. Макаров *УФН.* **183** 673 (2013)
- [5] P.H. Tan, S. Dimovsky, Yu. Gogotsi *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A362** 2289 (2004)

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Г.В. Тихомирова, Т.К. Петросян, Я.Ю. Волкова, Д.А. Аминова, А.В. Жарков

Уральский федеральный университет, Екатеринбург

(343) 261-7441, факс: (343) 261-6885 эл. почта: galina.tikhomirova@urfu.ru

Исследовано сопротивление углеродных материалов: фуллерена C_{60} (мономерной, ромбоэдрической и тетрагональной фаз), одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), графена и графита при давлениях до 35 ГПа. Изучена кинетика релаксации углеродных материалов при изменении давления.

Измерения проводились в камере высокого давления с алмазными наковальнями из синтетических алмазов «карбонадо» [1]. Методика измерений описана в работе [2]. Образцы графена предоставлены ООО «Карбонлайт» и представляют собой чешуйки с числом слоев от 5 до 20.

В процессе обработки давлением и температурой фуллерен испытывает последовательность фазовых превращений. Эти фазы сильно отличаются как по величине сопротивления (от сотен Ом до сотен МОм), так и по его температурной зависимости. Идентифицированы особенности, соответствующие известным из литературы фазовым превращениям фуллерена. Предложена схема последовательности фазовых превращений фуллерена под действием высоких давлений и/или температур.

Для тетрагональной фазы обнаружены аномалии в области 15 и 20–25 ГПа в обоих случаях (как при исследовании проводимости, так и в Рамановских спектрах). Последнюю аномалию мы связываем с переходом в трехмерно полимеризованную фазу. Данная фаза не является, однако, металлической, сопротивление оставалось на уровне сотен Ом.

На барических зависимостях сопротивления для ромбоэдрической фазы C_{60} были обнаружены особенности при давлениях около 15 ГПа и 26 ГПа. Во втором случае падение сопротивления составляло шесть порядков. Особенности на барической зависимости ТЭДС коррелируют с барической зависимостью электросопротивления. Новая фаза высокого давления, скорее всего, связана с 3D полимеризацией при давлении около 15 ГПа через хаотичные ковалентные связи между соседними полимерными слоями [3].

Определено время релаксации сопротивления всех фаз фуллерита после изменения давления: оно составляет более двух часов. Зависимость критических давлений от условий и длительности предварительной обработки фуллерена давлением и температурой, а также размытый характер фазовых переходов связываются с большой длительностью этих переходов.

Исследуемые образцы однослойных углеродных нанотрубок были получены методом химического парофазного осаждения CVD и очищены методом HiPCO (High pressure CO). Диаметр полученных ОУНТ был оценен при помощи просвечивающего электронного микроскопа и составил 0,8–1,2 нм. Анализ структуры ОУНТ до и после обработки давлением проводился с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR+. Обнаружена сильная зависимость сопротивления жгутов ОУНТ от давления. Обнаруженные особенности на барической зависимости сопротивления при 2 и 7 ГПа соответствуют фазовым переходам, связанным с изменениями поперечного сечения нанотрубок. Для образца связок ОУНТ обнаружен гистерезис сопротивления по давлению, который может быть обусловлен существованием метастабильных состояний. Процесс полимеризации ОУНТ при условиях нашего эксперимента не

наблюдался — изменения электронной структуры и сопротивления зафиксировано не было. Давление 35 ГПа не является критическим для исследованного образца ОУНТ. Присутствие в спектре полосы радиальной дыхательной *RBM*-моды после приложения давления свидетельствует о наличии неразрушенного давлением 35 ГПа основного массива нанотрубок

Исследованы электрические свойства (проводимость на постоянном токе, магнетосопротивление, термоэдс и импеданс) графита при давлениях 15–50 ГПа, в области температур 77–450 К. При измерениях на постоянном токе обнаружено две особенности в области 15–20 ГПа (при первом нагружении образца) и около 30 ГПа, которые могут быть связаны с фазовыми переходами в графите при этих давлениях [4–5]. Из результатов исследований термоэдс и импеданса получили, что в графите, в области давлений от ~16 до ~30 ГПа, при этих методах исследования наблюдаются особенности, указывающие на переход в другое состояние, что коррелирует с данными для измерений на постоянном токе.

Барические зависимости сопротивления для графена имеют вид, аналогичный графиту, но величины сопротивления графена почти на порядок выше. Времена релаксации сопротивления графена после смены давления оказались значительно выше, чем для графита. В области фазового перехода (15–20 ГПа) времена релаксации увеличивались и составляли ~10 мин.

Поперечное магнитное поле до 1 Тл изменяло величину, но не меняло характер зависимостей сопротивления от давления. Наблюдалось отрицательное магнетосопротивление: для графита при давлениях до 30 ГПа и для графена до 23 ГПа. При давлениях выше указанных магнитное поле не влияет на сопротивление образцов. В области 15–20 ГПа изменение сопротивления под влиянием магнитного поля наиболее выражено (составляет 3–5 %).

Зависимости термоэдс графена и графита от давления имеют похожий характер. В графене также обнаружены особенности термоэдс в диапазоне давлений от ~22 ГПа до ~34 ГПа.

Таким образом, исследованы электрофизические свойства ряда углеродных материалов. Описана последовательность фаз, характерные давления и времена релаксации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 13-02-96039-р_урал, 13-02-00633), Правительства Свердловской области и программы Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

- [1] Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев и др., *Письма в ЖЭТФ* **16** 240 (1972)
- [2] G.V. Tikhomirova, A.N. Babushkin *Phys. stat. sol. (b)* **235** 360 (2003)
- [3] K.P. Meletov, G.A. Kourouklis, *JETP* **115**, 706 (2012)
- [4] Quan Li et al., *Physical Review Letters* **102** 175506 (2009)
- [5] S.E. Boulfelfel, A.R. Oganov, S. Leoni. *Scientific Reports*, **2**, art. 471 (2012)

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ ИТТРИЯ

Э.К. Алиджанов¹, С.Н. Пашкевич¹, Ю.Д. Лантух¹, С.Н. Летута¹, Д.А. Раздобреев¹,
И.Е. Кареев², В.П. Бубнов²

¹Оренбургский государственный университет, Оренбург

²ИПХФ АН РФ, Черноголовка

тел: (3532) 372-580 , факс: (3532) 729-104, эл. почта: ekaalid@yandex.ru

Детальное изучение свойств растворов высших фуллеренов до последнего времени лимитировалось возможностью получения их в препаративных количествах [1]. В данной работе приведены результаты исследования ряда необычных фотофизических свойств растворов эндометаллофуллерена иттрия (ЭМФ) в полярных растворителях диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО).

Известно, что в широком диапазоне концентраций и температур простые фуллерены в растворах присутствуют в виде агрегатов или кластеров, содержащих от 10 до 10^4 частиц. Агрегация фуллеренов приводит к немонотонной зависимости растворимости фуллеренов от температуры и концентрации. Также агрегация фуллеренов в растворах сопровождается явлением сольватохромизма - резкой перестройкой структуры оптических спектров поглощения растворов при изменении концентрации и состава растворителя.

Молекулы ЭМФ, в отличие от простых фуллеренов, обладают значительными собственными дипольными моментами (3–4 D). ЭМФ хорошо растворяются в полярных растворителях ДМФА и ДМСО. Они при самых незначительных концентрациях (10^{-7} – 10^{-6} М) за счет вандерваальсовых взаимодействий формируют устойчивую систему кластеров. Ранее было обнаружено, что для исследуемых растворов характерно наличие интенсивной люминесценции в области 400–550 нм с квантовым выходом, превосходящим квантовый выход комбинационного рассеяния растворителя ($Q \gg 10^{-6}$) [2].

В данной работе изучалось динамическое и статическое рассеяния света, измерялись спектры оптического поглощения и люминесценции растворов ЭМФ иттрия в ДМФА и ДМСО.

С помощью метода динамического рассеяния света исследовался характер распределения кластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам. Обнаружено, что у свежеприготовленного раствора гистограмма распределения кластеров по радиусам содержит узкий максимум в области 25–30 нм, который с течением времени смещается в сторону больших значений. После того, как радиусы кластеров достигают значения 90–110 нм, процесс их укрупнения прекращается. Конечный размер кластеров ЭМФ не возрастает с увеличением концентрации раствора. Сформированные ЭМФ кластеры чрезвычайно устойчивы к ультразвуковому и температурному воздействию. Незначительная их фрагментация наблюдается только при достижении температуры раствора 70°C . После остывания раствора исходный характер распределения полностью восстанавливается.

Растворы ЭМФ в ДМСО и ДМФА с одинаковой концентрацией $Y@C_{82}$ обнаруживают ряд существенных различий в своих фотофизических свойствах. Спектры оптической плотности этих растворов совпадают, но они различаются по характеристикам температурной и угловой зависимости интенсивности рассеяния света.

Зависимость интенсивности рассеяния света кластерами ЭМФ, растворенными в ДМФА и ДМСО ($C=3 \cdot 10^{-5}$ М), от длины волны обнаруживает отклонение от

стандартного закона $I \sim 1/\lambda^4$. В области длин волн 450–550 нм для исследуемых растворов наблюдается возрастание интенсивности рассеянного света.

У растворов ЭМФ в ДМФА интенсивность статического рассеяния света в диапазоне температур 20–70 С не изменяется. Сопоставление результатов измерения динамического и статического рассеяния позволило сделать вывод о фрактальной природе кластеров и оценить величину фрактального параметра как $D \approx 2,4$, что коррелирует с данными, полученными в [3].

У раствора ЭМФ в ДМСО с ростом температуры от 20 до 70 С интенсивность рассеяния света ($\lambda=632$ нм) под углом 90° монотонно уменьшается на порядок. При этом интенсивность рассеяния света под углом 160° возрастает. Метод динамического рассеяния света для раствора ЭМФ в ДМСО реализовать не удалось. По-видимому, сигнал рассеянного этим раствором света содержит δ -коррелированный шум со средней длительностью импульсов, меньшей минимального приборного времени корреляции (10^{-9} с). При этом корректное построение автокорреляционной функции интенсивности светорассеяния оказывается невозможным.

Совокупность полученных экспериментальных результатов может быть описана в рамках теории рассеяния света на фрактальных кластерах различной фрактальной размерности, состоящих из плазмонных наночастиц [4–6]. Расчеты [6] показывают, что для кластеров с фрактальной размерностью $D \leq 3/2$ может наблюдаться гигантское усиление электромагнитного поля, связанное с дальнедействующими корреляциями в расположении частиц фрактального кластера. При этом эффект гигантского усиления электромагнитного поля может сопровождаться кардинальной перестройкой спектра излучения [6, 7]. То есть для фрактальных кластерных структур возможны значительные отклонения от стандартных законов рассеяния света. Конформационные изменения, локальные колебания и вращения элементов кластера в различных пространственных масштабах, обуславливают диэлектрическую релаксацию фрактальной структуры. При этом характерное время релаксации может изменяться в широких пределах $\tau = 10^{-3} - 10^{-11}$ с [4]. Релаксационные процессы такого рода вполне могут обусловить появление в рассеянном свете δ -коррелированного шума. Температурная зависимость интенсивности излучения фрактальных кластеров может быть обусловлена как конформационными изменениями его структуры, так и температурной зависимостью времени релаксации τ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госзадание, проект № 450)

Литература

- [1] V. P. Bubnov, E. E. Laukhina, I. E. Kareev, V. K. Koltover, T. G. Prokhorova, E. B. Yagubskii, Y. P. Kozmin, *Chem. Mater.* **14** 1004 (2002)
- [2] E. K. Alidzhanov, Yu. D. Lantukh, S. N. Letuta, S. N. Pashkevich, I. E. Kareev, V. P. Bubnov, E. B. Yagubski, *Optics and Spectroscopy* **109** 572 (2010)
- [3] V.T. Lebedeva; Yu. S. Grushkoa; D. N. Orlova; A. F. Kima; V. S. Kozlova; V.P. Sedova; S. G. Kolesnika; V. V. Shamanin; E. Yu. Melenevskaya *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **18**: 4 422 (2010)
- [4] С.Ш. Рехвиашвили, Д.Ш. Гавашели *ФТТ* **53** 1727 (2011)
- [5] О.Н.Гадомский, И.В.Гадомская, К.К.Алтунин *Письма в ЖЭТФ* **90** 266 (2009)
- [6] В.В.Максименко, А.Л.Лушников *Письма в ЖЭТФ* **57** 204 (1993)
- [7] Jie Zheng, Caiwei Zhang, and Robert M. Dickson *Phys. Rev. Lett.* **93** 077402-1 (2004)

АСИММЕТРИЯ НАИБОЛЕЕ ИНТЕНСИВНОГО ПИКА РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

А.В. Сиклицкая^{1,2}, С.Г. Ястребов¹

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

²Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland

эл. почта: Yastrebov@mail.ioffe.ru

В работе [1] мы исследовали наиболее интенсивный пик рентгеновской дифракции многооболочечных углеродных сфероидов (в зарубежной литературе carbon onions), а его ярко выраженную асимметрию связали с особенностями строения его структуры. На основании статистического анализа экспериментальных данных и изображений углеродных сфероидов, сделанных в электронном микроскопе высокого разрешения, был сделан вывод о том, что внутренняя структура сфероидов спирально-закручена, шаг спирали зависит от радиуса оболочки, увеличиваясь от периферии к центру. В настоящей работе мы анализируем рентгеновскую дифракцию от целого ряда новых углеродных материалов, технология производства которых в настоящее время освоена, а сами материалы находят практическое применение. Это многостенные углеродные нанотрубки [2], порошок фрагментов графена [3], стеклоуглерод [4]. Фрагменты графена, по данным источника, имеют продольный диаметр 5 мкм. Наиболее интенсивный пик рентгеновской дифракции для этих материалов представлен на рис.1: экспериментальные шумы сглажены. Для сравнения там же представлена зависимость для многооболочечных углеродных сфероидов [1]. Видна явно выраженная асимметрия пиков, а кривые для порошка графена и сфероидов практически совпадают. Подобное поведение можно связать с внутренней структурой элементарных блоков, из которых состоят исследованные материалы. Т.е., этим блокам может быть присуща спиральная закрученность. Сказанное, в том числе, относится к стеклоуглероду, коммерческие образцы двух типов которого исследовались нами. В качестве структурных элементов стеклоуглерода могут выступать как сами многооболочечные углеродные сфероиды, так и многостенные нанотрубки, так и их фрагменты. Нельзя также исключать присутствие в матрице стеклоуглерода либо отдельных или ассоциированных фрагментов графена.

Из практического совпадения кривых для порошка графена и многооболочечных сфероидов, следует либо то, что в порошке происходит агрегация фрагментов графена, которая либо приводит к образованию закрученных многооболочечных сфероидов (рис. 2), либо фрагменты графеновых плоскостей в агрегатах искривлены, например так, как это показано на рис.3.

Поскольку графен представляется наиболее важным из всех исследованных нами материалов, то изучение его наиболее вероятной топологии имеет принципиальное значение для многочисленных применений. Если искривление фрагментов графена (или возможность его трансформации в многооболочечные сфероиды) является фундаментальным свойством материала, это может отрицательно сказаться на перспективах применения, например, в микроэлектронике. Поэтому исследование обнаруженного эффекта необходимо продолжить. Особый интерес представляет, по-видимому, изучение возможной трансформации фрагментов графена в многостенные сфероиды и наоборот.

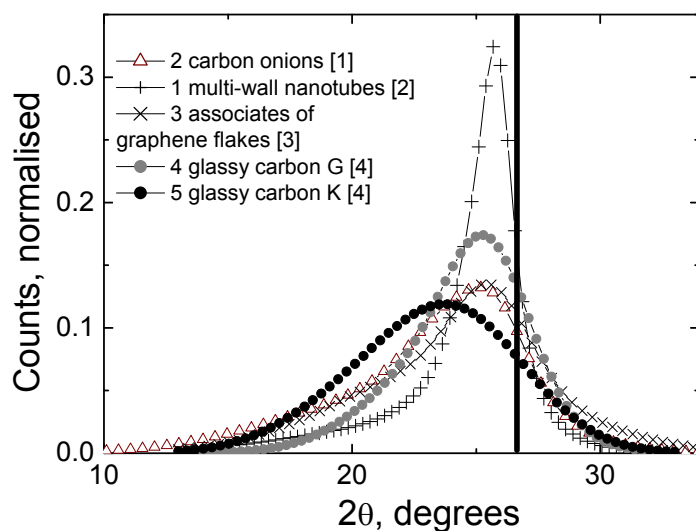


Рис.1. Наиболее интенсивные пики рентгеновской дифракции некоторых углеродных материалов. Темная прямая соответствует дифракции графита.

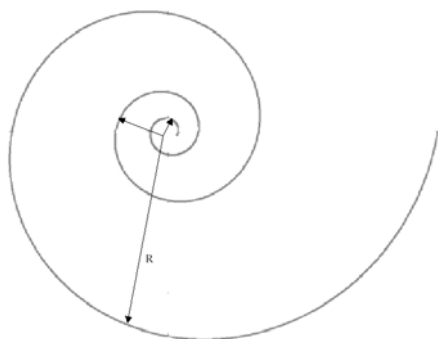


Рис.2 Схематическое изображение разреза спирально-закрученного углеродного сфероида [1] и многостенной закрученной нанотрубки.

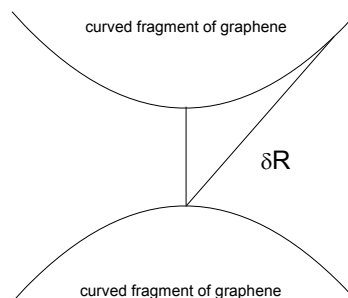


Рис.3. Схематическое изображение фрагментов искривленных графеновых плоскостей.

Литература

- [1] A.V.Siklitskaya, S.G.Yastrebov *J. Appl. Phys* **114** 134305 (2013)
- [2] R. Afrina, N.A. Shaha, M. Abbasa, M. Amina, A.S. Bhattib *Sens. Actuator A-Phys.* **203** 142 (2013)
- [3] Продукт фирмы *Stanford Advanced Materials* [Электронный ресурс] офиц. сайт. Irvine, 2014. URL: <http://www.samaterials.com/graphene/398-graphene-nanopowder.html> (дата обращения 25.04.2014).
- [4] F. Simmena, M. Horisbergerb, B. Seyfanga, T. Lipperta, P. Novaka, M. Dobelic, M. Mallepellc, C.W. Schneidera, A. Wokauna *G.C. Appl.Surf.Sci.* **257** 5347 (2011)

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПИРРОЛОФУЛЛЕРЕНОВ

А.С. Комолов¹, Э.Ф.Лазнева¹, Н.Б. Герасимова¹, Ю.А. Панина¹,
С.Н. Ахремчик¹, А.В. Барамыгин¹, Д.С. Гудков¹, А.Е.Хлопов¹

¹СПбГУ, Санкт-Петербург

тел: (812) 428-4539, факс: (812)428-7240, эл. почта: a.komolov@spbu.ru

В устройствах органической электроники находят применение молекулы с концевыми заместителями на основе тиолов и фуллеренов (C₆₀) [1] ввиду возможности образования ковалентной связи между этими концевыми заместителями и атомами золота, используемого обычно в качестве материала электродов.

Приведены результаты исследования электронных состояний ультратонких пленок на основе молекул азиридилилфенилпирролофуллерена (АФП-С60) (рис. 1) в энергетическом диапазоне от -25 эВ до 25 эВ относительно уровня Ферми.

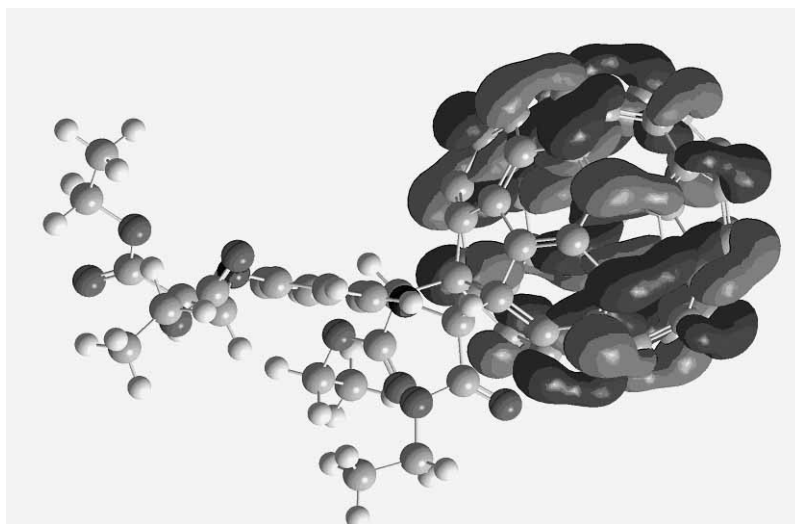
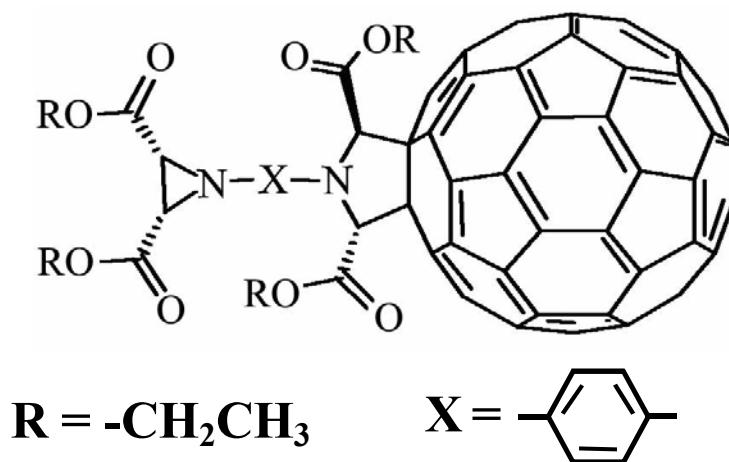


Рис. 1. Сверху: структурная формула молекулы азиридилилфенилпирролофуллерена (АФП-С60). Снизу: пример результатов расчетов формы высшей заполненной электронной орбитали (НОМО) с характерным преимущественным расположением электронной плотности в области C₆₀ в составе молекулы.

Для проведения экспериментов использовали методику регистрации отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов (very low energy electron diffraction, VLEED), реализованную в режиме спектроскопии полного тока (СПТ) [2]. Квантово-химические расчеты проводили методом теории функцио-

нала плотности (DFT) с помощью программного пакета Gaussian с использованием функционала B3LYP и стандартного базисного набора 6-31G(d).

Экспериментально исследованы закономерности формирования структуры электронных спектров и пограничного потенциального барьера в процессе осаждения пленок АФП-С₆₀ толщиной до 8 нм на поверхность (SiO₂)n-Si. В результате экспериментов и с помощью квантово-химических расчетов впервые установлена структура максимумов плотности электронных состояний для пленок АФП-С₆₀. Проведено сравнение структуры максимумов плотности незаполненных электронных состояний пленок незамещенного С₆₀ (коммерчески доступного в Sigma-Aldrich) и пленок АФП-С₆₀. Показано, что в энергетическом диапазоне от 10 эВ до 25 эВ над уровнем E_F замещение молекул С₆₀ азиридирилфенилпирролом не приводит к значительным изменениям электронной структуры. В энергетическом диапазоне от 5 эВ до 10 эВ над уровнем E_F замещение молекул С₆₀ азиридирилфенилпирролом, напротив, приводит к значительным изменениям в структуре максимумов плотности электронных состояний. Показано, что по мере формирования интерфейса АФП-С₆₀/(SiO₂)n-Si происходит увеличение работы выхода поверхности на 0.7 эВ, что соответствует переносу электронной плотности от (SiO₂)n-Si подложки в сторону пленки АФП-С₆₀.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (14-03-00087-а) и исследовательского гранта СПбГУ 11.38.219.2014.

Литература

[1] J.K.Sørensen, J.Fock, A.H.Pedersen, A.B.Petersen, K.Jennum, K.Bechgaard, K.Kilså, V.Geshkin, J.Cornil, T.Bjørnholm, M.B.Nielsen. *J. Org. Chem.* 76/1 245 (2011)

[2] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov., *J. Phys. Chem. C* 117/24 12633 (2013)

ПЛАНАРНЫЕ ПОЛЕВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРНОГО УГЛЕРОДА

С.М.Лупехин¹, А.А.Ибрагимов¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А.Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург

тел: (812) 326-3156, факс: (812) 326-3159, эл. почта: sml50@mail.ru

В представленной работе исследовалась полевая эмиссия композитных планарных Cu–C и Si–C катодов с наноструктурной эмиссионной поверхностью. Формирование поверхности проводилось при использовании оригинального метода модифицирования поверхности твердого тела [1].

Автоэлектронная эмиссия катода исследовалась в вакуумном диоде при давлении остаточных газов $P = 10^{-5} - 10^{-7}$ Торр и расстояниях между катодом и анодом $D_{ac} = 0,5$ мм.

Вакуумный диод выполнен в виде металлостеклянной вакуумной камеры. Конструкция вакуумного диода позволяла варьировать диодный зазор.

Si–C катод–диск из кремниевой пластины с рабочей композитной Si–C поверхностью. Cu–C катод–медный диск с рабочей композитной Cu–C поверхностью. Диаметры катодов $D_c = 4$ мм. Элементный состав поверхности композитной пленки исследовался в растровом электронном микроскопе (РЭМ) компании Carl Zeiss серии EVO MA/LS с встроенным рентгеновским спектрометром. Топология поверхности экспериментальных образцов исследовалась на атомно-силовом микроскопе Solver P47 Pro. Среднее содержание C на поверхности Cu и Si составляет 60–70 %. Поверхности имеют наноструктурный рельеф в виде кластерной структуры с линейными размерами 40–100 нм (рис. 1).

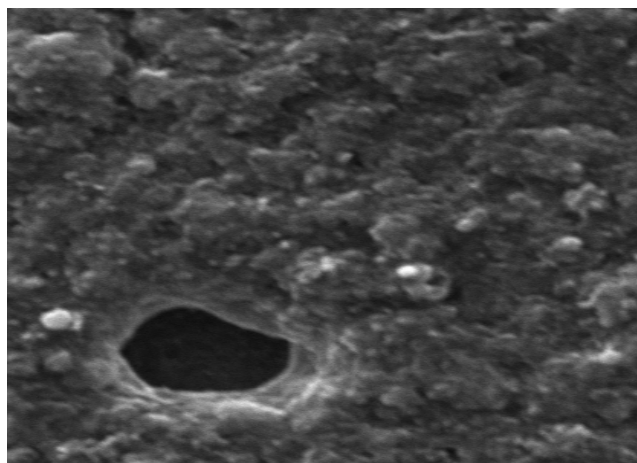


Рис. 1. Фрагмент изображения поверхности композитного медно-углеродного катода в РЭМ

Исследованы и проанализированы вольт–амперные характеристики катодов. Измерен ток электронной эмиссии при напряжениях 1,1–5,8 кВ. Установлено, что в области указанных напряжений эмиссионный ток Cu–C катода составлял 5–300 мкА, ток Si–C катода 10–840 мкА. Вольтамперные характеристики катодов представлены на рис. 2. Среднее поле у эмиссионной поверхности катодов составляло $\sim 10^4$ В/см. Построенные по экспериментальным данным вольтамперные характеристики имеют хорошую воспроизводимость и не подчиняются закону Фаулера–Нордгейма.

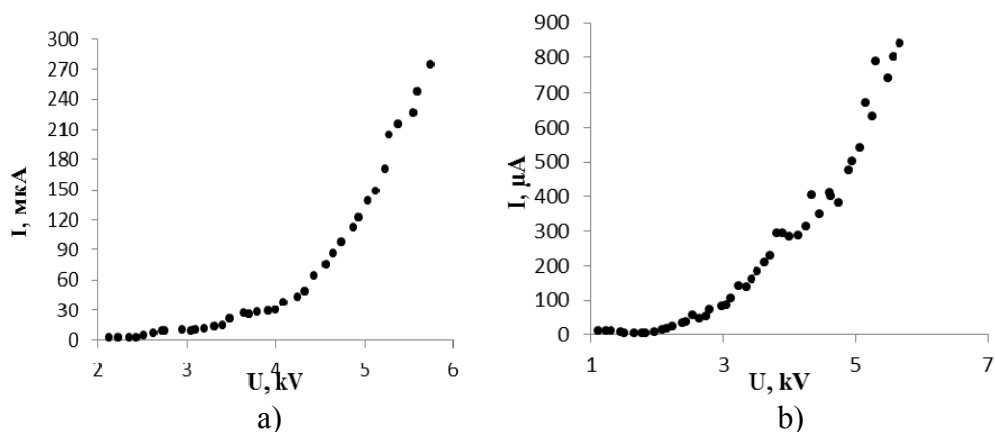


Рис. 2. Вольтамперные характеристики планарных композитных катодов: а) медно-углеродный (Cu–C) катод; б) кремний-углеродный (Si–C) катод.

Регистрация проекционного изображения электронного пучка с Cu–C катода показала однородность электронной эмиссии по всей поверхности катода .

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что планарные композитные Si–C и Cu–C катоды могут быть эффективно использованы в качестве источников полевой электронной эмиссии, работающих в условиях технического вакуума, при малых рабочих напряжениях.

Литература:

[1] S.M. Lupekhin, A. A. Ibragimov Method for modifying the structure and elemental composition of the solid surface during a high-voltage vacuum discharge *Technical Physics* 2013 V. **58**, I. 6, pp 907–910

ТЭДС ГРАФИТА И СМЕСЕЙ ГРАФИТА С ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ОТ 6 ДО 44 ГПа

Д.А. Аминова, А.В.Жарков, Г.В.Тихомирова

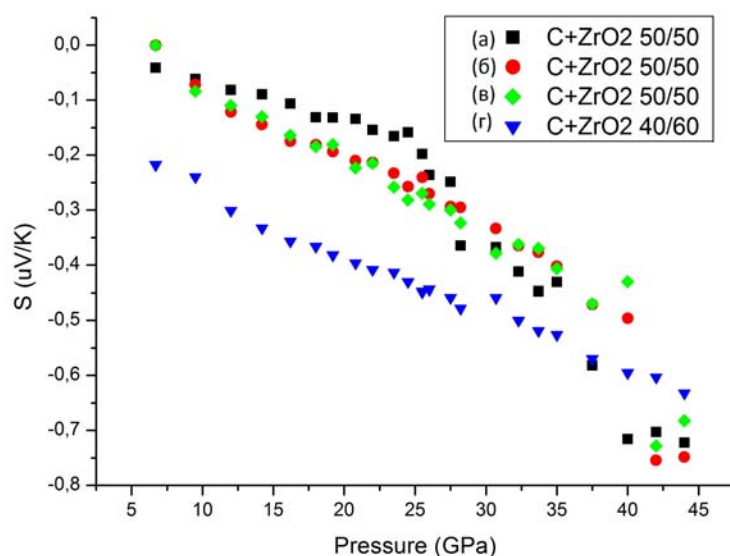
УрФУ им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург

тел: (343) 350-74-01, эл. почта: dinaraaminova@gmail.com

Были проведены измерения ТЭДС образцов графита, а так же смеси графита с оксидом циркония в объемных пропорциях 50% графита 50% оксида циркония и смеси вобъемных пропорциях 40% графита 60% оксида циркония при давлениях до 44ГПа. Установлены особенности поведения ТЭДС.

Для измерений использовалась камера высокого давления с наковальнями типа «закругленный конус–плоскость», изготовленными из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо» [1]. Накováльни имеют сопротивление несколько Ом, которое слабо меняется с температурой. Медь-константановые термомпары применялись для измерения температуры образца, разность температур между наковальнями при исследованиях составляла порядка одного градуса. Методика позволяет изучать один и тот же образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать под нагрузкой длительное время.

Были получены зависимости ТЭДС графита, смеси графита с оксидом циркония в объемных пропорциях 50% графита 50% оксида циркония и смеси вобъемных пропорциях 40% графита 60% оксида циркония в диапазоне давлений от 6 ГПа до 44 ГПа. Зависимости ТЭДС смесей представлены на рис. 1. Исходя из полученных данных, качественное поведение ТЭДС смесей графита с оксидом



циркония при обработке высоким давлением схоже с поведением зависимости ТЭДС графита от давления. Количественно значения полученные для ТЭДС смесей так же схожи с проведенными измерениями ТЭДС графита, представленными на рис. 2. Приложение давления вызывает увеличение абсолютной величины ТЭДС.

Рис. 1. Барическая зависимость ТЭДС смеси графита с оксидом циркония в объемных пропорциях 50% графита и 50% оксида циркония (три цикла измерений: а, б, в.), 40% графита и 60% оксида циркония (г)

При исследовании кинетики изменения ТЭДС образцов во времени при изменении давления время релаксации для графита и смеси графита с оксидом циркония укладывается в диапазоне одной минуты, постепенно уменьшаясь при увеличении давления. Установлено, что в поведении ТЭДС смесей графита с оксидом циркония в зависимости от давления существует особенность в диапазоне давлений от ~22 ГПа до ~34 ГПа. Эта особенность, вероятно, связана с фазовыми пере-

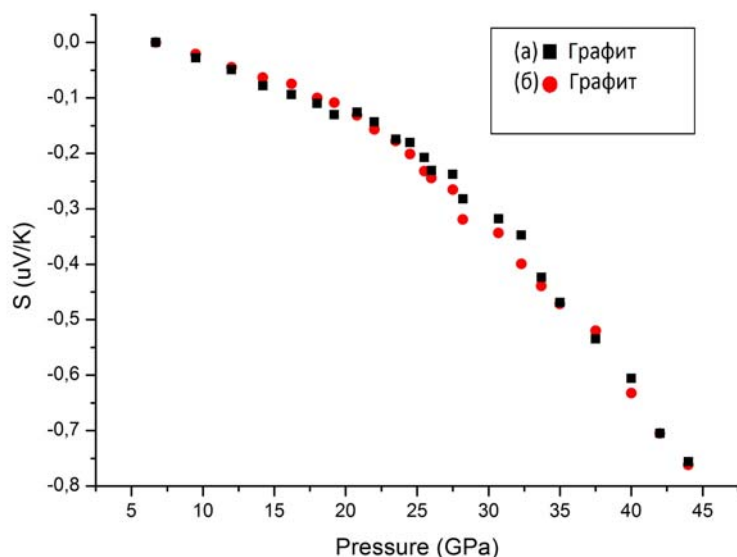


Рис. 2. Барическая зависимость ТЭДС графита (два цикла измерений: а,б)

давлениях выше 30–35 ГПа вклад оксида циркония становится сопоставим с вкладом графита и проявляются особенности связанные с содержанием в образцах оксида циркония.

Литература

- [1] Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н. и др. *письма в ЖЭТФ* **16** N 4 (1972)
- [2] Quan Li, Yanming Ma, Artem R. Oganov, *Superhard Monoclinic Polymorph of Carbon* DOI: 10.1103 *PhysRevLett.* **102**

ходами в графите [2]. Так же наблюдается особенность поведения ТЭДС в области ~40 ГПа, которая, вероятно, обусловлена содержанием оксида циркония в смеси. Высокое содержание графита в образцах не позволяет наблюдать вероятные особенности поведения ТЭДС оксида циркония в связи с преобладающим влиянием графита на ТЭДС, и его более высокой электропроводностью. При

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОРИЕНТИРОВАННОГО СПИННИНГА

А.А. Бабаев¹, П.П. Хохлачев¹, К.М. Алиев,¹ Е.И. Теруков², А.К. Филиппов³

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

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

³ООО «ПЛАЗМАС», Санкт-Петербург

8(928) 5841971, эл. почта: babaev-arif@mail.ru

Перспективными разновидностями новых углеродных структур являются углеродные нанотрубки (УНТ) и графен, электронные транспортные и теплофизические свойства которых чувствительны к таким характеристикам структуры наноматериалов как хиральность (для нанотрубок) или положение края листа (для графена), количество слоев в нанотрубке, а также дефектность структуры. Методы получения УНТ и их модификаций много. Одним из удивительных фактов является возможность заметного изменения свойств композитов при введении в матрицу нановключений, которое не может быть объяснено на основе классической теории композитных материалов. Можно связать влияние объемных долей наночастиц с формированием переходных слоев (полимера), возникающих вокруг наночастиц вследствие структурных превращений в материале матрицы. В настоящее время широко используются электрофизические свойства полимерных композитов на основе различных углеродных наноструктур: графитовых частиц, углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, наноалмазов. Полимерные композиты, обладающие химической стойкостью, высокой прочностью и гибкостью, являются перспективными конструкционными и функциональными материалами. Целью данной работы является исследование и выявление особенностей удельного сопротивления (ρ), вольтамперных характеристик (ВАХ) при различных температурах пленок композита, полученного модифицированным методом направленного спиннинга на основе углеродных многослойных нанотрубок (УМСНТ) и полимера (95%/5%) соответственно, в процессе циклического нагрева в температурном интервале 300–450 К. Для изготовления композита в матрице полимера–фторопластового лака ЛФ-42 использовались УМСНТ, полученные плазменным дуговым методом в специальных технологических условиях со средними длинами 100–200 нм, наружными диаметрами 10–20 нм и внутренними диаметрами 1,2–3,5 нм. Основное отличие такого метода от обычных классических дуговых плазменных технологий роста УМСНТ в газовой фазе – использование жидкой углеводородной фазы при постоянной динамической подаче инертного газа аргона в зону плазменного дугового разряда, существенно снижающей температуру роста УМСНТ и использование в качестве анода дешевого технического графита с низким содержанием катализатора – естественной примеси. Преимущество такого метода – увеличение выхода нанотрубок. Получается выход депозита около 100 г/час на анод при конверсии графита в УМСНТ до 100%. УМСНТ предварительно очищали от микропримесей никеля и железа по химической методике с использованием кислоты HNO_3 , высушивали, измельчали в дезинтеграторе.

Для модификации УМСНТ обрабатывали в высокочастотном плазменном разряде при частоте электрического разряда 40 МГц, мощности плазменного электрического разряда 0,01–0,1 Вт/см³ и давлении аргона в диапазоне 0,2–1,13 Торр в

течение 300–500 секунд [1, 2]. После модификации УМСНТ вводили в состав жидкой полимерной матрицы в соотношении УМСНТ / полимер 95/5мас.% соответственно, и перемешивали в течение 10 минут. Полученную стабильную суспензию (взвесъ УМСНТ в растворе полимера с ацетоном) использовали для формирования нанокompозита, на подложку методом направленного спиннинга из жидкой фазы. Полимер подобран таким образом, что температуры плавления больше 450 К, разложения 630 К, удельное объемное электрическое сопротивление 10^9 Ом м., электрическая прочность 11–17 кВ/мм [3]. Одна из важных проблем, возникающих при создании нанокompозитов, связана с необходимостью однородного распределения наночастиц в материале матрицы. В качестве подложки могут быть любые органические или неорганические материалы, например бумага, на которой толщина пленки УМСНТ / полимер соответствует 30 мкм. Пленки композита закреплялись прижимными медными контактами нанесенные индием на слюдяной подложке. Температура измерялась медь- константановой термопарой толщиной 0,1 мм. Температурная зависимость ρ исследовалась на воздухе в интервале 300–410 К четырехзондовым методом в динамическом режиме с постоянной скоростью нагрева ≈ 35 К / ч с помощью наружной печи.

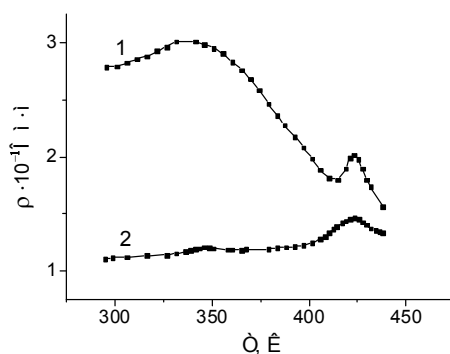


Рис. 1 Температурная зависимость удельного сопротивления пленок композита УМСНТ, 1 — первый нагрев, 2 — второй нагрев.

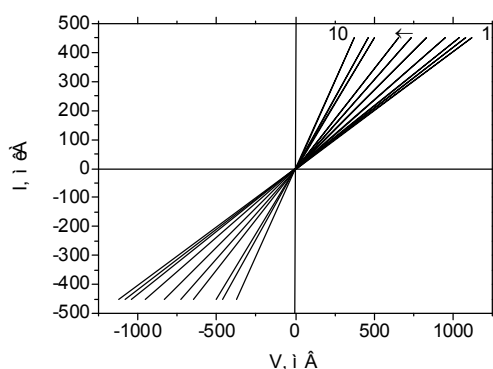


Рис. 2 Вольт-амперные характеристики УМСНТ при различных температурах: 1 — 347 К, 2 — 319 К, 3 — 293 К, 4 — 399 К, 5 — 403 К, 6 — 426 К, 7 — 439 К, 8 — 483 К, 9 — 523 К, 10 — 503 К.

На рис. 1 приведены результаты исследования температурной зависимости ρ пленок композита полученного на бумаге (первый нагрев). Измерения проводились на 7 образцах. При первом нагреве композита в интервале $T = 300$ –450 К наблюдается плавное уменьшение ρ . На фоне уменьшения ρ обнаружены два максимума при $T \approx 340$ К и $T \approx 420$ К. Отжиг композита при постоянной температуре в интервале $T \approx 310$ –340 К и $T \approx 410$ –425 К приводит к медленному

росту ρ , а в интервале $T \approx 340\text{--}400\text{ К}$ и $T \approx 425\text{--}440\text{ К}$ к уменьшению ρ на $0,1\text{--}0,15\text{ Ом}\cdot\text{м}$ до установления квазистационарного состояния в течении приблизительно 60 минут. Идентичные процессы наблюдаются для композитов полученные без бумаги. При повторном нагреве ρ пленок уменьшается, особенно величина максимума при $T \approx 340\text{ К}$. Для изучения проводимости исследуемых образцов и поведения контактов в температурном интервале $300\text{--}450\text{ К}$ были измерены ВАХ, в стационарном и импульсном режимах. Результаты измерений на постоянном токе приведены на рис. 2. Во всем интервале приложенных напряжений ВАХ носят чисто линейный характер. Измеренные наклоны кривых находятся в хорошей корреляции с температурными изменениями ρ . Отметим, что измерения в двух направлениях тока подтверждают идентичность ВАХ и хорошее омическое поведение контактов. Измерение сопротивления композита в зависимости от температуры при его нагреве проводящим по нему током проводилось и в импульсном режиме. К образцу прикладывался прямоугольный импульс напряжения регулируемой по амплитуде (до 500 В) и длительности ($10^2\text{--}10^4$) мкс, который при соответствующем подборе этих параметров вызывал нагрев образца. Было замечено, что при заданной амплитуде напряжения, ток через образец изменялся в зависимости от температурного интервала, где проводились измерения. При комнатной температуре в результате саморазогрева, ток по образцу плавно уменьшался при заданном постоянном напряжении, что подтверждает рост сопротивления образца при комнатной температуре и выше до $T \approx 340\text{ К}$, а в интервале $T \approx 340 \div 400\text{ К}$ наблюдается рост тока. Наблюдаемые максимумы ρ , вероятно, ответственны за собственные дефекты. Нанотрубки не идеальны, на их поверхности могут быть пяти- и семиугольники. Дефектность наноструктур обусловлена наличием примесей металлических катализаторов, используемых в процессе синтеза углеродных наноматериалов, аморфного углерода, сорбированных газов, присоединенных радикалов СО, ОН и топологических дефектов. Концентрация различных дефектов может быть большой, так что в структуре трубки могут образовываться локальные области ближнего порядка изменяющие их электронную структуру. Удельное электрическое сопротивление наноматериалов имеет большой разброс значений: для нанотрубок от нескольких мкОм до Мом, в зависимости от диаметра, типа и вида проводимости, в зависимости от количества слоев и концентрации носителей тока, которая оказывается максимальной в точке Дирака. Несмотря на существенные различия абсолютных значений удельного электросопротивления в различных УНТ, их проводимость в основном имеет металлическую природу, поскольку ширина запрещенной зоны нанотрубок $\approx 0,1\text{ эВ}$. Отметим, что в настоящее время не существует теории, позволяющей из единых физических представлений описать особенности электрических свойств в УНТ в широком температурном интервале.

Литература

- [1] А. К. Filippov, М.А. Fedorov. *4-th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. EPM 2003*, (14–17 October, Lion, France) p. 131–136 (2003)
- [2] А.К. Filippov, V.N. Pak. *International Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAC 2007*, (July 2-6, St.Petersburg, Russia) p. 211 (2007)
- [3] Справочник ЗАО Фторопластовые технологии. ftoroplast@com.ru. <http://www.plastpolymer.org/f.42.htm>

СОПРОТИВЛЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ОРИЕНТИРОВАННОГО СПИНИНГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А.А. Бабаев¹, П.П. Хохлачев¹, Р.К. Арсланов¹, Т.Р. Арсланов¹, А.Ю. Моллаев¹,
Е.И. Теруков², А.К. Филиппов³

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,
Махачкала

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

³ООО «ПЛАЗМАС», Санкт-Петербург

8(928) 5841971, эл. почта: babaev-arif@mail.ru

Углеродным нанотрубкам посвящены много исследовательских работ благодаря своим исключительным физическими и физико–химическими свойствами и перспективного применения с момента их открытия [1]. Небольшой диаметр углеродных нанотрубок позволяет понять, почему они могут существовать в виде квантовых проволок и тем самым привлекают интерес к их электронными свойствами. Электрические свойства углеродных нанотрубок были широко изучены во многих теоретических работ [2–7]. Согласно этим расчетам электрические свойства углеродных нанотрубок варьируется между металлическим и полупроводниковым характером проводимостью. В то же время экспериментальные работы Ebbesen *и др.* также были проведены в этой области с целью изучения уникальных электронных свойств углеродных нанотрубок [8]. Транспортные измерения отдельных многослойных углеродных нанотрубок впервые изученные авторами [8] с помощью сфокусированного ионного лучевой литографии. Tans *и др.* [9] измерили удельное сопротивление (сопротивление и транспортные свойства) многослойных пучков углеродных нанотрубок от криогенных до комнатной температуры, полученных дуговым методом [10], методом гранул [11], ориентированных пленок многослойных углеродных нанотрубок [12], одиночных канатов однослойных нанотрубок углерода [13]. Авторы [14] исследовали изменение сопротивления неориентированных объемных образцов из одностенных углеродных нанотрубок под давлением до 9 ГПа. Высокое давление оказалось важным инструментом для изучения электронной структуры углеродной нанотрубки. В случае многослойных углеродных нанотрубок, которые включают в себя коаксиальные трубки графитовых листов, высокое давление может эффективно изменить прослойку и межтрубное расстояние, а так же изменить электронную структуру. Отметим, что проводимые исследования проводимости под давлением были в основном на неориентированных нанотрубках и при одноосном сжатии. В данной работе, мы исследовали влияние высокого всестороннего гидростатического давления на электронные свойства композита на основе многослойных углеродных нанотрубок и полимера. Одна из важных проблем, возникающая при создании нанокомпозитов, связана с неоднородностью однородного распределения наночастиц в материале матрицы. Для изготовления композита в матрице полимера–фторопластового лака ЛФ-4 использовались УМСНТ, полученные плазменным дуговым методом в специальных технологических условиях со средними длинами 100–200 нм, наружными диаметрами 10–20 нм и внутренними диаметрами 1,2–3,5 нм. Основное отличие такого метода от обычных классических дуговых плазменных технологий роста УМСНТ в газовой фазе — использование жидкой углеводородной фазы при постоянной динамической подаче инертного газа аргона в зону плазменного дугового разряда, существенно снижающей температуру

роста УМСНТ и использование в качестве анода дешевого технического графита с низким содержанием катализатора – естественной примеси. Преимущество такого метода – увеличение выхода нанотрубок. Получается выход депозита около 100 г/час на анод при конверсии графита в УМСНТ до 100%. УМСНТ предварительно очищали от микропримесей никеля и железа по химической методике с использованием кислоты HNO_3 , высушивали, измельчали в дезинтеграторе.

Для модификации УМСНТ обрабатывали в высокочастотном плазменном разряде при частоте электрического разряда 40 МГц, мощности плазменного электрического разряда 0,01–0,1 Вт/см³ и давлении аргона в диапазоне 0,2–1,13 Торр в течение 300–500 секунд [7, 8]. После модификации УМСНТ вводили в состав жидкой полимерной матрицы в соотношении УМСНТ/полимер 95/5мас.% соответственно, и перемешивали в течении 10 минут. Полученную стабильную суспензию (взвесь УМСНТ в растворе полимера с ацетоном) использовали для формирования нанокompозита, на подложку методом направленного спиннинга из жидкой фазы. Полимер подобран таким образом, что температуры плавления больше 430 К, разложения 630 К, удельное объемное электрическое сопротивление 10^9 Ом м., электрическая прочность 11–17 кВ/мм. В качестве подложки могут быть любые органические или неорганические материалы, например бумага, на которой толщина пленки УМСНТ / полимер соответствует 30 мкм. Пленки композита закреплялись прижимными медными контактами нанесенные индием на слюдяной подложке.

Исследование удельного сопротивления и вольт-амперных характеристики проводилось в аппарате «Тороид» [15] при гидростатическом сжатии.

На рис.1. приведены результаты исследования влияния давления на сопротивление композита. Видно, что увеличение давления приводит к уменьшению сопротивления композита. Исследования проведены на трех образцах композитов, с сопротивлениями 1 — 163 Ом, 2 — 1378 Ом, 3 — 3226 Ом при атмосферном давлении и 1 — 30,7 Ом, 2 — 178 Ом, 3 — 431 Ом при $P=9$ ГПа. Отметим, что разница сопротивлений для трех композитов при атмосферном давлении и при давлении

$P=9$ ГПа составляет следующие изменения: 1 — 5,4; 2 — 7,6; 3 — 7,4 раз. Наблюдаемое уменьшение сопротивления под давлением свидетельствует об уменьшении диаметра трубок

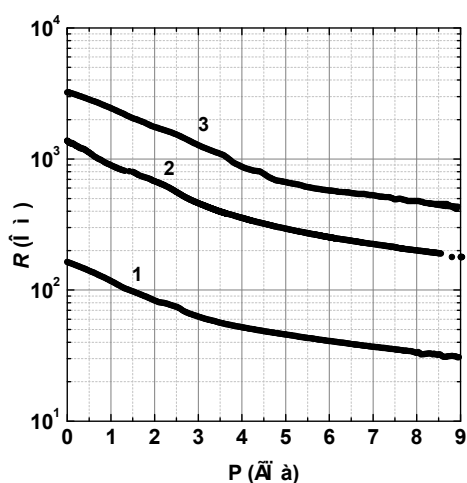


Рис. 1. Зависимость сопротивления от давления для 3 образцов.

Исследованы ВАХ для образца композита 2 в условиях атмосферного давления и при различных фиксированных давлениях: кривые 1 — 0 ГПа, 2 — 3,5 ГПа, 3 —

7,75 ГПа и при сбросе давления кривые 4 — 3,7 ГПа. Измеренные наклоны кривых находятся в хорошей корреляции с зависимостью сопротивления от давления

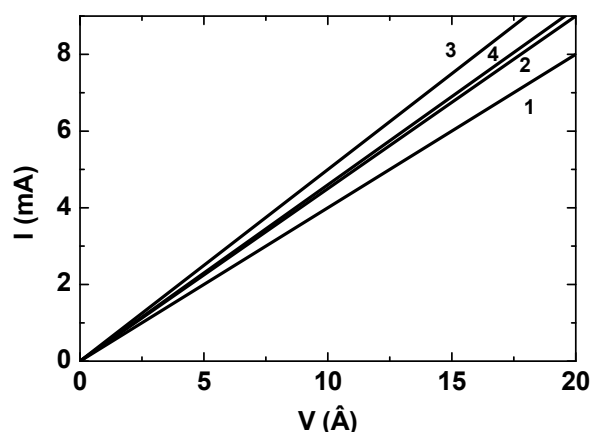


Рис. 2. Вольтамперные характеристики.

Полученные результаты исследований свидетельствуют, о том, что пленки-композитов на основе углеродных многостенных нанотрубок и полимера могут быть использованы в качестве перспективных датчиков давления. Сопротивление композита при атмосферном давлении относительно сопротивления при 9 ГПа составляет $\approx 6,8$ раз.

Литература

- [1] S. Ijima, *Nature* **354** 56 (1991)
- [2] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992)
- [3] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204 (1992).
- [4] K. Tanaka, K. Okahara, M. Okada, T. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.* **191** 469 (1992)
- [5] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68** 631 (1992)
- [6] K. Harigaya, *Phys. Rev. B* **45** 12071 (1995)
- [7] C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire, *Phys. Rev. B* **47** 5485 (1993)
- [8] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, *Nature (London)* **382** 54 (1996)
- [9] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, *Nature (London)* **386** 474 (1997)
- [10] S.N. Song, X.K. Wang, R.P.H. Chang, J.B. Ketterson, *Phys. Rev. Lett.* **72** 697 (1994)
- [11] M. Terrones, W.K. Hsu, A. Schilder, H. Terrones, N. Grobert, J.P. Hare, Y.Q. Zhu, M. Schwoerer, K. Prassides, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **66A** 307 (1998)
- [12] W.A. de Heer, W.S. Bacsá, A. Chatelin, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro., D. Ugargé, *Science* **268** 845 (1995)
- [13] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, D.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* **273** 483 (1996)
- [14] A.D. Bozhko, D.E. Sklovsky, V.A. Nalimova, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, J.E. Fischer, *Appl. Phys. A* **67** 75 (1998)

ОПТИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО-РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО АЛМАЗА

А.Ф. Попович^{1,5}, А.А. Хомич^{1,5}, А.А. Аверин², О.Н. Поклонская³, А.Е. Карькин⁴,
В.Г. Ральченко⁵, И.И. Власов⁵, Р.А. Хмельницкий⁶, А.В. Хомич¹

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

³Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

⁴Институт физики металлов Уральского отделения РАН, Екатеринбург

⁵Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

⁶Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

тел: (499) 132-64-98, эл. почта: lex78@mail.ru

Методами комбинационного рассеяния света (КРС), фотолюминесценции (ФЛ), теплопроводности и инфракрасной (ИК) спектроскопии исследовано влияние изохронного вакуумного отжига на процессы трансформации дефектов в имплантированных ионами гелия или облученных быстрыми нейтронами природных и осажденных из газовой фазы алмазах.

Алмаз обладает рекордными твердостью, теплопроводностью, скоростью звука и радиационной стойкостью [1] и способен работать в агрессивных средах и при высоких температурах, что делает алмаз перспективным материалом для изготовления детекторов УФ, рентгеновского, гамма излучения, потоков элементарных частиц и тяжелых ионов [2]. Хотя радиационная стойкость алмаза на порядок выше, чем у кремния, но и у нее есть предел, и радиационное разупорядочение приводит к окраске и потемнению алмаза, снижению теплопроводности и появлению проводимости. Цель работы — исследование радиационных дефектов в алмазе и возможности восстановления высокотемпературным отжигом в вакууме микроструктуры и свойств алмаза, поврежденного высокодозовым облучением быстрыми нейтронами или при имплантации легкими ионами.

Измерения проводились на образцах природного алмаза и полированных пленках поликристаллического алмаза, синтезированных в СВЧ плазме из газовой фазы. Образцы облучались в потоке быстрых нейтронов $\sim 10^{14}$ см⁻²·с⁻¹ флюенсами Ф от $1 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^{20}$ см⁻² [3], имплантировались ионами [He] энергией до 350 кэВ в ускорителе тяжелых ионов “High Voltage Engineering Europa” [4], а также ионами [Ni] и [Xe] с энергиями 100–300 МэВ в ОИЯИ (г. Дубна, Россия). В работе детально исследована трансформация спектров КРС, ФЛ и ИК поглощения как в зависимости от степени радиационного повреждения, так и в результате термических (200–1700 °С) и лазерных отжигов. В спектрах облученных и имплантированных образцов обнаружено более 10 полос, не наблюдавшихся ранее в оптических спектрах алмазов [5, 6]. Установлено, что основные закономерности в восстановлении амплитуды, положения и полуширины алмазной линии (1332 см⁻¹) в спектрах КРС (рис. 1), а также трансформации структурной низкочастотной полосы в спектрах ИК поглощения несущественно зависят от способа и степени первичного радиационного повреждения. Установлено, что облучение быстрыми нейтронами за счет модификации структуры межкристаллитных границ существенно (примерно на 200 градусов) повышает термостабильность поликристаллических CVD алмазов. Обнаружено, что радиационное повреждение влияет на спектры двух- и трехфононного ИК поглощения алмаза, приводя к сдвигу, уширению и перераспределению интенсивностей отдельных полос. В спектрах ФЛ (рис. 2) радиационно-поврежденных алмазов обнаружен и исследован ранее не наблюдавшийся [6] в оптических спектрах алмазов центр H19 (бесфононная линия вблизи 580 нм).

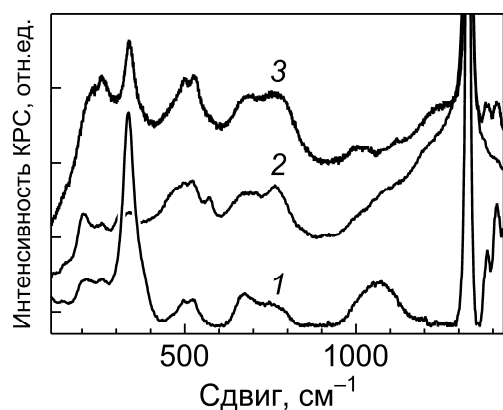


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния CVD алмазной пленки, облученной быстрыми нейтронами (флюенс $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$) и отожженной в вакууме при температуре 1505 °С. Спектры регистрировались с возбуждением на длине волны 532 нм (1), 785 нм (2) и 488 нм (3).

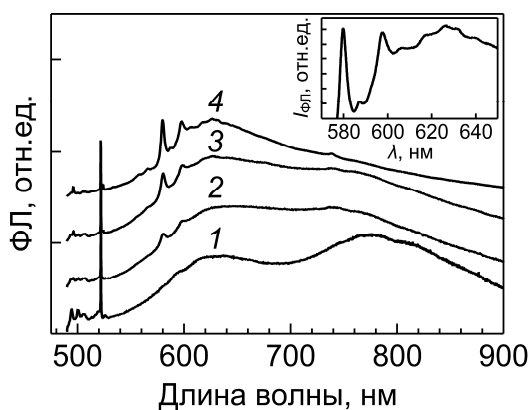


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции CVD АП, облученной быстрыми нейтронами флюенсом $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$; 1 – отжиг при 1150 °С в течение 1 ч, 2 – 1465 °С, 3 – 1550 °С и 4 – 1680 °С. Спектры, последовательно смещены по вертикальной оси. На вставке – спектр центра Н19 (отжиг 1680 °С).

Теплопроводность (ТП) образцов в направлении по нормали к поверхности D_{\perp} определялась флэш-методом в диапазоне температур 220–370 К. После облучения нейтронами ($\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$) ТП алмаза снизилась более чем в 100 раз по сравнению с исходным образцом до уровня $\sim 0,1 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$. Отжиг в вакууме при температурах вплоть до 1680 °С повышает ТП до 1-2 Вт/см·К, однако полного восстановления алмазов не происходит. Данные по ТП алмазов, облученных нейтронами, коррелируют с изменениями в их спектрах ИК поглощения и КРС. Анализ полученных результатов подтверждает вывод [7] о том, что формирование сложных радиационных дефектов, проявляющихся в виде узких полос в спектрах КРС, начинается при уровне повреждения алмаза, соответствующем концентрации одиночных вакансий выше $\sim 1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В докладе обсуждаются процессы агломерации радиационных дефектов в алмазе и механизмы их влияния на оптические и теплофизические свойства алмазов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты 14-02-31739 и 14-03-00396), Гранта Президента РФ 3076.2012.2, программы РБ «Кристаллические и молекулярные структуры» и гранта БРФФИ.

Литература

- [1] R.J. Tapper *Rep. Prog. Phys.* **63** 1273 (2000)
- [2] R.S. Sussmann *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors* (NY: Wiley) 596 p. (2009)
- [3] A.E. Karkin, V.I. Voronin, I.F. Berger, V.A. Kazantsev, Yu.S. Ponosov, V.G. Ralchenko, V.I. Konov, B.N. Goshchitskii *Phys. Rev. B* **78** 033204 (2008)
- [4] R.A. Khmelnskiy, V.A. Dravin, A.A. Tal, M.I. Latushko, A.A. Khomich, A.V. Khomich, A.S. Trushin, A.A. Alekseev, S.A. Terentiev *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **304** 5 (2013)
- [5] A.V. Khomich, R.A. Khmelnskiy, X.J. Hu, A.A. Khomich, A.F. Popovich, I.I. Vlasov, V.A. Dravin, Y.G. Chen, A.E. Karkin, V.G. Ralchenko *J. Appl. Spectrosc.* **80** 707 (2013)
- [6] B. Dischler *Handbook of Spectral Lines in Diamond. Vol. 1: Tables and Interpretations* (Berlin: Springer) 478 p. (2012)
- [7] O.N. Poklonskaya, A.A. Khomich *J. Appl. Spectrosc.* **80** 715 (2013)

ПОЛЕВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ АЛМАЗА

Ю.М. Юмагузин, Р.У. Шаяхметов, К.С. Назаров, Т.Р. Салихов

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г.Уфа

тел: (347) 2299644, эл.почта: yum-yulaj@yandex.ru

Алмазные нанопорошки, полученные детонационным способом, являются на сегодняшний день наименьшими наблюдаемыми частицами алмазной природы и, возможно, имеют большое количество еще неоткрытых свойств. Исследование этих образцов на поверхности острий, используя полевую электронную эмиссию, позволяет получать информацию об электронных свойствах. В работе [1] представлены результаты исследований полевой электронной эмиссии (вольтамперные характеристики) из покрытий с наноалмазными порошками различных модификаций. Анализ этих результатов показывает, что в случае кристаллитов, больших чем 2 нм, эффекты квантового ограничения незначительны, а распределение электростатического потенциала почти не меняется для кристаллитов, больших 1 нм. Поэтому покрытие из алмазных нанопорошков в данном случае можно принять как тонкий диэлектрический слой.

Приблизительная оценка изменения работы выхода по характеристикам Фаулер–Нордгейма полного тока показала понижение работы выхода эмиттера, покрытой алмазными нанопорошками, что, возможно, не совсем корректно считая неизменной микрогеометрию поверхности острия. Наиболее интересными оказались энергетические распределения эмитированных электронов, снятые при различных эмиссионных напряжениях (рис. 1).

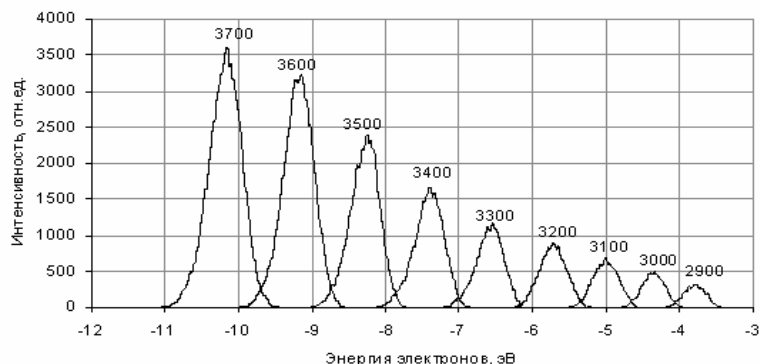


Рис.1. Энергетические распределения при различных эмиссионных напряжениях.

Вид и их поведение существенно отличаются от ранее исследованных алмазоподобных пленок [2], в которых наблюдалась общая трансформация распределения в виде уширения, сдвига и появления новых пиков в распределении свойственные полупроводящим материалам. В данном случае вид распределений почти не меняется, не считая очевидного возрастания интенсивности с увеличением напряжения. Однако заметен значительный сдвиг положения распределения с изменением эмиссионного напряжения. Обычно сдвиг распределений связывают с падением напряжения на самом диэлектрическом (полупроводящем) слое и в исследованных образцах составлял не более 1 В. Для алмазных нанопорошков он почти на порядок превышает эту величину (рис. 1) примерно в тех же пределах изменения эмиссионного напряжения. Если считать, что падение напряжения происходит на алмазном кристаллите то эта величина составляет порядка 107 В/см и сопоставим значением пробоя в алмазе. Возможно, здесь необходимо учитывать, что не один слой кристаллитов или же не совсем омический контакт металл–кристаллит. Из-

вестно из модельных представлений энергетического распределения электронов при полевой эмиссии, что высокоэнергетический край распределения связан с электронной температурой. Для металлических эмиттеров он неизменен и соответствует температуре самого эмиттера, т.к. нет проникновения внешнего поля и разогрева электронов, что доказано экспериментально. Другая картина складывается в случае диэлектрических или полупроводящих покрытий — проникающее внешнее поле может значительно разогреть электронов и появление в распределении «горячих» электронов. Это явление может способствовать к более интенсивной эмиссии, т.к. ток определяется прозрачностью барьера и функцией распределения электронов по энергиям в образце. Поскольку прозрачность барьера сильно возрастает с увеличением энергии электронов, разогрев электронов проникающим полем может существенно увеличить ток эмиссии. Здесь как раз реализуется преимущество полевой электронной спектроскопии, за счет туннельного характера эмиссии электронов мы можем знать электронную температуру и тем самым определить, что является ответственным за порог поля эмиссии. На рис. 2 приведена рассчитанная по высокоэнергетическому краю распределений (рис. 1) зависимость температуры электронов в градусах Цельсия от приложенного эмиссионного напряжения.

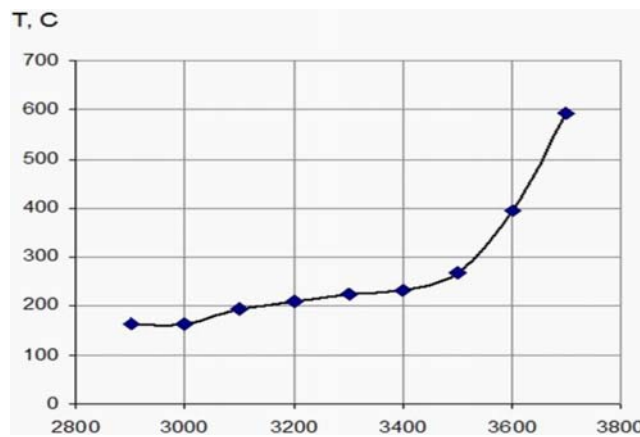


Рис.2. Зависимость электронной температуры от эмиссионного напряжения (В).

Нужно отметить, что данная зависимость хорошо коррелирует с вольт-амперной характеристикой тока в зонде. Приложение внешнего поля и его проникновение в алмазный слой при малой ее толщине вызывает наклон энергетических зон на протяжении всего слоя. В нашем случае особо малых толщин пленок и сильных полей возможно реализуется и ситуация, когда дно зоны проводимости в приповерхностной области оказывается ниже уровня Ферми системы и приводит к уменьшению порога эмиссии.

Литература

- [1] В.В.Жирнов и др. *ФТТ* **46** (4) 641 (2004)
- [2] С.А.Пшеничнюк, Ю.М.Юмагузин. *ЖТФ* **74** (5) 105 (2004)

THE SIZE EFFECT INFLUENCE ON THE OPTICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS CARBON FILMS MODIFIED BY PLATINUM NANOCLUSTERS

O.Yu. Prikhodko., N.K. Manabaev, S.Ya. Maksimova., S.L. Mikhailova

NNLOT al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

tel: (727) 377-3412, e-mail: oleg.prihodko@kaznu.kz

It is well established that amorphous diamond-like carbon films (a-C:H) are nanostructured materials whose matrix configuration with sp^3 -bonds contains graphite nanoclusters with sp^2 -configuration of valence bonds sized from 0.5 to 2 nm. Comparison of sp^3/sp^2 bonds in the films matrix depends on producing technology, in particular, on the deposition temperature. Modification of a-C:H films by the metal atoms (Ag, Au, Al, Cu, Pt, etc) chemically noninteracting with the matrix leads to the incorporation of the metal atoms in the graphite-like sp^2 - clusters by the intercalation mechanism. a-C:H<Me> films have nonlinear optical properties with the manifestation of the plasmon resonance absorption and represent a new class of nanostructured materials. Furthermore, the electronic properties of the a-C:H<Me> films depend on their thickness.

The aim of this work was in studying the influence of the a-C:H<Pt> films thickness on their optical properties.

a-C:H<Pt> film were obtained by ion-plasma magnetron sputtering in argon-hydrogen plasma. The Pt impurity concentration in the a-C:H<Pt> films was determined by energy-dispersive analysis by scanning electron microscope Quanta 3D 200i and reached 9 at.%.

It was found that decrease in thickness d of the pure graphite like a-C:H films were obtained at the deposition temperature 50°C leads to decrease of the optical absorption and the fundamental absorption edge shift towards higher energies. Herewith, the optical bandgap E_g of the films increases from 0.30 to 0.41 eV. Reduction of thickness d in the films containing platinum nanoclusters a-C:H<Pt> leads to the similar changes in their optical properties. However, increasing the concentration of Pt in the films, while reducing d , reflected in less increase in E_g . Optical band gap is increased from 0.10 to 0.15 eV, in the a-C:H <9 at.% Pt> films changing d from 150 to 50 nm.

It is shown that the reduction in thickness from 150 to 50 nm of pure diamond like a-C:H films, obtained at the deposition temperature 200°C leads, as well as in graphite like films, to a lower optical absorption and the fundamental absorption edge shift towards higher energies. However, the optical band gap of the films in this case increases from 2.00 to 3.35 eV. Decrease in the optical absorption and displacement of the fundamental absorption edge towards higher energies also observed in diamond like films a-C:H<Pt> modified by Pt nanoclusters, during the decrease in their thickness. Wherein a significant increase of E_g appears in Pt concentration from 0 to 5 at. %.

The established regularities of the size effect on the optical properties of a-C:H and a-C:H<Pt> films with graphite like and diamond like structure linked mainly with the effect of quantization which depends on the size and concentration of graphite like nanoclusters with sp^2 configuration of valence bonds in the matrix of the films.

Research were carried out within a grant 1093/GF KH MES RK framework

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $C_{60}<A_2B_6>$ ПО ДАННЫМ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

О.Е. Квятковский¹, И.Б. Захарова², М.А. Елистратова², В.М. Зиминов²,
Н.М. Романов³

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

²СПбГПУ, Санкт-Петербург

³Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland

тел: (812) 5529671, эл. почта: zakharova@rphf.spbstu.ru

Одной из перспективных областей применения композитов на основе C_{60} , в том числе с неорганическими полупроводниками, является создание эффективных оптоэлектронных устройств [1]. Для этого необходимо создание объемного гетероперехода, образуемого на гетерогранице донорного и акцепторного полупроводников композитной структуры. В связи с сильными акцепторными свойствами одним из наиболее широко используемых органических полупроводников является фуллерен и его модификации. В качестве донорных материалов используются различные органические и неорганические полупроводники. При этом, особый интерес вызывают неорганические полупроводники на основе A_2B_6 в связи с тем, что они широко используются в качестве солнечных элементов. Возможность создания новых композитных материалов на основе фуллерита с использованием молекулярной интеркаляции существенно зависит от того, насколько внедряемая молекула подходит как по своим размерам, так и по характеру химической связи, образуемой с углеродной матрицей. Ценную информацию об этом можно получить с помощью квантово-химических расчетов из первых принципов электронной структуры и равновесной геометрии супрамолекулярных комплексов [2].

В работе приводятся результаты квантово-химических расчетов *ab initio* супрамолекулярных комплексов $C_{60}CdHal$, $[C_{60}]_4CdHal$ и $[C_{60}]_6CdHal$ ($Hal=S, Te$), моделирующих дефекты образующиеся в фуллерите при абсорбции или адсорбции молекул теллурида (сульфида) кадмия. Расчеты электронной структуры комплексов были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP. Для расчетов спектров электронных возбуждений использовался метод зависящего от времени функционала плотности (TDDFT/B3LYP).

Найденные значения энтальпии формирования комплексов показывают, что их образование приводит к выигрышу энергии в районе 0,5–1,5 eV в зависимости от типа комплекса. Образование тетраэдрических комплексов $[C_{60}]_4CdTe$ с интеркалированной молекулой CdTe возможно только при значительном искажении геометрии тетраэдрической полости. Рассчитан энергетический спектр низколежащих возбужденных электронных состояний для линейных и октаэдрических комплексов (рис. 1). Найдено, что понижение симметрии при образовании комплексов приводит к появлению в электронном спектре разрешенных синглетных возбуждений, запрещенных в спектрах исходных компонент.

Проведено сравнение полученных результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными. Пленки были получены методом термического испарения в вакууме смеси органического акцептора электронов фуллерена C_{60} (99,98%) с неорганическими донорами CdS или CdTe.

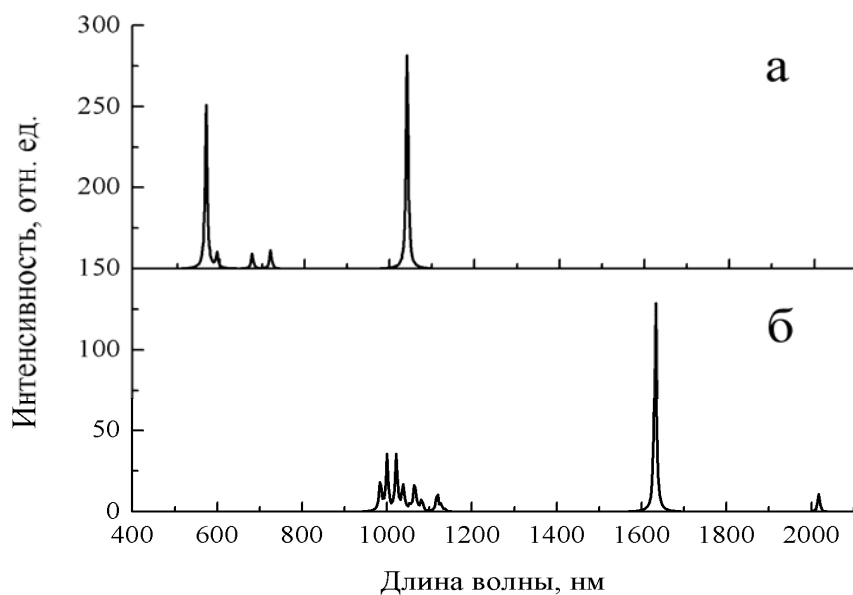


Рис. 1 Результаты квантово-химических расчетов спектра возбужденных состояний комплексов $C_{60}CdTe$: а) Для комплекса, состоящего из молекулы C_{60} и молекулы $CdTe$ расположенной параллельно связи 6-6 фуллерена; б) Для комплекса, состоящего из молекулы $CdTe$ находящейся внутри октоэдрической поры кластера из 4-х молекул фуллерена.

Вакуумное термическое испарение производилось методом вакуумного напыления из ячейки Кнудсена на холодную подложку, и привело к образованию аморфных пленок со случайным распределением акцепторных и донорных материалов. Метод позволяет получать высокооднородные пленки большой площади с статистически равномерным распределением веществ. Поверхность пленок и компонентный состав изучались с помощью растрового электронного микроскопа с энергодисперсионной приставкой.

Измерены спектры фотолюминесценции образцов в диапазоне длин волн 400–1000 нм. По сравнению с чистым фуллереном, в композитных пленках $C_{60}CdNaI$ обнаружен дополнительный пик в области длин волн 600–620 нм. При этом, с увеличением содержания халькогенида кадмия в пленке увеличивается относительная интенсивность излучения в этой области. Пик 600 нм соответствует энергии в 2 эВ, которая близка к расчетной энергии перехода $S1-S0$ фуллерена, поэтому интерпретация этого пика иногда связывается с проявлением запрещенного по симметрии перехода $S1-S0$. Можно предположить, что с добавлением в фуллереновую матрицу примеси вследствие деформации происходит снижение симметрии молекул фуллерена, и, следовательно, частично снимается запрет на переходы $S1-S0$, что согласуется с нашими теоретическими расчетами.

Литература

- [1] Y. Sun, G.C. Welch, W. L. Leong, C.J. Takacs, G.C. Bazan, A.J. Heeger *J. Nat. Mat.*, **11** pp. 44–48 (2012)
- [2] V.V. Chaban, V.V. Prezhdo, O.V. Prezhdo *J. Phys. Chem. Lett.* **4** pp. 1–6 (2013)

ДЕКОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЛЮМИНОФОРОВ ШУНГИТОВЫМ УГЛЕРОДОМ

М.В. Кескинова¹, С.В. Мякин¹, К.А. Огурцов¹, Е.С. Васина¹, М.М. Сычев¹,
Ф.И. Высикайло², В.В. Беляев³, Н.Н. Рожкова⁴

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

²Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

³Московский государственный областной университет, Москва

⁴Институт геологии, Карельский научный центр РАН, Петрозаводск

тел.: (812) 494-9397, эл. почта: ogurtsov@front.ru

Люминофоры на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ широко используются в составе различных электронных устройств – дисплеев, электролюминесцентных панелей и т.д. Одним из важнейших условий длительного и эффективного использования данных материалов является возможность регулирования их спектров, яркости и стабильности их излучения за счет специального легирования и модифицирования в дополнение к введению традиционно применяемых активаторов и добавок. В серии ранее выполненных нами исследований [1–4] было показано, что спектрально-яркостные характеристики электролюминофоров на основе ZnS в значительной степени зависят от функционального состава их поверхности, т.е. присутствия на ней центров Бренстеда и Льюиса с определенным химическим составом и донорно-акцепторными (кислотно-основными) свойствами, участвующих в формировании центров свечения и способных к активации или подавлению люминесцентных электронных переходов. Кроме того, была показана возможность направленной функционализации поверхности люминофоров различными физико-химическими методами, обеспечивающей значительное повышение яркости их свечения [1–3].

В продолжение рассматриваемых исследований в данной работе поверхностный слой промышленного электролюминофора состава ZnS:Cu модифицировали осаждением на его поверхность наночастиц шунгитового углерода (ШУ) — материала, обладающего высокой активностью поверхности и способного изменять донорно-акцепторные характеристики и электронную структуру поверхностного слоя материала даже при введении в микроколичествах. Кроме того, ожидалось что модифицирование поверхности проводящими частицами будет способствовать росту яркости электролюминесценции за счет эффекта концентрации электрического поля на частичках люминофора [6].

В результате модифицирования происходит снижение содержания центров с рКа 2.5 и увеличение содержания центров с рКа 2.1 на поверхности люминофора. Согласно [4], центры с рКа 2.5 соответствуют группам Cu_xSH , а центры с рКа 2.1 характерны для поверхности ШУ (их содержание на ней составляет около 8 мкмоль/г в сравнении с 0,1 мкмоль/г на поверхности исходного люминофора).

Возможными причинами наблюдаемого изменения функционального состава поверхности люминофора являются закрепление гидрофобного углерода в областях выделения преципитатов фазы Cu_xS , представляющих собой сравнительно более гидрофобные участки поверхности, а также специфическое взаимодействие частиц ШУ с функциональными группами, связанными с данной фазой. В результате за счет экранирования функциональных групп с рКа 2,5 или взаимодействия с их участием происходит снижение их содержания на поверхности модифицированных образцов с одновременным ростом содержания групп с рКа 2,1 принадле-

жащих ШУ. Это подтверждается увеличением относительной интенсивности люминесценции полосы с пиком в области 455 нм, соответствующей ассоциатам ионов меди в узле цинка с междоузельной медью $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_i$, образование которых является одной из стадий формирования кластеров сульфида меди в сульфиде цинка [7], поэтому можно полагать что количество ассоциатов вблизи выделений Cu_xS выше. Если допустить, что частицы ШУ на поверхности ZnS закрепляется на выделениях Cu_xS и способствуют концентрации поля вблизи них, то это объясняет рост относительной интенсивности люминесценции центров, которых также больше вблизи этих преципитатов.

Вместе с тем с увеличением количества вводимого ШУ наблюдается снижение общей яркости люминесценции исследуемых образцов, что может быть обусловлено формированием непрозрачного слоя на поверхности частиц люминофора.

Полученные данные позволяют сделать вывод о высокой чувствительности электролюминесцентных свойств исследуемых к изменению состояния поверхности материалов, что перспективно с точки зрения направленного регулирования характеристик промышленных люминофоров посредством модифицирования их поверхности.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 14-07-00277 «Комплексное исследование новых процессов формирования и свойств перспективных нанокompозитных материалов на основе оксидов и сульфидов металлов и углерода для электрооптических и оптоэлектронных устройств»

Литература

[1] Sychov M.M., Mjakin S.V., Nakanishi Y., Korsakov V.G., Vasiljeva I.V., Bakhmetyev V.V., Solovjeva O.V., Komarov E.V. *Study of Active Surface Centers in Electroluminescent ZnS:Cu,Cl Phosphors* Applied Surface Science. 2005. V. **244**. N 1–4. P. 461–464

[2] *Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов* Мякин С.В., Сычев М.М., Васильева И.В., Корсаков В.Г., Масленникова Л.Л., Сычева А.М., Абу-Хасан М.С., Якимова Н.И., Макаров А.В. СПб.: ПГУПС, 2006. 104 с.

[3] *Electron beam modification of solids: mechanisms, common features and promising applications*. Editors: Sergey V. Mjakin, Maxim M. Sychov, Inna V. Vasiljeva Nova Science Publishers, Inc., 2009

[4] Бахметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров *Журнал прикладной химии* 2010 Т. **83** № 11. С. 1170–1177

[5] Рожкова Н. Н. *Нанокремнезем шунгитов*. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. 100 с.

[6] И.А.Чмутин, Н.Г.Рывкина, А.Б.Соловьева, Н.Ф.Кедрина, В.А.Тимофеева, Н.Н.Рожкова, D.H.McQueen. Особенности электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем *Высокомолекулярные соединения*. Серия А. 2004. **46**. №6. С.1061–1070

[7] Милославский А.Г., Сунцов Н.В. Дефектная структура и центры свечения цинксульфидных люминофоров *Физика и техника высоких давлений* 1997 **7** № 2. С. 94–103

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ МЕТАЛЛОВ

С.В. Козырев³, В.И. Иванов-Омский¹, А.В. Сиклицкая^{1,2}, С.Г. Ястребов¹

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

²Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland

³Центр перспективных исследований СПбГПУ

эл. почта: Yastrebov@mail.ioffe.ru

Известно, что инкапсуляция нанокластеров металла в пленки гидрированного аморфного углерода при плазменном сораспылении графита и металла, в зависимости от типа металла, приводит к эффектам трех типов:

1. Наблюдение локализованного плазмона, проявляющегося в оптическом диапазоне спектра [1] (Широкая полоса поглощения с максимумом, рис.1).
2. Значительное увеличение поглощающей способности материала в микроволновом спектральном диапазоне [2] (рис.2).
3. Увеличение каталитической активности платины при ее инкапсуляции [3].

Именно поэтому технология инкапсуляции с помощью совместного магнетронного распыления графита и металла, может найти широкое применение для создания наноккомпозитов на основе металлов и аморфного углерода для использования в качестве биосенсоров, эффективных катализаторов и экранов микроволнового излучения. В настоящей работе приводится литературный обзор наших оригинальных работ и некоторые новые данные. Кроме того, обсуждаются основные причины, приводящие к упомянутым эффектам.

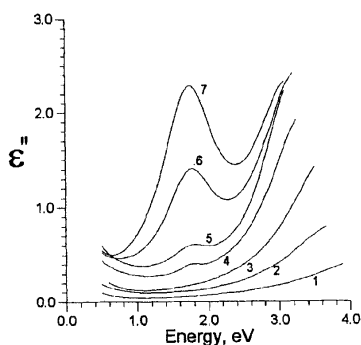


Рис.1. [1] Спектральная зависимость мнимой части диэлектрической функции аморфного гидрированного углерода, модифицированного медью: 1 — 0%; 2 — 3%; 3 — 6%; 4 — 14%; 5, 18%; 6 — 20%; 7 — 24%.

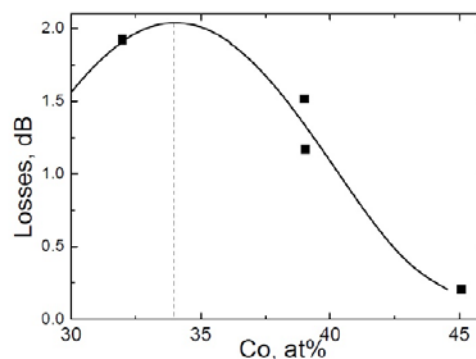


Рис.2. [2] Квадратами показаны экспериментальные точки потерь микроволнового поглощения (10 ГГц) в образце аморфного гидрированного углерода, содержащего нанокластеры Co, в зависимости от содержания кобальта. Сплошная линия выделяет тренд.

Литература

- [1] V.I. Ivanov-Omskii, A.V.Tolmatchev, S.G.Yastrebov *Phil.Mag.B* **73** 715 (1996)
[2] S. V. Kozyrev, V. I. Ivanov-Omskii, S. G. Yastrebov, T. K. Zvonareva, M. S. Chekulaev, A. V. Siklitskaya *Nanosist.: fiz. him. mat.* **5** 192 (2014)
[3] Т.К.Звонарева, А.А.Ситникова, Г.С.Фролова, В.И.Иванов-Омский *ФТП* **42** 331(2007)

Секция В
Аморфный гидрированный кремний
и сплавы на его основе

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ Si и ZnO

С.А. Васьков¹, А.Е. Кожин², Н.И. Сушенцов², С.А. Степанов², А.Р. Хадиев¹

¹Казанский Национальный Исследовательский Технический Университет им. А.Н. Туполева, г.Казань

²Поволжский государственный технологический университет, г.Йошкар-Ола

e-mail: sniyola@mial.ru

Одним из возможных вариантов применения многослойных структур на основе тонких плёнок Si и ZnO является их использование в составе тонкопленочных солнечных элементов (ТПСЭ) [1]. По сравнению с другими методами получения тонких пленок, таких как эпитаксиальный рост, технология магнетронного распыления представляет собой относительно дешевый метод осаждения пленочных покрытий на подложках, которые могут применяться при изготовлении ТПСЭ.

Целью данной работы состояла в отработке технологии получения, а также в изучении структурных свойств многослойных структур. Такие исследования позволяют разработать рекомендации по оптимизации технологического процесса для получения многослойных структур с параметрами, удовлетворяющими их использование в составе ТПСЭ.

Многослойные структуры на основе Si и ZnO были изготовлены на модернизированной установке магнетронного распыления [2]. Структура полученных многослойных покрытий представлена в таб. 1.

Таблица 1. Структура полученных образцов.

Слой \ Образец	A1	A2
Al	-	500 nm
Si(n)	200 nm	200 nm
Si(p)	200 nm	200 nm
ZnO	500 nm	500 nm

Анализ структуры многослойных тонких пленок проводился с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab, оснащенного вращающимся медным анодом. Фазовый анализ пленок проводился в геометрии Брэгга-Брентано. Анализ распределения кристаллических фаз по глубине проводился в геометрии скользящего падения с использованием оптики параллельных пучков.

На рис. 1. Отображена дифрактограмма образца A1, полученная в геометрии Брэгга-Брентано. Сравнение относительных интенсивностей дифракционных пиков от слоя оксида цинка с их табличными значениями позволило сделать вывод о том, что исследуемая пленка текстурирована по $\langle 002 \rangle$. Результаты анализа также позволили определить наличие кристаллической фазы по пику $2\theta = 43^\circ$. Кроме этого, на дифрактограмме имеется выраженный пик от аморфной фазы в диапазоне углов 2θ от 20° до 30° , который, вероятно, принадлежит как рентгеноаморфному слою кремния, так и стеклянной подложке.

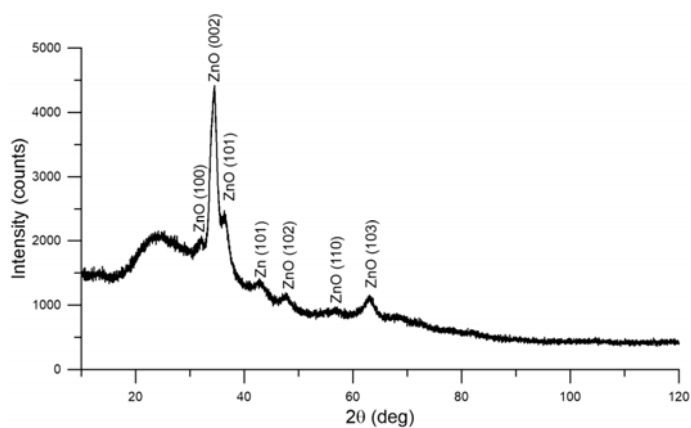


Рис. 1. Дифрактограмма образца А1, полученная в геометрии Брэгга–Брентано.

Анализ распределения кристаллических фаз по глубине исследовался посредством варьирования угла падения рентгеновского излучения (углы падения, равны 10° , 5° , 2° и 1°) (рис. 2).

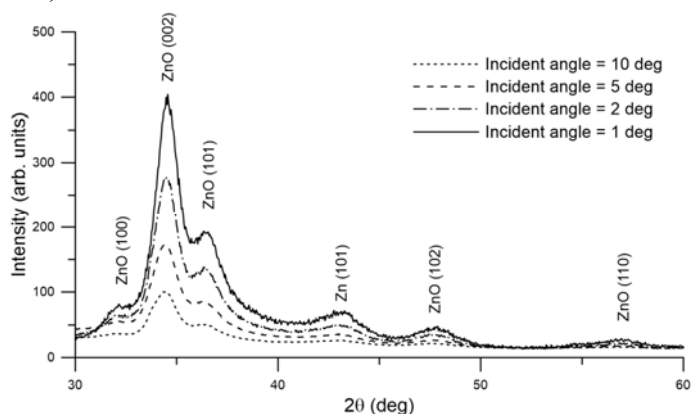


Рис. 2. Дифрактограммы образца А1, полученные в геометрии скользящего падения при различных углах падения рентгеновского излучения.

Последовательное уменьшение угла падения рентгеновского излучения позволило уменьшать толщину анализируемого слоя и проводить анализ распределения фаз по глубине. В результате данного анализа было отмечено увеличение отношения интенсивности пиков от кристаллической фазы к интенсивности фона и к интенсивности аморфного гало, расположенного в области углов 2θ от 20° до 30° (рис. 2). Причем наблюдалось одновременное и пропорциональное увеличение пиков от цинка и от оксида цинка (высота пиков 002 от ZnO и 101 от Zn увеличилась примерно в 4 раза при изменении угла падения от 10° до 1°), что говорит о том, что эти две фазы распределены на одной и той же глубине.

На рис. 3. Отображена дифрактограмма образца А2, полученная в геометрии Брэгга–Брентано. Сравнение относительных интенсивностей дифракционных пиков от слоя алюминия с их табличными значениями позволило сделать вывод о том, что исследуемая пленка сильно текстурирована по $\langle 111 \rangle$. Кроме дифракционного пика 111 на дифрактограмме наблюдается пик 222 следующего порядка отражения от данных плоскостей.

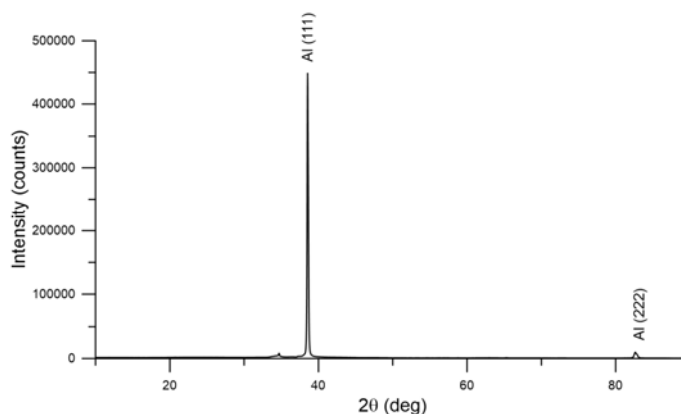


Рис. 3. Дифрактограмма образца А2, полученная в геометрии Брэгга–Брентано.

Последовательное уменьшение угла падения рентгеновского излучения в данном случае также позволило уменьшать толщину анализируемого слоя и проводить анализ распределения фаз по глубине (рис. 4). При уменьшении угла падения было замечено снижение интенсивности пика 111 от алюминия по отношению к фону, а также увеличение интенсивности дифракционных пиков, присущих оксиду цинка (100, 002, 101) и кристаллическому цинку (101). Данный эффект объясняется тем, что слой алюминия находится глубже слоя оксида цинка, и при уменьшении угла падения сигнал от этих слоев заметно уменьшается.

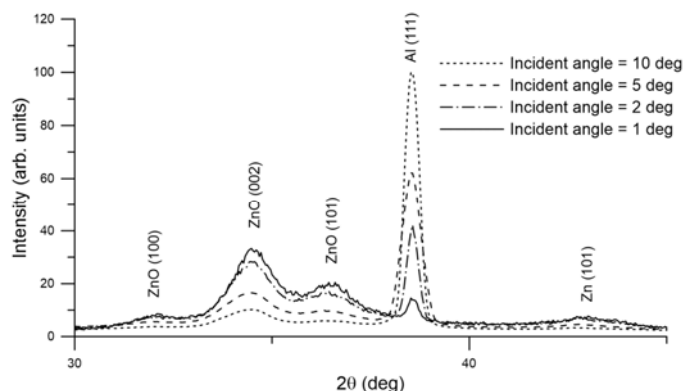


Рис. 4. Дифрактограммы образца А2, полученные в геометрии скользящего падения при различных углах падения рентгеновского излучения.

В результате анализа полученных данных, появилась возможность сформировать рекомендации по оптимизации процесса осаждения слоев Si и ZnO методом магнетронного распыления. Дальнейшие исследования будут направлены на совершенствование методики получения многослойных структур и изучение возможности их применения в составе ТПСЭ.

Литература

- [1] W.-J. Jeong, G.-C. Park. // *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2001)
- [2] Н.И. Сушенцов, А.В. Мороз, С.А. Степанов, А.А. Грибин Установка магнетронного распыления для формирования функциональных тонких плёнок *Материалы VII международной научно - технической конференции "Вакуумная техника, материалы и технология"* Под ред. С.Б. Нестерова, (Москва: НОБЕЛЛА) 2012 278с.

P- and N- TYPE MICROCRYSTALLINE SILICON OXIDE ($\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$) ALLOYS FOR APPLICATION IN THIN FILM SILICON SINGLE AND TANDEM JUNCTION SOLAR CELLS

V. Smirnov, A. Lambertz, F. Finger

IEK-5 Photovoltaik, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany

e-mail: v.smirnov@fz-juelich.de

We report on the development and application of p- and n-type hydrogenated microcrystalline silicon oxide ($\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$) alloys in single and tandem junction thin film silicon solar cells. Single junction amorphous (a-Si:H) and microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) solar cells are prepared in p-i-n deposition sequence where the $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ films serve as n-type layers, which helps to build up the electric field in the diode and reduce parasitic absorption. In tandem solar cells, consisting of amorphous (a-Si:H) and microcrystalline ($\mu\text{c-Si:H}$) silicon sub-cells, silicon oxide ($\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$) layers are placed between the sub cells, serving as an intermediate reflector (IR). Such IR layers should additionally fulfill requirements like appropriate refractive index, and serve as a nucleation layer to promote crystalline growth. Using $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ alloys we can enhance the optical band gap energy, adjust the refractive index over a considerable range, and dope the material p-type as well as n-type to make the material suitable for all these various tasks. The issues of stability against light induced degradation are also investigated. By using $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ doped layers, high efficiencies of 13.5% (initial) and 11.8% (stabilized) were achieved for tandem solar cells.

$\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ layers were deposited by RF PECVD at 185°C from mixtures of silane (SiH_4), carbon dioxide (CO_2) and hydrogen (H_2), with admixture of phosphine (PH_3) and trimethylboron (TMB) for n- and p- doping, respectively. The oxygen content was varied by the changes in $r_{\text{CO}_2}=\text{CO}_2/\text{SiH}_4$ during the deposition. Films were investigated by dark conductivity measurements, photothermal deflection and Raman spectroscopy to evaluate optical band gap (E_{04}) and crystallinity, respectively. Solar cells were investigated by current-voltage (J - V) measurements under AM 1.5 illumination, quantum efficiency (QE) and reflectance measurements.

We show that conductivity values of 10^{-5} S/cm, high E_{04} around 2.6 eV and low n around 2 can be achieved for both p- and n-type $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ materials. Due to the trade-off between electrical and optical properties, the optimal $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ material was found to have n around 2.4 and conductivity above 10^{-5} S/cm. When implemented in single junction (a-Si:H and $\mu\text{c-Si:H}$) solar cells as n-type layer, $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ results in the improvement in the short circuit current density. The efficiency of 12.3% and 9.6% were achieved in the case of a-Si:H and $\mu\text{c-Si:H}$ cells, respectively. When implemented in the tandem cell as p-type $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ IR, top cell current ($J_{\text{SC}}^{\text{top}}$) is increased by 0.6 mA/cm² up to 13.7 mA/cm². An application of n-type $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ IR results in the increase of the $J_{\text{SC}}^{\text{top}}$ up to of 14.2 mA/cm². While the $J_{\text{SC}}^{\text{top}}$ is higher when n-type $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ IR is used, the total cell current (defined as the sum of currents from top and bottom sub-cells) is reduced relative to the cell with p-type $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ IR, by 0.5 mA/cm². Improvement of reflectance spectra and internal quantum efficiencies indicates that the gain in the total cell current can be attributed to the reduced parasitic absorption in the spectral range between 600 to 900 nm.

The results of our study demonstrate that the properties of $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ can be conveniently tuned over a wide range to fulfil the necessary set of requirements for applications in tandem solar cells. A high efficiency of 13.5% was achieved in the case of tandem solar cell utilizing n-type $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ intermediate reflector (FF=71.7%, V_{OC} =1.33 V, J_{SC} =14.1 mA/cm²). A remarkable increase in top cell current and overall efficiency due

to incorporation of both p- and n-type $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ intermediate reflector demonstrates the suitability and high potential of $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ as a functional layer in tandem devices.

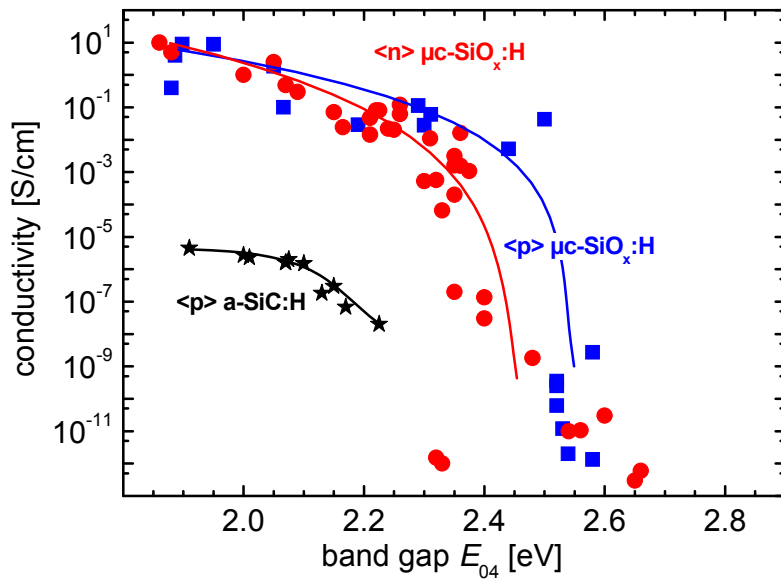


Fig. 1. Dark conductivity and optical band gap of p- and n-type $\mu\text{c-SiO}_x\text{:H}$ prepared over a wide range of compositions. The figure shows the trade-off between electrical and optical properties.

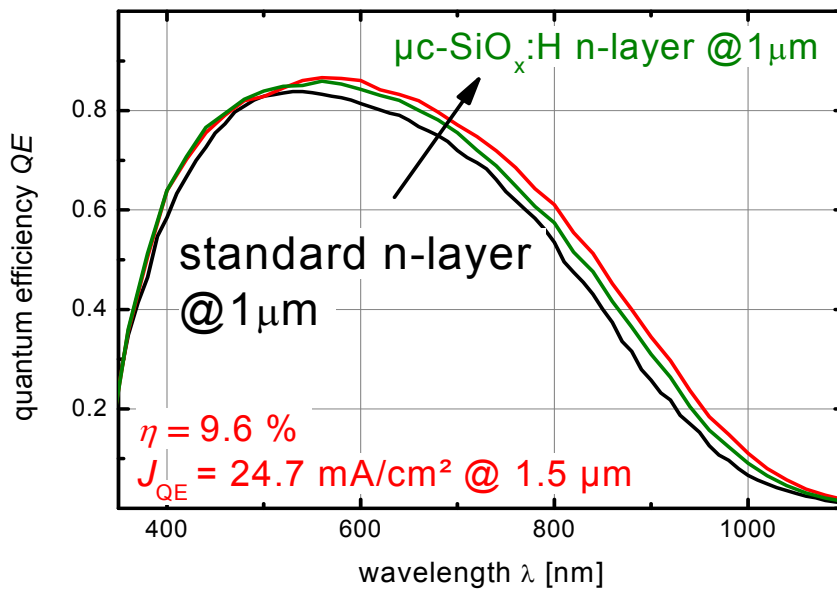


Fig. 2. Quantum efficiency curves of $\mu\text{c-Si:H}$ single junction solar cells with $\mu\text{c-SiO}_x$ n-layer, in comparison with a solar cell with standard n-layer. The figure shows an improvement in the long wavelength response.

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПРОВОДИМОСТИ НЕЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНОК a-Si:H ПОСЛЕ ИХ ОСВЕЩЕНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ 140⁰С

И.А. Курова, Н.Н. Ормонт

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

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

В последние годы в ряде работ исследовались эффекты фотоиндуцированного изменения свойств пленок a-Si:H при повышенных температурах [1–3]. Эти эффекты не наблюдались при температурах вблизи комнатных, что связано с существенным уменьшением скорости процессов, обуславливающих их. В нашей предыдущей работе был обнаружен аномальный эффект Стеблера–Вронского в высокочувствительных нелегированных пленках a-Si:H после их освещения при температурах выше 110⁰С [4]. Было показано, что наблюдавшиеся эффекты могут быть обусловлены образованием двух типов метастабильных дефектов: быстрых (одиночных оборванных связей) и медленных (оборванных связей вблизи Si-H связей). Энергетические уровни этих дефектов расположены ниже и выше середины запрещенной зоны, что определяет соответственно уменьшение или увеличение темновой проводимости пленок.

В данной работе исследовалась кинетика релаксации темновой проводимости (σ_d) тех же пленок a-Si:H после их освещения при температурах выше 140⁰С. На рис.1 показана кинетика релаксации в темноте (кривая 1) и при подсветках (кривые 2, 3) нормализованной темновой проводимости освещенной при температуре 150⁰С пленки.

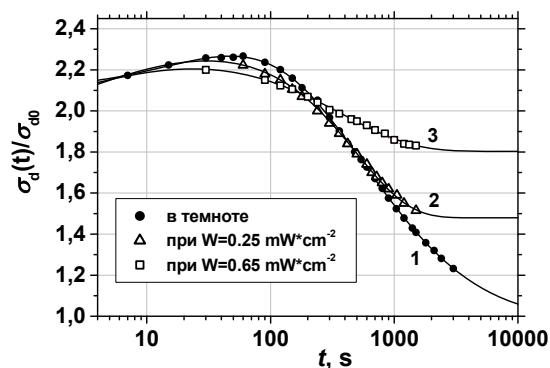


Рис.1.

Кинетика релаксации нормированной темновой проводимости освещенной в течение 600 сек. при T=150⁰С пленки a-Si:H в темноте (кривая 1) и при подсветках разной интенсивности:

W=0.25 мВт·см⁻² (кривая 2), W=0.65 мВт·см⁻² (кривая 3).

Видно, что релаксация темновой проводимости в темноте и при подсветке различны. Для обсуждения природы этого различия из кривых релаксации на рис.1 были вычислены временные зависимости скоростей релаксации темновой проводимости (рис.2).

Скорость термической релаксации темновой проводимости (V_T) определяют скорости термической генерации и релаксации быстрых и медленных дефектов. Предполагаем, что при подсветке термические скорости остаются неизменными, но и к ним добавляются скорости световой генерации и релаксации этих дефектов. Таким образом скорость релаксации σ_d при подсветке (V_{LT}) равна сумме

скоростей термической и световой релаксации $V_{LT} = V_T + V_L$ дефектов. Знаки скоростей процессов генерации и релаксации дефектов различны и зависят от того, увеличивают или уменьшают они величину σ_d пленки.

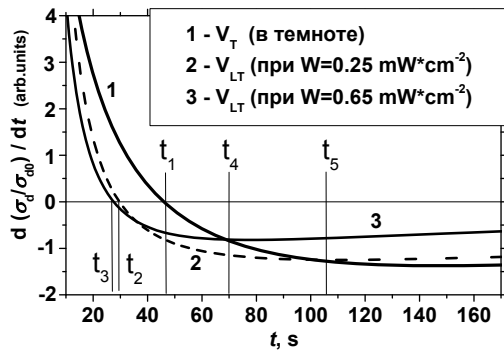


Рис.2. Кинетика скорости релаксации темновой проводимости освещенной в течение 600 сек. при $T=150^{\circ}\text{C}$ пленки a-Si:H в темноте (кривая 1) и при подсветках разной интенсивности:

0.25 мВт·см⁻² (кр. 2), 0.65 мВт·см⁻² (кр. 3). t_1 — $V_T=0$, t_2 — $V_{LT}=0$ (кр. 2), t_3 — $V_{LT}=0$ (кр. 3), t_4 — $V_{LT}=V_T$ (для кр. 3), t_5 — $V_{LT}=V_T$ (для кр. 2).

Из анализа скорости термической релаксации (кривая 1 на рис.2) следует, что в начальный период релаксации (до времени t_1 , когда $V_T=0$) определяющим процессом является релаксация быстрых дефектов (положительный знак V_T вследствие увеличения σ_d), а при $t > t_1$ — релаксация медленных дефектов (отрицательный знак скорости V_T вследствие уменьшения σ_d).

Временная зависимость скоростей релаксации $V_{LT} = V_T + V_L$ более сложная (кривые 2, 3) и ее можно разделить на четыре участка для каждой кривой. Рассмотрим кинетику скорости релаксации σ_d при меньшей подсветке. На начальном участке времени до t_2 (кривая 2) скорость V_{LT} положительна, как и V_T , но меньше по величине. Это означает, что знак скорости световой релаксации V_L отрицателен. Следовательно, на этом участке времени наблюдается световая релаксация медленных дефектов. В области времен от t_2 до t_1 скорость V_T положительна, а V_{LT} отрицательна, т.е. световая релаксация медленных дефектов становится преобладающим процессом. В областях от t_1 до t_5 скорости V_T и V_{LT} отрицательны и V_{LT} по абсолютной величине больше V_T . Это указывает на то, что процесс световой релаксации медленных дефектов преобладает. В момент времени t_5 скорости сравниваются, а при временах $t > t_5$ скорость V_{LT} по абсолютной величине становится меньше V_T и уменьшается со временем до нуля при $t > 10^3$ сек., когда наступает баланс скоростей генерации и релаксации медленных дефектов. Изменение абсолютной величины V_{LT} и уменьшение ее со временем при $t > t_1$ связано с тем, что процесс световой генерации медленных дефектов становится существенным. При большей интенсивности подсветки наблюдается аналогичная зависимость скорости релаксации V_{LT} от времени, однако из-за увеличения интенсивности увеличиваются скорости световых процессов и границы временных участков изменяются. Т.о. в работе установлено наличие процессов фотоиндуцированной релаксации медленных метастабильных дефектов, образованных освещением нелегированной пленки a-Si:H при температурах выше 150°C .

Литература

- [1] I. Sakata, T. Kamei, M. Yamanaka *Phys. Rev. B*, **76** p. 075206 (2007)
- [2] K. Takeda, K. Morigaki, H. Hikita, P. Roca i Cabarrocas *J. Appl. Phys.* **104** p. 053715 (2008)
- [3] K. Morigaki, H. Hikita *Phys. Status Solidi C* **8** No 9, p.2564 (2011)
- [4] И.А. Курова, Н.Н. Ормонт *ФТП* **47** вып.6, с.757 (2013)

ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF a-SiGe:H AND pm-SiGe:H FILMS DEPOSITED BY PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION ON PLASTIC SUBSTRATES

C.A. Ospina, [A. Kosarev](mailto:A.Kosarev@inaoep.mx), M. Moreno, A. Itzmoyotl

National Institute for Astrophysics, Optics and Electronics, Puebla, 72840, Mexico
carlospina@inaoep.mx, akosarev@inaoep.mx, mmoreno@inaoep.mx

Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) allows fabrication of photovoltaic (PV) structures on flexible plastic substrates. It is attractive to have plastic substrate with wide range of optical transmission to provide better collection of solar light. However, the plastic substrate should meet many requirements (stability in vacuum, minimum deformations after deposition, surface morphology etc) rather than only wide optical transmission. Only few publications reported on plastic substrate effect on electronic properties.

In this work we report the study of electronic properties for amorphous a-SiGe:H and polymorphous pm-SiGe:H films deposited by low frequency PECVD on three types of plastic substrate: a) Polyimide, b) Teflon, and c) PEN. The films were deposited by low frequency PECVD under the same conditions with different substrate temperatures were different $T_d = 80, 120, 160$ and 200°C .

Surface morphology of the films was studied by AFM providing such characteristics as roughness, correlation length, skewness and kurtosis. Optical properties were characterized by measurement of spectral dependence of optical absorption and such parameters as optical gap, Urbach energy, and defect absorption were extracted. Temperature dependence of conductivity providing room temperature conductivity and activation energy were used as parameters of equilibrium charge carriers, while photoconductivity characterized photo-induced carriers. It was observed that morphology characteristics changed with T_d non monotonously and showed some extrema at $T_d = 160^\circ\text{C}$. It was observed in a-SiGe:H and pm-SiGe:H films that average height of grain $\langle H \rangle$ has less variation for polyimide substrate. Higher values of $\langle H \rangle$ are always found in films deposited on Teflon substrates. Average grain diameter $\langle D \rangle$ decreases with T_d in the films deposited on PEN substrate while in the films on Teflon and polyimide $\langle D \rangle$ increases with T_d . Skewness γ_3 , in the films deposited on Teflon is negative. In the films deposited on polyimide the γ_3 values are close to zero. The values for kurtosis γ_4 near to 3 were observed in the films deposited on polyimide (with hill dominating morphology) indicating that hill form is close to Gauss one. Different behavior of $\gamma_4(T_d)$ showed pm-SiGe:H and a-SiGe:H films on Teflon substrate: γ_4 increases with T in the first case and reduces in the second.

Conductivity characteristics (activation energy E_a , room temperature conductivity σ_{RT}) measured on Corning 1737 glass substrate are different for a-SiGe:H and pm-SiGe:H. The activation energy E_a in a-SiGe:H films deposited on Teflon decreases with T_d . In pm-SiGe:H films activation energies are larger than those in a-SiGe:H films. pm-SiGe:H films show minimum conductivity at room temperature σ_{RT} at $T_d = 160^\circ\text{C}$. Fermi energy E_F , for a-SiGe:H films on Teflon reduces monotonously with T_d , while pm-SiGe:H films shows maximum at $T_d = 160^\circ\text{C}$.

Optical band gap E_g for a-SiGe:H films decreases with T_d , while for pm-SiGe:H films it increases with T_d . Urbach energy E_U raises with T_d in a-SiGe:H films. Urbach energy in

pm-SiGe:H films firstly decreasing in the temperature range of $T_d = 80 - 120^\circ\text{C}$ and then increasing in the range of $T_d = 120^\circ\text{C}$ and 200°C .

Maximum photoconductivity σ_{ph} was observed in a-SiGe:H films on PEN substrate at $T_d = 160^\circ\text{C}$ and minimum on polyimide substrate. Maximum σ_{ph} in pm-SiGe:H films was revealed at $T_d = 120^\circ\text{C}$. σ_{ph} raises with T_d in the films deposited on PEN substrate. Films deposited on polyimide substrate have lower σ_{ph} than that on other substrates. For films fabricated on Teflon substrates, σ_{ph} grows with T_d . In pm-SiGe:H films there is a maximum σ_{ph} at $T_d = 120^\circ\text{C}$ and minimum at $T_d = 160^\circ\text{C}$ in the substrates studied. Some PV structures were also fabricated and their properties are discussed.

Acknowledgement: This work is supported by SENER-CONACYT project No. 152244.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ Me/a-Si:H

Д.В. Алмазов¹, С.П. Вихров¹, Н.В. Вишняков¹, О.И. Коньков², В.Г. Мишустин¹

¹Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

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

тел: (4912) 46-03-66, факс: (4912) 92-22-15, эл. почта: rcpm-rgrtu@yandex.ru

Целью данной работы было экспериментальное исследование влияния технологических особенностей получения структур Ti/a-Si:H/c-Si/Al на их контактные свойства, и, в частности, дополнительной обработки поверхности a-Si:H ионами аргона на свойства контакта Ti/a-Si:H.

В работе представлены результаты исследования вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных (ВФХ) характеристик структур Ti/a-Si:H/c-Si/Al, полученных при различных условиях: температура и время напыления пленки a-Si:H, тип проводимости и степень легирования кремниевой подложки, дополнительная обработка поверхности пленки a-Si:H ионной бомбардировкой. Экспериментальные образцы представляют собой пленку a-Si:H, осажденную на подложку из кристаллического кремния (c-Si). Контакт к c-Si выполнен из Al, на поверхность a-Si:H нанесены электроды из Ti методом магнетронного распыления. Характеристики образцов и результаты их исследования приведены в табл. 1. В таблице Φ пр, Φ обр — высота барьера структуры Ti/a-Si:H/c-Si/Al, рассчитанная по ВАХ при «прямом» и «обратном» включении, соответственно.

ВАХ и ВФХ измерены с помощью моста полной проводимости Agilent E4980 (Agilent Technologies США). Управление измерительным стендом и обработка экспериментальных результатов проводились с помощью виртуального прибора, реализованного в среде инженерно-графического проектирования LabView [2].

Таблица 1. Характеристики экспериментальных образцов

№	Тип подложки	T _s , °C	t, мин	h, мкм	Обработка в плазме Ar ⁺	J _{пр} , А/см ² , (V = 1В)	J _{обр} , А/см ² , (V = -1В)	Φ пр, В	Φ обр, В
1	ЭКДБ/0.03	230	90	0.9	-	3.1×10^{-5}	5.3×10^{-5}	0.83	0.75
2	ЭКДБ/0.03	230	150	1.5	+	2.5×10^{-5}	8.2×10^{-5}	0.79	0.71
3	ЭКДБ/0.03	230	150	1.5	-	1.8×10^{-5}	4.1×10^{-5}	0.81	0.76
4	ЭКЭС/0.01	170	300	3	-	9.2×10^{-6}	1.7×10^{-5}	0.82	0.78
5	КЭФ/2	220	300	3	-	1.5×10^{-5}	2.3×10^{-5}	0.82	0.77

Типовые ВАХ для всех образцов имеют экспоненциальный характер вне зависимости от полярности приложенного напряжения. "Прямым" в данном случае принимается такое подключение структуры, когда к Ti электроду приложен положительный потенциал, "обратным" – отрицательный. Поскольку характер зависимости тока от напряжения при изменении его полярности не изменяется, можно сделать вывод о наличии барьера как в структуре Ti/a-Si:H, так и в структуре a-Si:H/c-Si, поскольку контакт Al/c-Si является омическим [3]. Асимметрия ВАХ указывает на то, что электрофизические свойства структур отличаются, причем наибольшее влияние на свойства системы Ti/a-Si:H/c-Si/Al оказывает контакт

Ti/a-Si:H, поскольку при изменении типа проводимости и удельного сопротивления подложки c-Si существенных изменений ВАХ не наблюдается (табл. 1) [3].

Измерение вольт-фарадных характеристик (ВФХ) на высоких частотах (≥ 1 МГц) показывает независимость емкости от напряжения: величина измеряемой емкости равняется значению геометрической емкости структуры. На низких частотах (≤ 5 кГц) наблюдается зависимость емкости от напряжения, что является характерной картиной при исследовании материалов с низкой подвижностью носителей заряда [4]. Частотные особенности ВФХ позволяют сделать вывод, что емкостные свойства структуры определяются главным образом пленкой a-Si:H, а именно распределением ОПЗ барьеров по толщине a-Si:H [5].

При обработке поверхности пленки a-Si:H ионами Ag^+ , как видно из ВАХ, плотность как «прямого» так и «обратного» токов увеличивается по сравнению с образцом без обработки, причем при "обратном" включении это увеличение более заметно, чем при "прямом" (образцы №2 и №3, табл. 1). Это можно объяснить тем, что при бомбардировке поверхности пленки a-Si:H ионами Ag^+ в приповерхностном слое пленки возрастает число дефектов, что приводит к увеличению плотности электрически активных состояний, локализованных в щели подвижности. В свою очередь, это приводит к понижению эффективной высоты барьера на контакте Ti/a-Si:H за счет квантово-механического туннелирования носителей заряда через барьер.

Таким образом, можно говорить об улучшении омических свойств контакта Ti/a-Si:H при введении в технологию изготовления структур дополнительной операции ионно-плазменной очистки поверхности пленки a-Si:H перед формированием металлического контакта, что находится в хорошем согласии с результатами, полученными в работах [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ на оборудовании Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета (РЦЗМкп РГРТУ).

Литература

- [1] А.П. Авачёв, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, К.В. Митрофанов, В.Г. Мишустин, А.А. Попов *Патент РФ № 2392688* (2010)
- [2] А.В. Ермачихин, В.Г. Литвинов, Н.Б. Рыбин. *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014610621* (2014)
- [3] Д.В. Алмазов, С.С. Балаганский, Ю.В. Воробьев, В.Г. Мишустин *Аморфные и микрокристаллические полупроводники*. (Труды VIII Международной конференции, Санкт-Петербург). С. 30–31, (2012)
- [4] В.Г. Мишустин. *Исследование влияния локализованных состояний на распределение пространственного заряда в барьерных структурах на основе неупорядоченных полупроводников* (Дисс. канд. физ.-мат. наук: Рязань) 185 с. (2008)
- [5] А.Ю. Борисов *Диагностика наноматериалов и наноструктур*. (Труды Всероссийской молодежной школы-семинара, Рязань), С. 169–173, (2013)

ПОГЛОЩЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ ЧАСТИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОЛУПРОВОДНИКАМИ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ НАЛИЧИЕМ ДЕФЕКТНЫХ ЦЕНТРОВ

А.И. Шевченко¹, А.С. Мазинов^{1,2}

¹Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь

²Крымский научный центр, Симферополь

тел: +38 (0652) 60-82-60, факс: +38 (0652) 51-71-35, эл. почта: mas@crimea.edu

Специфическая особенность аморфной матрицы тонкопленочных элементов как нельзя лучше используется в оптоэлектронике, в частности для построения фотоэлектрических батарей. Именно разупорядоченность и неоднородность структуры позволяет создавать широкий набор колебательных центров, которые являются поглощающими резонаторами для падающего широкополосного излучения. Однако, неоднозначность и многовекторность физико-технологических процессов роста наноструктурной матрицы при относительно высоких скоростях и низких температурах значительно осложняют задачу получения стабильных полупроводниковых структур с заданными макропараметрами. Для полного понимания столь неоднозначных процессов необходимо теоретическое обоснование на основе микро- и макропараметров, а также их экспериментальное согласование.

Поглощение в хвостах запрещенной зоны

В работе предложено представление аморфного полупроводника как структуры состоящей из псевдокристаллической и аморфной части. При этом вводится допущение, что эти независимые симметрии не взаимодействуют. Поэтому их общий коэффициент поглощения будет складываться из коэффициентов поглощения каждой из составляющих.

Энергетическую картину аморфного или поликристаллического полупроводников можно описать псевдозонами (валентной E'_v , проводимости E'_c) и макроскопической периодичностью локализованных центров (рис. 1). В запрещенной зоне аморфного материала, в частности кремния, энергетические уровни различных дефектов (E_j): одинарных (V), кратных вакансий (V–V), включений атомов примеси (V-donor), инородных атомов (рис. 1) при падении оптической электромагнитной волны могут рассматриваться как локальные резонансные центры. А наличие большого спектра дефектов, образующих хвосты зон, обеспечивает широкополосность поглощения.

Такой подход позволяет описать взаимодействие падающей оптической волны с дефектной составляющей материала как вынужденное гармоническое колебание осциллятора, имеющего дипольный момент $D_{nm} = ex$. Положительный заряд — это заряд ядра с внутренней электронной оболочкой, отрицательный — заряд внешнего электрона. В результате поглощения фотона на дефектном центре электрон переходит в зону проводимости и может участвовать в переносе зарядов. Частота поглощаемого фотона определяется по формуле [1, 2]:

$$\nu = \frac{E_c - E_j}{h}, \quad (1)$$

где E_c — энергия зоны проводимости, E_j — энергия дефектного центра, h — постоянная Планка.

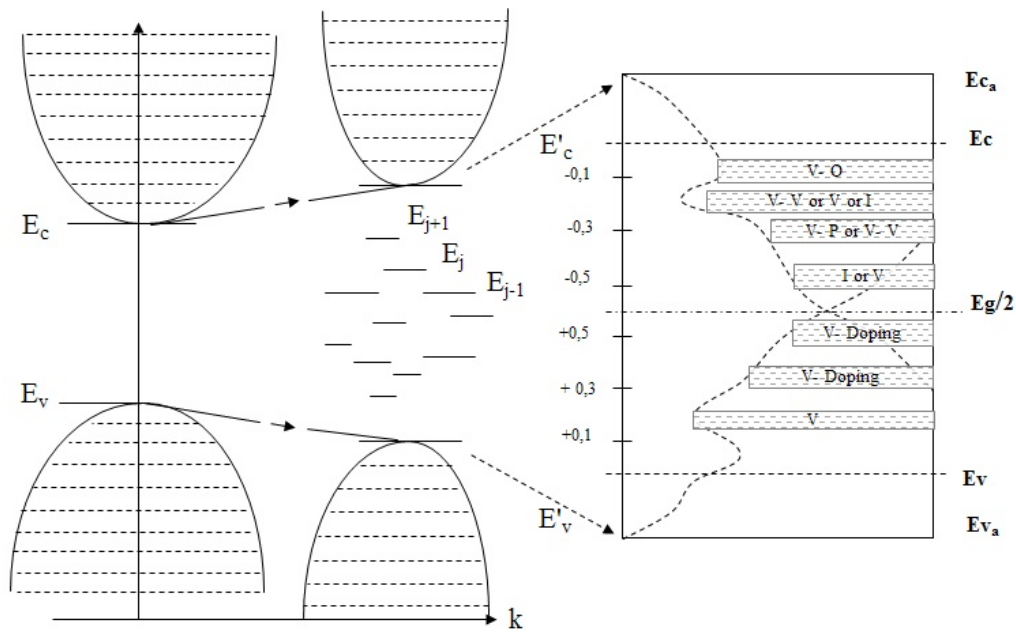


Рис. 1 Зонная аппроксимация дефектного полупроводника.

В результате применения такой модели для описания спектра поглощения дефектной структуры коэффициент поглощения можно представить, как:

$$\alpha_a(\lambda) = \sum_{j=1}^K \frac{4\pi e^2 N_c b_j \omega^2 \gamma_j}{c m_0 \left[\left(\left(\frac{E_g}{2\hbar} - \frac{\xi_j}{\hbar} \right)^2 - \omega^2 \right)^2 + \omega^2 \gamma_j^2 \right]} \quad (2)$$

В формуле частота перехода была показана через энергетический параметр дефекта ξ_j , который представляет собой энергию дефекта по отношению к середине ширины запрещённой зоны рассматриваемого аморфного полупроводника. b_j – повторяемость дефектов [3].

Экспериментальные исследования спектра поглощения тонких плёнок a-Si

Нами был рассмотрен ИК спектр аморфного кремния в длинноволновой части диапазона. Экспериментальные образцы представляли собой пленки гидrogenизированного кремния (a-Si и a-Si:H) и были получены на магнетронной установке типа УРМЗ.279.014, при давлении в рабочей камере 10^{-2} – 10^{-3} Па, напряжении и токе мишени — 500–650 В и 1,5–2 А соответственно. Скорость роста пленок составляла 0,1–0,4 мкм/мин. В качестве базисных подложек при осаждении пленок использовались структуры на основе ситалла (ЩЕО 781 001 0У, ЩУ 7. 817 002-15, Ст-50-1-1-0.6) и высококачественного стекла.

Связь центров с микроскопическими параметрами кремниевой структуры, согласно формуле (2), осуществляется подбором коэффициентов b_j и ξ_j , характеризующими аморфность материалов.

Литература

- [1] C.L. Tang *Fundamentals of Quantum Mechanics for Solid State Electronics, Optics* (Cambridge University Press) p. 208 (2005)
- [2] Ф.А. Королёв *Теоретическая оптика* (М) 1966
- [3] A.C. Mazinov, A.I. Shevchenko *The Quantization of the Absorption Spectrum for Amorphous Semiconductor Films Nanomaterials: Applications and Properties* 2 2 pp (2013)

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ВЫСОКООМНОМ КРЕМНИИ

А.М. Данишевский, И.М. Котина, О.И. Коньков, Е.И. Тербуков, Л.М. Тухконен
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе

В данной работе экспериментально исследовались гетероструктуры a-Si:H/c-Si на подложках высокоомного p-Si с различным удельным сопротивлением, толщиной аморфных пленок, материалом контактов, рассматривалось влияние указанных параметров на фотоэлектрические свойства указанных гетероструктур.

Исследуемые гетероструктуры создавались на бездислокационном кремнии р-типа с удельным сопротивлением 1,5–40 kOhm*cm и временем жизни 500–1000 μ s. Пластины 16 mm в диаметре и толщиной 1mm с поверхностной ориентацией (111) шлифовались, травились в смеси HF:HNO₃ (1:8) и промывались деионизованной водой. Аморфные пленки осаждались на подложку в плазме высокочастотного тлеющего разряда из смеси газов: SiH₄/Ar (0,34:1) при T=250°C, толщины пленок – в диапазоне 150-2000 Å. На аморфную пленку путем вакуумного напыления через маску наносились металлические контакты из алюминия или нихрома диаметром 3 mm. Предварительно формировался тыловой омический контакт к кристаллическому кремнию путем вакуумного напыления алюминия и прогрева при 450°C.

Было выяснено, что для кремниевых подложек с удельным сопротивлением в указанном диапазоне наблюдаемый в оптическом диапазоне спектра фотосигнал довольно слабо зависит от расстояния светового пятна до металлического контакта на аморфной пленке. Это оказалось возможным объяснить, предположив наличие приповерхностного проводящего инверсионного слоя в Si, определяющего сбор на контакт удаленных фотоносителей. Наиболее информативно данное предположение вытекало из следующих экспериментов. В первом из них на поверхности аморфной пленки создавалось два малых по площади контакта (1, 2) на расстоянии 8 mm друг от друга. Цепи обоих контактов 1 и 2 были замкнуты по отдельности с тыловым контактом 3, и в них измерялись фото- и темновой токи. Когда световой зонд ($\lambda=700$ nm) устанавливался рядом с контактом 2, а в цепи контакта 1 величина обратного смещения изменялась от 0 до 0,5 В, то фототок короткого замыкания в цепи контакта 1 увеличивался, а в цепи контакта 2 при этом уменьшался. При таком же изменении смещения на контакте 2 картина оказывалась обратной: увеличивался ток в цепи 2, а в цепи 1 — уменьшался. Перемещение световой полосы от одного контакта к другому не изменяло характера наблюдаемой картины.

В случае, когда на поверхность аморфной пленки (по ее периферии) наносился круговой контакт, положение светового зонда на пленке внутри кругового контакта вообще не влияло на величину фототока. Данные факты свидетельствуют о том, что сбор неравновесных носителей осуществляется с расстояний, значительно превышающих диффузионную длину. Последнее возможно лишь при наличии проводящего инверсионного канала.

Характер спектров фоточувствительности (ФЧ) исследуемых структур зависел от приложенного обратного смещения, удельного сопротивления (ρ) подложек и толщин аморфных пленок. Для относительно небольших значений ρ (1,5–2,0 kOhm*cm) фототоки короткого замыкания (кз) значительно зависели от наличия смещения. С увеличением значений ρ эта зависимость ослаблялась. Для длин волн $\lambda > 600$ nm поглощение света в аморфной пленке относительно мало, и

фотоносители возникают в основном в с-Si. Без смещения величина контактного потенциала ψ_k в случае подложек с $\rho = 1,5-2,0 \text{ k}\Omega\text{m}\cdot\text{cm}$ оказывается недостаточной для полного сбора фотоносителей. Приложение обратного смещения значительно увеличивает сбор фотоносителей на контакт.

При освещении узким пучком света на некотором расстоянии от переднего контакта сбор попавших на контакт неравновесных электронов определяется рядом факторов: транспортом вдоль канала, величиной разрыва в зонах проводимости, состояниями на границе раздела, определяющими захват и рекомбинацию носителей и транспортом через аморфную пленку. Для транспорта вдоль канала необходимо наличие в нем тянущего поля. Такое поле даже при отсутствии обратного смещения возникает за счет градиента поверхностных потенциалов на гетерогранице под металлическим контактом и вне его. Попавшие в инверсионный канал электроны инжектируются в потенциальную яму под контакт и преодолевают границу раздела за счет эмиссии «горячих» электронов или туннелирования термолизованных. Отсюда ясно, какую роль играет толщина пленки. Исходя из вышесказанного, понятно влияние поля на величину фотосигнала. При приложении обратного смещения увеличивается толщина слоя объемного заряда (ОЗ) и тянущее поле в инверсионном канале за счет увеличения градиента поверхностного потенциала и краевых эффектов. Уменьшается также высота гетеропереходного барьера и при этом увеличивается скорость прохождения гетерограницы.

Влияние приложенного смещения слабее в образцах с более высокоомной подложкой, т.к. в этом случае толщина слоя ОЗ достаточно велика и без поля. Кроме того, и изгиб зон в с-Si оказывается заметно меньше. На рис. 1 приведен спектр квантовой фоточувствительности гетероструктуры, приготовленной на подложке с $\rho=40 \text{ k}\Omega\text{m}\cdot\text{cm}$, измеренной как без смещения, так и со смещением.

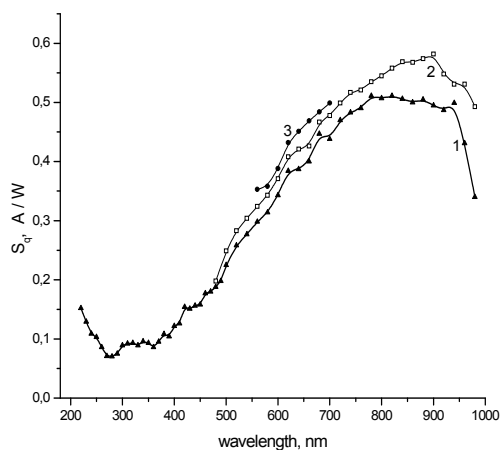


Рис. 1. Спектры ФЧ S_q гетероструктуры ($\rho_{Si}=40 \text{ k}\Omega\text{m}\cdot\text{cm}$) с Al контактом: 1 — без смещения; луч света в 2 mm от контакта; 2 — со смещением 0,375 V; 3 —1,6 V.

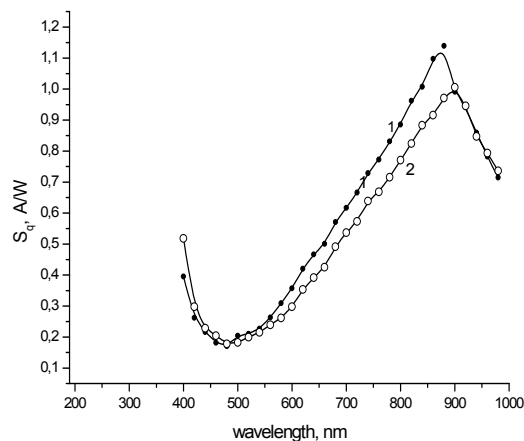


Рис.2. Спектры ФЧ S_q гетероструктуры ($\rho_{Si}=21 \text{ k}\Omega\text{m}\cdot\text{cm}$) с NiCr контактом: 1 — луч ($2\times 5 \text{ mm}^2$) на расстоянии 2 mm от контакта; 2 — луч на расстоянии 5 mm от контакта

Проблемным вопросом является наличие коротковолнового подъема ФЧ при $\lambda < 460 \text{ nm}$ (2,7 eV), наблюдавшегося для NiCr контакта к аморфной пленке (рис. 2). В этом случае свет поглощается преимущественно в аморфной пленке. Так при $h\nu=3 \text{ eV}$ ($\lambda=413 \text{ nm}$) через пленку толщиной 300 Å до подложки дойдет только 16% первоначальной интенсивности света. Возможность вклада в фототок фотоносителей, создаваемых в аморфной пленке на расстоянии нескольких мил-

лиметров от контакта представляется не достаточно ясной, и поэтому целесообразно рассматривать только транспорт электронно-дырочных пар, генерируемых в c-Si. Рост фототока в поверхностно-канальных МДП фотоэлементах на основе кремния за счет роста внутреннего фотоэффекта в кремнии происходит при $h\nu > 4$ eV. Для образца с Al контактом также наблюдался подъем ФЧ при $h\nu > 4,4$ eV (рис. 1). Т.о, механизм, обуславливающий подъем ФЧ при $h\nu > 2,7$ eV, наблюдавшийся на образцах с NiCr контактом, остается не ясным.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ

М.Д. Шарков¹, М.Е. Бойко¹, А.В. Бобыль¹, А.М. Бойко¹, С.Г. Конников¹

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
тел: (812) 292-7985, факс: (812) 297-1017, эл. почта: mischar@mail.ru

С помощью методики малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) исследован набор из двух типов образцов пористого микрокристаллического кремния, произведенного для применения в панелях солнечных элементов.

На основе данных дифференциальной рентгеновской порометрии и результатов измерений угла полного внешнего отражения (ПВО) получены оценки объемной доли пор в образцах.

Определены размеры зерен Si, формирующих смектические матрицы в образцах. Показано, что в двух отдельных образцах, относящихся к разным типам, высоты зерен кремния составляют около 230 нм и 23 нм соответственно — вместо технологически запланированных 200 нм и 20 нм.

Был проведен отдельный анализ образца, у которого была ранее уточнена подложка с целью определения расстояния между зернами кремния в смектической матрице. В результате было установлено, что эти расстояния составляют около 100 нм, а на поверхности образца образовался слой в виде локально упорядоченной матрицы из зерен аморфного кремния размером около 3 нм.

Приведены высоты зерен Si, полученные в результате исследования двух наборов образцов $\mu\text{-Si}$ на основе методики МУРР. Показано, что высоты зерен могут принимать значения от 205 до 240 нм и от 20 до 23 нм для соответствующих наборов образцов, откуда следует неравномерность технических характеристик панелей солнечных элементов вдоль поверхности панели.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПР В ПЛЕНКАХ $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$, ЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ ИЗ ПОЛИМЕРА $\text{Er}(\text{pd})_3$

В.Х.Кудоярова¹, А.А.Троицкий², А.Н.Смирнов¹

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

²Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва

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

В работе проведено исследование ЭПР в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$, легированных эрбием из соединения $\text{Er}(\text{pd})_3$. Технология получения аморфных пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ сочетала в себе метод вч-разложения смеси газов $(\text{SiH}_4)_a+(\text{CH}_4)_b$ с одновременным термическим распылением комплексного соединения, содержащего Er: $\text{Er}(\text{pd})_3$.

Содержание CH_4 в газовой смеси (параметр «b») варьировался от 0 до 70%. Условия получения пленок и их состав подробно приведены в работе [1]. Целью работы являлось определение плотности оборванных связей для уточнения механизма возбуждения и гашения фотолюминесценции Er в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$.

Исследованию ЭПР в нелегированном $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$ посвящено много работ [2–3]. Установлено, что увеличение x приводит к увеличению пористости пленок и увеличению плотности оборванных связей. Новизна данной работы состоит в том, что при легировании $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$ (введении Er из соединения $\text{Er}(\text{pd})_3$) наблюдается немонотонное изменение плотности оборванных связей.

Измерения проводились на ЭПР-спектрометре BRUKER ELEXSYS 500 (рабочая частота 9,5 ГГц – X-диапазон, чувствительность $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гц).

Определение параметров экспериментальных спектров ЭПР осуществлялось путем сравнения с известными параметрами спектра от эталонов.

Спектры ЭПР для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ различного состава приведены на рис. 1. Наблюдается широкий сигнал с $g=2.005$ и шириной 8 Гс. Согласно литературным данным, он может быть отнесен к оборванным связям кремния в аморфной фазе. Как видно из рис. 1, амплитуда сигнала ЭПР меняется немонотонно с изменением состава газовой смеси.

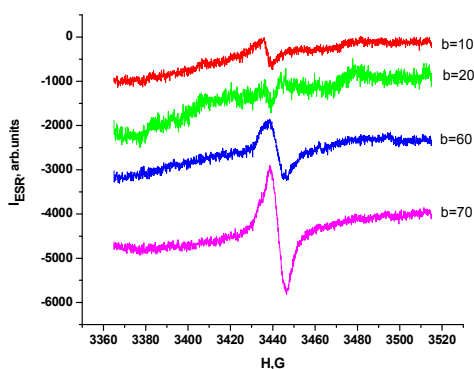


Рис. 1. Спектры ЭПР для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ полученных при различным содержанием CH_4 в газовой смеси.

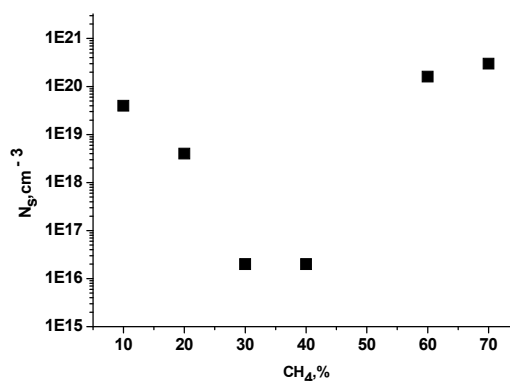


Рис. 2. Изменение плотности спинов N_s в зависимости от содержания CH_4 в газовой смеси.

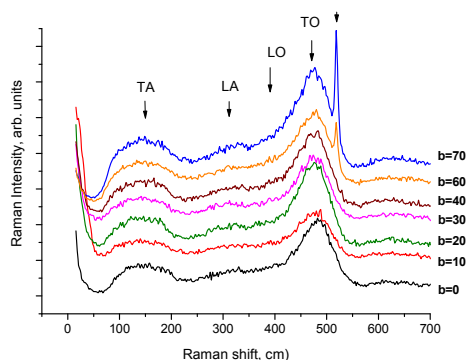


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния для образцов $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}\langle\text{Er}\rangle$, полученных при различном содержании CH_4 в газовой смеси.

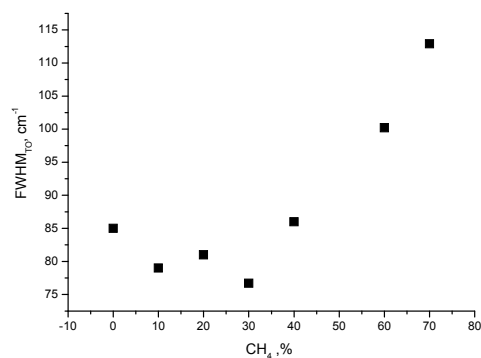


Рис. 4. Зависимость ширины на полувысоте ТО-линии от содержания CH_4 в газовой смеси.

На рис.2. приведено изменение плотности спинов N_s в зависимости от содержания CH_4 в газовой смеси. Видно, что увеличение CH_4 приводит сначала к уменьшению плотности спинов на три порядка, а затем ($\text{CH}_4 > 40\%$), к увеличению. Эти результаты хорошо согласуются результатами рамановских исследований (рис. 3 и 4).

Проведенный анализ положения линий (рис. 3) и ширины линий на полувысоте (рис. 4) в зависимости от состава газовой смеси свидетельствует об изменениях локальной структуры. Показано, что при содержании CH_4 до 40% ширина ТО-линии уменьшается, а при увеличении содержания $\text{CH}_4 > 40\%$ наблюдается увеличение ширины ТО-полосы (рис. 4), сопровождаемое сдвигом центра полосы в сторону больших частот, что обусловлено искажениями углов между Si-Si связями (увеличением разброса в величине угла), т.е. изменениями локальной структуры ближнего порядка. Следует также отметить, что при увеличении содержания $\text{CH}_4 > 40\%$ появляется вклад микрокристаллической фазы, полосы 520 cm^{-1} (рис. 3).

На основании проведенных исследований можно выбрать область составов газовой смеси ($b < 40\%$), где введение Er из комплекса $\text{Er}(\text{pd})_3$ приводит к упорядочению матрицы аморфного кремния, и как следствие, к уменьшению плотности оборванных связей кремния. По-видимому, Er в локальном окружении кислорода залечивает оборванные связи кремния и уменьшает пористость пленок. Для этих составов $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}\langle\text{Er}\rangle$ наблюдается увеличение интенсивности фотолюминесценции Er (1,54 мкм) при комнатной температуре.

Литература

- [1] В.Х.Кудоярова, В.А.Толмачев, Е.В.Гущина, *ФТИ*, т.47 вып.3 353 (2013)
- [2] A.Morimoto, S.Oozora, M.Kumeda, and T.Shimizu, *Solid State Comm.* **47** 773 (1983)
- [3] F.Demichelis, C.F.Pirri, E.Tresso, and G.Benedetto, *Phil.Mag.* В **63** 1223 (1991)

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР Si-SiO₂-SiO_x

Н. А. Авдеев, А. И. Мельников

Петрозаводский государственный университет
тел: (814) 2-71-96-71, эл. почта: navdeev@psu.karelia.ru

Нанесение пленки нестехиометрического окисла кремния SiO_x в качестве просветляющего покрытия позволяет повысить коэффициент полезного действия кремниевых фотодатчиков на основе МДП структур [1]. Целью представленной работы является исследование влияния операции отжига на электрофизические свойства структур Si-SiO₂-SiO_x.

Аморфные слои SiO_x (0 < x < 2) изготавливались путем термического распыления порошка SiO в вакууме или при небольшом давлении кислорода. Варьирование параметра стехиометрии x в пределах от 1 до 2 осуществлялось путем изменения давления O₂ в процессе напыления до ~ 10⁻³ мбар. Температура кремниевой подложки в процессе напыления поддерживалась постоянной (200 °C). Контроль толщины напыляемого слоя SiO_x осуществлялся непосредственно в процессе осаждения с помощью стандартных кварцевых микровесов, откалиброванных по соответствующим измерениям на атомно-силовом микроскопе. Отжиг проводился в течение 1 часа при температуре 600 °C.

Для структур Si-SiO₂-SiO_x с толщиной окисла (d_{ox} = 200 нм (SiO_x) + 15 нм (SiO₂)) проводились измерения вольт-фарадных характеристик вид которых представлен на рис. 1

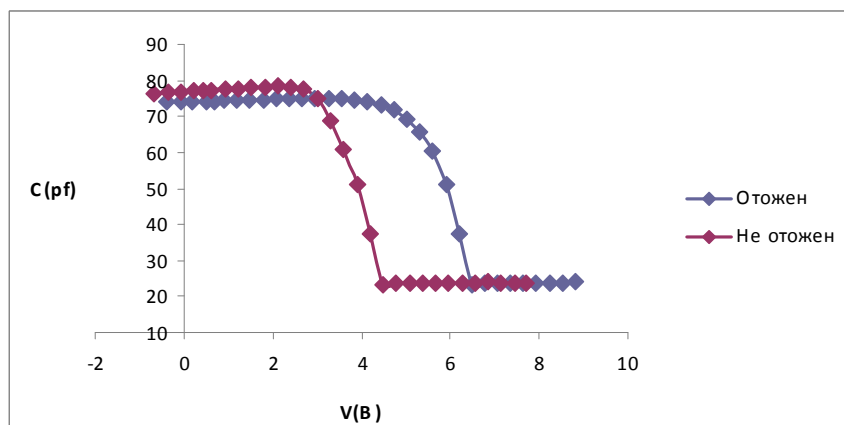


Рис.1 Сравнительные значения CV зависимостей до и после отжига образца d_{ox} = 200 нм (SiO_x) + 15 нм (SiO₂).

На не отожженных образцах наблюдаемый сдвиг ВФХ в сторону положительных напряжений указывает на наличие на границе SiO₂-SiO_x отрицательного фиксированного заряда Q_s. После отжига наблюдается возрастание встроенного заряда, что связано локальным выделением кремниевой фазы в слое SiO_x [2] и обогащением оксидной фазы на границе SiO₂-SiO_x кислородом, а это приводит к смещению центра заряда ближе к поверхности полупроводника.

Плотность поверхностных состояний фиксируется на уровне N_{SS} = 1.42 · 10¹² см⁻² eV⁻¹ и практически не изменяется после проведения отжига, что указывает на хорошие маскирующие свойства слоя SiO₂. Распределение плотно-

сти поверхностных состояний по запрещенной зоне полупроводника представлено на рис. 2.

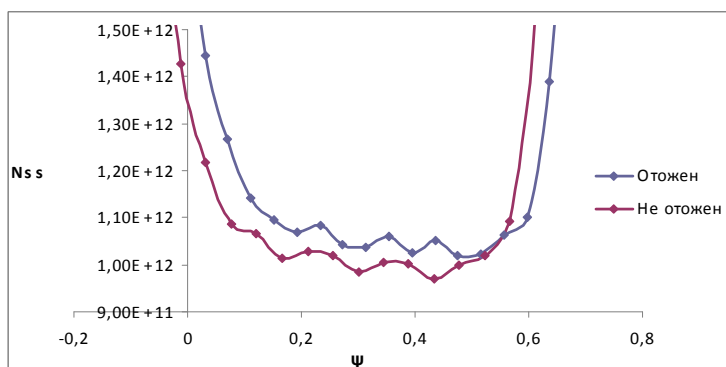


Рис. 2 Распределение плотности ПС по запрещенной зоне полупроводника до и после отжига.

В результате показано, что проведение операции отжига при создании просветляющих покрытий на основе пленок SiOx с подслоем SiO₂ толщиной 15 нм не приводит к деградации МДП-структур кремниевых фотоэлементов.

Литература

[1] Э. А. Джафарова, З. А. Искендерзаде, М. Р. Ахундов, Э. С. Таптыгов, Ш. А. Алиханова, Л. А. Алиева, П. А. Аскерова Диэлектрические свойства пленок SiOx переменного состава и вольтфарадные характеристики МДМ и МДП структур на их основе. *FIZIKA, CILD XIV* №3, с 52(2008)

[2] И.П. Лисовский, И.З. Индутный, В.Г. Литовченко, Б.М. Гненный, П.М. Литвин, Д.О. Мазунов, О.С. Оберемок, Н.В. Сопинский, П.Е. Шепелявый. *Укр. физ. журн.*, **48**, 250 (2003)

ELECTROLUMINESCENCE AND CHARGE TRANSFER IN Tb DOPED SiO₂:C/Si STRUCTURES

A.N.Nazarov¹, S.I.Tiagulskyi¹, T.M.Nazarova², A.V.Vasin¹, A.V.Rusavsky¹,
Yu.V.Gomeniuk¹, V.S.Lysenko¹

¹Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NASU, Kyiv, Ukraine

²Department of Common and Inorganic Chemistry, National Technical University of Ukraine “KPI”, Kyiv, Ukraine

tel: +380 (44) 525-61773, fax: +380 (44) 525-61773, e-mail: nazarov@lab15.kiev.ua

In the presented work for a first time a light-emitting device based on Tb doped carbon-rich silicon oxide / silicon heterostructure, which can emit green light at forward bias and white light at reverse one, is considered. Parameters of the light emission and current transfer mechanisms are studied.

Samples and methods of research

Fabrication of the electroluminescent structure was to deposit α -Si_xC_{1-x}: H + Tb thin films (thickness was 750 nm) on Si(100) (*p*-type, 40 Ohm·cm) wafer by reactive radio-frequency magnetron sputtering of a polycrystalline SiC+Tb targets in Ar (96 vol %)+CH₄ (4 vol %) gas mixture. The substrate temperature was about 200°C. Silicon-to-carbon ratio was estimated by Auger electron spectroscopy to be about 25/68. After the deposition, the samples were annealed in dry oxygen for 15 minutes in the temperature range of 450–700°C. The distribution of Tb atoms, as determined by Rutherford backscattering, was uniform through the film thickness, with the concentration of 2 at. %. The maximum PL intensity was observed after annealing at 600°C, and the corresponding samples were selected for the fabrication of the electroluminescent device.

The chemical composition and interatomic bonds before and after low-temperature oxidation were analyzed also by Fourier-transform infrared (FTIR) transmittance spectroscopy (2000FT-IR, Perkin Elmer). The FTIR transmission spectrum of as-deposited samples is composed by four absorption bands typical for α -Si_{1-x}C_x:H layers: 800 cm⁻¹ (Si–C stretching), 1000 cm⁻¹ (Si:C–H_n bending), 2100 cm⁻¹ (Si–H_n stretching), and 2800–3000 cm⁻¹ (C–H_n stretching). After low-temperature oxidation the FTIR spectrum is composed of four bands all of them are related to oxygen. The bands at 450 cm⁻¹ (rocking), 802 cm⁻¹ (symmetrical stretching) and 1063 cm⁻¹ (in-phase asymmetrical stretching) with shoulder at 1160 cm⁻¹ (out-of-phase asymmetrical stretching) are originated from vibration modes of Si–O–Si bridges while very broad 3000-3700 cm⁻¹ comes from O–H stretching vibrations. It is important to note that no sign of Si-C related to band at 780 cm⁻¹ is detected after oxidation.

For electroluminescence (EL) and the electrical measurements, an Au circular ring gate with ultrathin semitransparent inner part was deposited on the oxidized α -Si_{1-x}C_x:H (:Tb) film, and an Al layer was deposited on the back side of the silicon substrate (see inset Fig. 1 (a)). The EL spectra were measured under a constant current for the forward and the reverse regimes of the applied voltage at room temperature. A negative voltage applied to the gate electrode corresponded to the forward bias regime and a positive voltage – to the reverse bias regime. The EL intensity (ELI) versus the applied voltage was measured together with the current-voltage (I–V) characteristics using a Keithley 2410 high voltage sourcemeter. The EL signal from the samples was collected with a Triax 320 monochromator and detected by a photomultiplier (Hamamatsu H7732–100).

Experimental results

Figure 1 (a) demonstrates normalized EL spectra of the heterostructure for two regimes of the applied voltage. For the forward bias (curve 1), the sharp lines at 488, 545, 590 nm were observed. These lines correspond to intra-4*f* shell transitions of the Tb³⁺ ion. At the reverse bias, a white light emission was observed (curve 2). The spectrum can be separated into two regions. In the spectral range of 500–650 nm a broad EL band is observed with a narrow Tb³⁺ line at 545 nm. A broad PL spectrum in the same region was also observed in amorphous oxycarbide films fabricated by a similar procedure [1]. By analogy with [1] and our PL results the origin of the broad EL band in our structure can be attributed to radiative transitions of the electronic states associated with SiO–C bonds or carbon nanoclusters. Additionally, some contribution of the light emission associated with the excitation of non-bridging oxygen hole centers can be expected at around 620 nm. The second band covering the range from 350 to 430 nm with the maximum at 370 nm can be associated with oxygen deficiency related centers in oxide matrix.

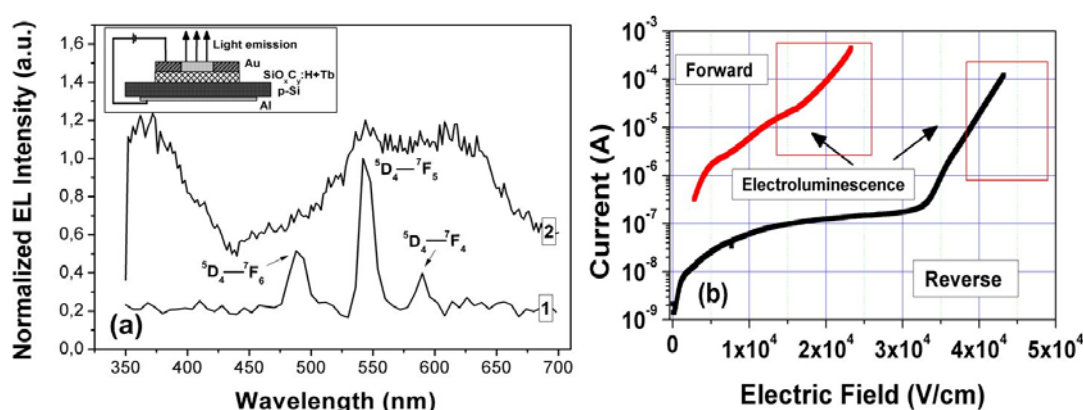


Fig. 1. Normalized electroluminescence intensity spectra (a) and current vs. electric field dependence (b) for forward (1) and reverse (2) bias of the a-SiO_x:C:Tb/p-Si heterostructure. Inset: schematic view of the used devices.

It should be noted that application to the structure different voltage polarity besides of different EL spectrum shows strongly different electric field corresponding to the EL lighting (Fig. 1 (b)) that can be associated with different potential barriers for electrical charge injection into a-SiO_x:C:Tb layer. It can be shown that for the forward bias the I-E characteristic exhibit three regions of current transport. Up to 0.1 MV/cm the current dependence on the electric field is linear; in the range between 0.1–0.5 MV/cm the current shows a power law relationship ($J \sim E^n$) with $n = 3$; above 0.5 MV/cm the current has an exponential dependence on the electric field and the EL is observed. A cubic power law at high electric field following on a linear dependence at low electric field is indicative of the bipolar space charge limited current (SCLC), that is, holes from Si and electrons from Au are injected into the a-SiO_x:C:Tb film with their subsequent recombination inside the film. For the reverse bias regime EL is observed at high electric field (above 3 MV/cm) when the leakage current exponentially depends on the electric field in the material (Fig. 1(b)). Such a strong dependence on the electric field is indicative of Fowler–Nordheim (FN) or trap assisted tunneling (TAT) of electrons through a triangle barrier as has been shown to be the case in most of the dielectrics at high fields.

Thus, the different mechanisms of charge transfer at forward and reverse bias regimes result in different EL spectrum of the a-SiO_x:C:Tb/p-Si heterostructure.

References

- [1] A.V. Vasin, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, et.al., *Solid State Sciences* **11** 1833 (2009)

СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК ОКИСИ КРЕМНИЯ/КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОСТРУЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С АКТИВАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМОЙ

С.Я. Хмель¹, Е.А. Баранов¹, А.О. Замчий^{1,2}, И.В. Ческовская², Д.В. Гуляев³,
К.С. Журавлев^{2,3}

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

³Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
тел: (383) 335-6676, факс: (383) 330-8480, эл. почта: khmel@itp.nsc.ru

Для изготовления солнечных элементов (СЭ) уже используются нанопроволоки из кремния, ZnO, CdSe, CdTe, GaAs [1]. На них создаются СЭ с радиальным переходом, при этом нанопроволока является либо проводящей подложкой-шаблоном, либо выступает в качестве легированного слоя n или p типа. Остальные слои конформно наносятся на нанопроволоку. В настоящей работе предлагается в качестве основы брать нанопроволоки SiO₂-Si. Они обладают разнообразной морфологией и имеют хорошие фотолюминесцентные свойства в коротковолновой области спектра. Целью работы является исследование процесса синтеза нанопроволок окиси кремния-кремния на частицах оловянного катализатора из смеси моносила-на с водородом методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой.

Для синтеза нанопроволок SiO₂-Si использовался метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой [2]. Синтез осуществлялся из смеси моносила-на с водородом на подложках из монокристаллического кремния покрытых частицами оловянного катализатора микронного размера в условиях, описанных в [2]. Выращенные нанопроволоки характеризовались с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F оборудованного системой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Структура нанопроволок определяется по спектрам комбинационного рассеяния на рамановском спектрометре Triplemate, SPEX, Princeton Instruments. Фотолюминесценция наноструктур исследовалась при

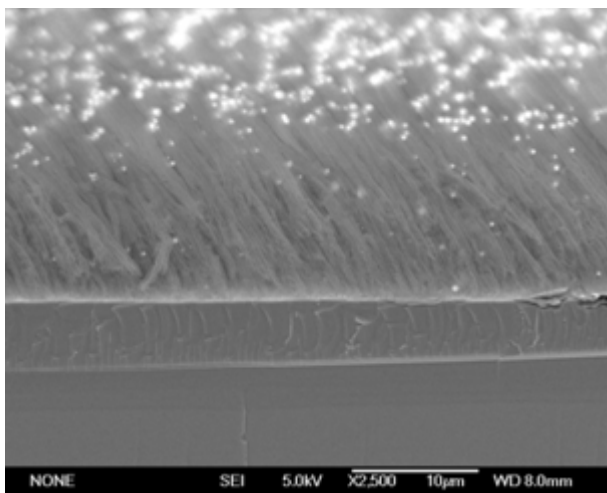


Рис. 1.

возбуждении гелий-кадмиевый лазером с длиной волны 325 нм.

В результате синтеза на подложке вырос массив ориентированных пучков нанопроволок. Из каждой частицы катализатора выросло большое количество нанопроволок, диаметром примерно 15 нм. Причем они выросли из нижней части частицы катализатора, формируя пучок («микрочанат»).

На рис. 1 представлено изображение поперечного сечения кремниевой подложки с ориентированным массивом пучков нанопроволок, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа. Длина пучков составляет примерно 16 мкм. Измерения, выполненные с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что нанопроволоки содержат кремний и ки-

слород в соотношении Si:O=1:2. Установлено, что массивы нанопроволок, синтезированные указанным методом, обладают сильной фотолюминесценцией при комнатной температуре.

На рис. 2 представлен спектр фотолюминесценции массива ориентированных «микроканалов» из нанопроволок. Длина волны зондирующего излучения 325 нм, максимум спектра находился в области 500 нм. По-видимому, полоса 400-600 нм связана с дефектами в SiO₂. Это еще раз подтверждает, что нанопроволоки состоят из SiO₂.

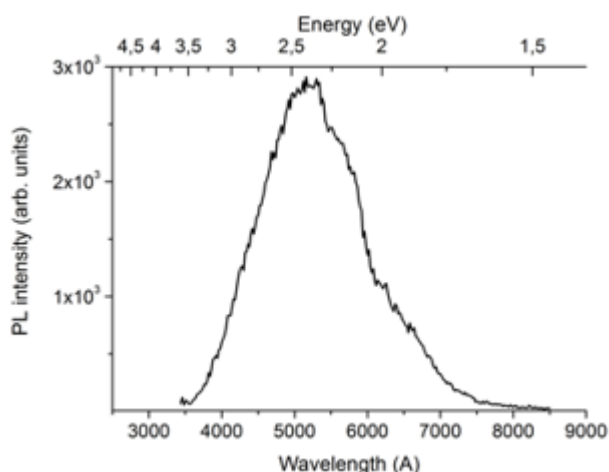


Рис. 3

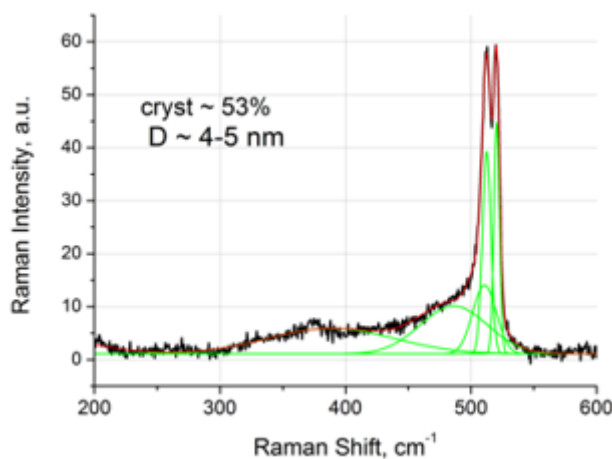


Рис. 2.

На рис. 3 приведен спектр комбинационного рассеяния нанопроволок с рис. 1. Причем луч лазера направлялся на нанопроволоки параллельно поверхности подложки и его размер был 10 мкм. Спектр соответствует спектру нанокристаллического кремния со степенью кристалличности примерно 50% и размером кристаллитов 4-5 нм. Можно предположить, что нанопроволоки покрыты слоем нанокристаллического кремния. Острый пик

с волновым числом 520 см⁻¹ соответствует монокристаллическому кремнию, по-видимому, луч лазера задевает за подложку.

Таким образом, можно предположить, что синтез ориентированных массивов пучков («микроканалов») из нанопроволок окиси кремния/кремния осуществляется по известному механизму «пар–жидкость–кристалл». Причем атомы кремния поступают из струи, активированной электронно-пучковой плазмой, а атомы кислорода из атмосферы вакуумной камеры. Направленный рост осуществляется из-за воздействия направленного потока плазмы, приводящего к неравномерному нагреву частицы катализатора. По-видимому, нанопроволоки покрыты слоем нанокристаллического кремния из-за паразитного осаждения во время процесса синтеза.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-08-00740-а

Литература

- [1] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов *Физика и техника полупроводников* **43** 1585 (2009)
- [2] Е.А. Баранов, А.О. Замчий, С.Я. Хмель *Письма в ЖТФ* **39** 88 (2013)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ МЕТОДАМИ ИК и КР-СПЕКТРОСКОПИИ

С.Я. Хмель¹, Е.А. Баранов¹, А.О. Замчий^{1,2}, И.В. Ческовская²

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

тел: (383) 335-6676, факс: (383) 330-8480, эл. почта: zamchiy@gmail.com

Тонкие пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ часто используются в тонкопленочных кремниевых солнечных элементах. В работе [1], данные пленки применяли в качестве пассивирующего слоя в солнечных элементах на гетероструктурах $a\text{-Si/c-Si}$. Кроме того, тонкие пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ кандидаты на замену «оконного» слоя в аморфных кремниевых солнечных элементах, поскольку имеют большую ширину запрещенной зоны и разумную светочувствительность [2]. Стоит отметить, что толщина слоя в приведенных ссылках составляет десятки нанометров. Более толстые слои уже могут использоваться как основной светопоглощающий слой. В работе [3] был создан прототип $p\text{-i-n}$ солнечного элемента со слоями субоксида кремния с толщиной светопоглощающего слоя 400 нм. Подобный вариант был создан в работе [4], где слои $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ использовались в качестве поглощающего слоя с толщиной 350 нм в однопереходном солнечном элементе. Помимо этого, толстый слой гидрогенизированного аморфного субоксида кремния можно использовать как исходный материал для создания нанокристаллитов (в качестве квантовых точек) кремния в матрице субоксида, например, с помощью термического отжига.

Для синтеза тонких пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ использовался метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой [5]. Синтез осуществлялся из смеси моносилана с аргоном на подложках из монокристаллического кремния. Кислород подавался непосредственно в вакуумную камеру через натекаль. Струя газа активировалась электронным пучком с энергией 1600 эВ и током 55 мА. Толщина полученных пленок составила порядка 800 нм.

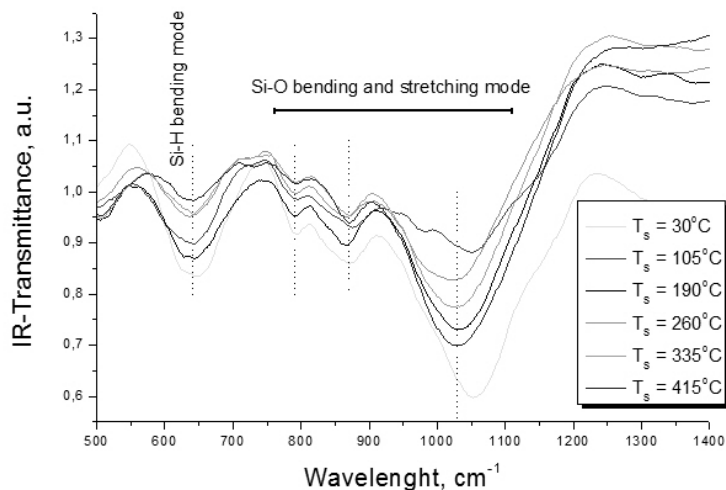


Рис. 1. Инфракрасные спектры пропускания в зависимости от температуры синтеза.

Структура пленок и концентрация водорода определялись по спектрам, полученным на спектрометре комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000.

По спектрам пропускания в ИК области, записанных на ИК фурье-спектрометр Bruker IFS 113v, были получены концентрация водорода и кислорода в синтезированных пленках. Пленки характеризовались с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F, оборудованного системой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Инфракрасные спектры пропускания в зависимости от температуры синтеза тонких пленок a-SiO_x:H показаны на рис. 1. Спектр содержит характерные полосы соответствующие валентным колебаниям структурных групп Si–H и Si–O. Измерив площадь соответствующих полос спектра, можно получить количественные данные о концентрации водорода и кислорода в пленках.

Используя диагностику энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, была найдена концентрация кислорода в пленках. Она составила около 20%.

Спектры комбинационного рассеяния пленок a-SiO_x:H в диапазоне 2000 см⁻¹ ÷ 2100 см⁻¹ содержат пики, которые соответствуют собственным частотам колебаний связей Si–H и Si–H₂. Экспериментальные спектры раскладывались на два гауссиана, позволяя определить интегральные интенсивности пиков. Интегральная интенсивность связи Si–Si определялась аналогичным образом из спектров, полученных в диапазоне 100 см⁻¹ ÷ 600 см⁻¹. Для определения концентрации водорода по данным пикам использовались формулы из работы [6]. С увеличением температуры подложки концентрация водорода уменьшалась с 50% до 12%, как показано на рис. 2.

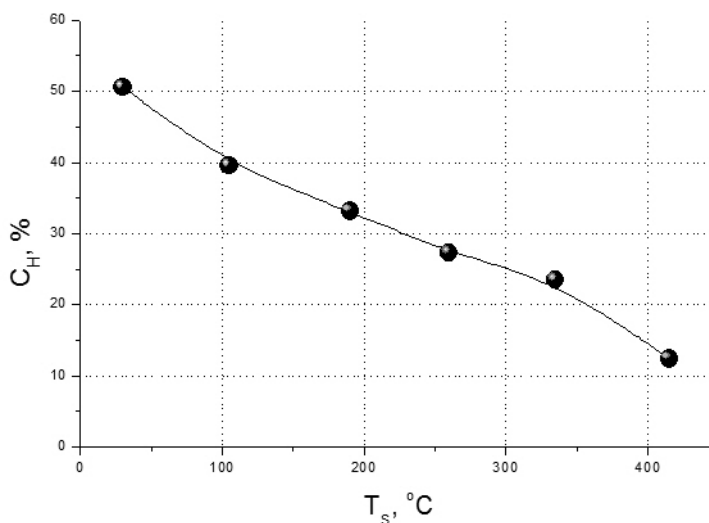


Рис. 2. Концентрация водорода в гидрогенизированных пленках аморфного субоксида кремния в зависимости от температуры осаждения, полученные из спектров комбинационного рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2361.2013.8.

Литература

- [1] T. Mueller, S. Schwertheim, W. Fahrner *Journal of Applied Physics* **107** 014504 (2010)
- [2] A. Bacioglu, A. Kodolbas, O. Oktu *Solar Energy Materials and Solar Cells* **89** 49 (2005)
- [3] G. G. Scapellato, M. Rubino, I. Crupi, S. D. Marco, F. Simone, S. Mirabella *Journal of Applied Physics* **114** 053507 (2013)
- [4] J. Sritharathikhun, S. Inthisang, T. Krajangsang, A. Limmanee, K. Sriprapha *Thin Solid Films* **546** 383 (2013)
- [5] R.G. Sharafutdinov, S.Ya. Khmel, V.G. Shchukin, M.V. Ponomarev, E.A. Baranov, A.V. Volkov, O.I. Semenova, L.I. Fedina, P.P. Dobrovolsky, B.A. Kolesov *Solar Energy Materials & Solar Cells* **89** 99 (2005)
- [6] V.A. Volodin, D.I. Koshelev *Journal of Raman Spectroscopy* **44** 1760 (2013)

ЦИКЛИЧЕСКИЙ МЕТОД ЛЕГИРОВАНИЯ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ФОСФОРОМ

А.С. Гудовских, И.А. Морозов

Санкт-Петербургский Академический университет – научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Санкт-Петербург

тел: (951)654-1370, эл. почта: morivan@mail.ru

Метод плазменного осаждения имеет большую область применений в современной полупроводниковой электронике. Он применяется в производстве TFT панелей, солнечных элементов и т.д. Для солнечных элементов имеет большое значение легирование и качество слоев. Представленный ниже метод позволяет получить слои аморфного кремния n-типа с энергией активации меньше 0,2 eV.

Метод циклического легирования заключается в том, что чередуются циклы осаждения аморфного кремния в $\text{SiH}_3/\text{PH}_3/\text{H}_2$ плазме и отжига в PH_3/H_2 плазме. Использование такого метода позволяет добиться более высокой степени легирования слоев с сохранением аморфной структуры.

Работа была выполнена на установке плазмохимического осаждения PlasmaLab 100.

Осаждение происходило в одинаковых условиях, таких как температура, поток газов прекурсоров, давление и мощность плазмы, как для непрерывного, так и для циклического легирования.

Слои осаждались на стеклянные и кремниевые подложки для контроля электрических и оптических свойств. Толщина слоев измерялась с помощью спектров пропускания и оценки на основе теоретической модели с помощью программного обеспечения AFORS-HET [1]. В качестве модели был выбран одиночный слой аморфного кремния и моделировались спектры пропускания для разных толщин.

Оценка аморфности структур производилась на электронном микроскопе с использованием опции EBSD (дифракции отраженных электронов) рис.1 и рис.2.

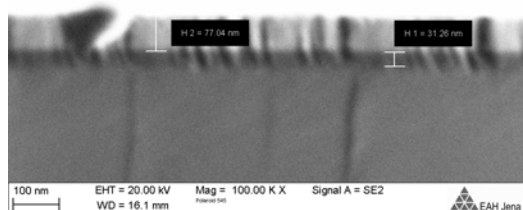


Рис.1 Общий вид слоя аморфного кремния на кремниевой подложке с напыленным сверху 100 нм слоем ITO .

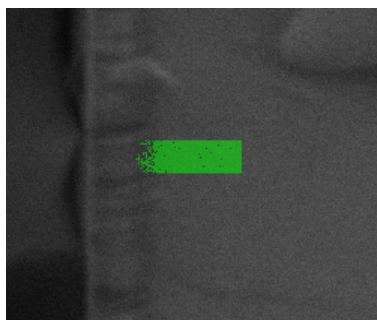


Рис.1 EBSD картина аморфного кремния на кремниевой подложке.

После измерения толщины слоев были получены температурные зависимости проводимости для определения энергии активации. Для образцов выращенных методом циклического и непрерывного легирования энергия активации составила 0,19 eV и 0,24 eV соответственно.

Литература

- [1] R. Stangl, M. Kriegel, M. Schmidt, *Proc. WCPEC-4*, 4th World Conference

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Si

Т.Г. Авачева¹

¹Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань
тел: (4912)46 03 52, эл. почта: avacheva_t@mail.ru

Повышенный интерес к аморфному гидрогенизированному кремнию (a-Si:H) в последние годы связан с динамичным развитием рынка солнечных элементов, транзисторных матриц управления в жидкокристаллических экранах, запоминающих устройств. При этом области применения a-Si:H непрерывно расширяются. В данной работе исследовано влияние технологических режимов роста пленок a-Si:H на корреляционные свойства поверхности.

В [1] показано, что a-Si (a-Si:H) является аналогом модели бифуркации, предложенной Пригожиным [2], и, как следствие, продуктом самоорганизации. Традиционное описание структуры материалов использует параметры, характеризующие отдельные элементы структуры, а не структуру в целом. Но так как поверхности твердотельных материалов формируются в результате процессов самоорганизации, то они представляют собой систему с нелинейными связями между различными частями. Поэтому в данной работе для характеристики корреляции структуры поверхности пленок a-Si:H была рассчитана средняя взаимная информация (СВИ) и построено вложение по методу Ф. Такенса [3].

Для исследований были выбраны пленки a-Si:H, полученные методом тлеющего разряда (ТР) силаносодержащих смесей при низкой частоте при различных технологических режимах и типах подложки. Время осаждения пленок менялось от 2 часов 30 мин. до 5 часов (соответственно, получаемая толщина пленок была 1,5 и 3 мкм), температура подложки менялась от 170 до 230 °С. Далее методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовалась микроструктура поверхности пленок a-Si:H.

Для анализа структуры исследуемых поверхностей были рассчитаны: размах высот, среднее значение координаты на поверхности образца, средняя арифметическая и средняя квадратичная шероховатости. Для определения характеристик типичных структурных образований на поверхности исследуемых образцов («островков») определялись следующие параметры: количество островков; средняя площадь сечения зерна при заданном уровне секущей плоскости; средний объем зерна; среднее значение максимального превышения высоты над секущей плоскостью для зерна; максимальная высота; средняя высота; периметр сечения; диаметр зерна; максимальное расстояние между двумя точками сечения зерна; максимальный размер зерна по осям.

В дополнение к статистическим характеристикам, была рассчитана СВИ (таблица 1) и построено вложение Ф. Такенса (рис. 1).

Таблица 1. Численные значения характеристик образцов в отн. ед.

№ обр.	Тип подложки	Т _{подл.} , °С	Время осаждения t _{осажд.} , часы	Толщина пленки d _{пл.} , мкм	СВИ		
					Мин.	Макс.	Ср. зн.
1	КЭФ-2	220	5	3	0.001	0.526	0.004
2	КЭФ-2	170	5	3	0.002	0.466	0.009
3	КЭФ-2	230	2.5	1.5	0.000	0.389	0.002
4	ЭКДБ-0.03	220	5	3	0.001	0.356	0.006
5	ЭКДБ-0.03	230	2.5	1.5	0.002	0.486	0.014
6	ЭКЭС-0.01	170	5	3	0.001	0.536	0.005
7	ЭКЭС-0.01	230	2.5	1.5	0.001	0.315	0.004

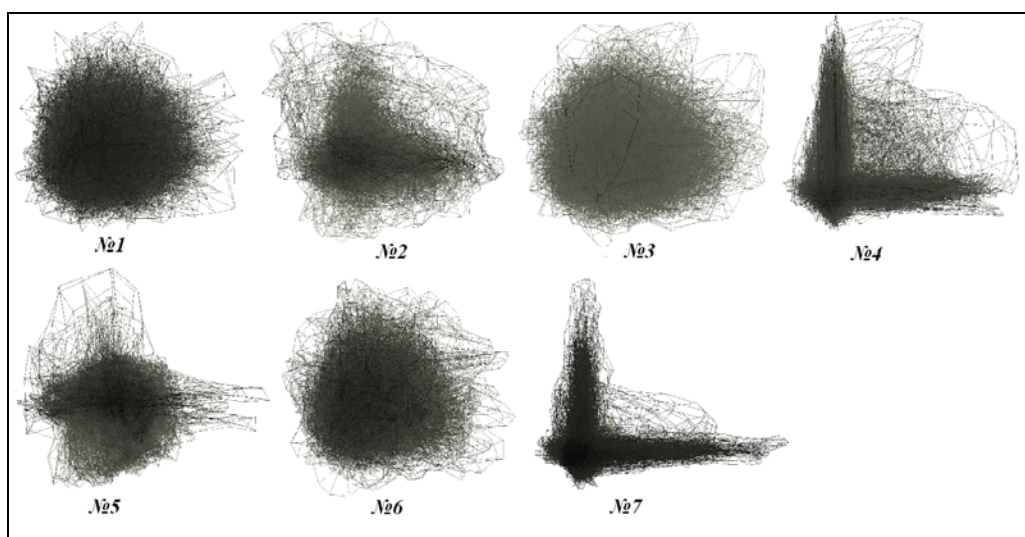


Рис. 1. Вложение Ф. Такенса в трехмерное пространство координат

Анализируя численные значения характеристик образцов a-Si:H, можно отметить, что значения СВИ попадают в категорию критериев степени порядка, соответствующую хаотической структуре поверхности: $СВИ_{\min} < 0.01$, $СВИ_{\max} < 0.1$, $СВИ_{\text{avr}} < 0.03$. Однако выявлено, что при увеличении температуры от 170 до 230 °С для серий образцов средняя взаимная информация увеличивается (примерно в 2 раза), что свидетельствует о появлении упорядоченности.

Таким образом, методика расчета двумерного распределения СВИ выявляет дальнедействующие корреляции в структуре поверхности неупорядоченных материалов, что свидетельствует о присутствии в ней самоорганизующейся структуры.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература

- [1] Т.Г. Авачева, Н.В. Бодягин, С.П. Вихров, С.М. Мурсалов *ФТП* **42** 513 (2008)
- И.И. Иванов, П.П. Петров, С.С. Сидоров *ФТП* **28** 630 (1994)
- [2] И. Пригожин, И. Стенгерс *Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой* (М.: Прогресс) 432 с. (1986)
- [3] С.П. Вихров, Т.Г. Авачева, Н.В. Бодягин, Н.В. Гришанкина, А.П. Авачев *ФТП* **46** 433 (2012)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ЗАРЯДОВЫХ СОСТОЯНИЙ НЕПОДВИЖНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ПРЫЖКОВОЙ МИГРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ МЕЖДУ НИМИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛЕНКЕ

Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.И. Ковалев

Белорусский государственный университет, Минск

тел: (+375-17) 209-5110, эл. почта: poklonski@bsu.by

В работе [1] впервые теоретически рассмотрен вариант управления прыжковой электрической проводимостью по водородоподобным донорам в зарядовых состояниях (0) и (+1) в полупроводниковой пленке с помощью внешнего, перпендикулярного поверхности пленки электростатического поля $E(x) = -d\phi/dx$, не приводящего к появлению в направлении оси x тока и не нарушающего электронейтральности пленки в целом. Показано, что прыжковая электропроводность в направлении, перпендикулярном «управляющему» полю $E(x)$, т. е. вдоль пленки, при обеих полярностях управляющего напряжения определяется перескоками электронов по донорам примерно посредине пленки.

Цель работы — в рамках работы [2] предложить схему управления зарядовыми состояниями точечных двухуровневых (трехзарядных) дефектов в кристаллической полупроводниковой пленке и рассчитать распределение электростатического потенциала внутри пленки в поперечном направлении.

Рассмотрим кремниевую пленку в условиях прыжковой миграции электронов по неподвижным радиационным дефектам (r -дефектам) в зарядовых состояниях (–1) и (0), а также в зарядовых состояниях (0) и (+1) (см. рис. 1). Суммарная концентрация r -дефектов в зарядовых состояниях $Z = -1, 0, +1$ равна $N = N_0 + N_{-1} + N_{+1}$. Условие электрической нейтральности пленки при отсутствии на ней электростатического потенциала от внешнего источника имеет вид: $N_{-1} - N_{+1} = (K_d - K_a)N = KN$, где $K_d N$ и $K_a N$ — концентрации полностью находящихся в зарядовых состояниях (+1) и (–1) водородоподобных (мелких) доноров и акцепторов с энергетическими уровнями E_d и E_a ; мелкие примеси напрямую в прыжковой проводимости не участвуют. Энергетические уровни r -дефектов в зарядовых состояниях (0), (+1) образуют {1}-зону, а в зарядовых состояниях (0), (–1) — {2}-зону; $E_1 > 0$ и $E_2 > 0$ — энергии, необходимые для перехода электрона из ν -зоны на положительно заряженный (индекс «1») и на нейтральный (индекс «2») r -дефект. Для доминирующих трехзарядных (двухуровневых) r -дефектов в кремнии (в основном дивакансий, см., например, [3]), примем: $E_1 = 250$ мэВ, $E_2 = 550$ мэВ, т. е. $E_2 - E_1 \approx 300$ мэВ почти в 4 раза меньше E_g для кристаллического кремния. Считаем, что энергетические ширины {1}- и {2}-зон меньше тепловой энергии $k_B T$.

Пусть координатная ось x перпендикулярна поверхности пленки (рис. 2), занимающей пространство $0 < x < d$, так что в одной части потенциал поля на поверхности положителен $\phi(x=0) = \phi(x=d) = +\phi_s$, а в другой — отрицателен $\phi(x=0) = \phi(x=d) = -\phi_s$. Чтобы в пленке не возникал стационарный электрический ток, она помещается между двумя металлическими электродами, покрытыми с внутренней стороны тонкими диэлектрическими обкладками (ср. схему расположения электродов для наблюдения эффекта поля [4] при миграции электронов в c -зоне или дырок в ν -зоне). Внешнее электростатическое поле приводит к миграции зарядовых состояний неподвижных r -дефектов на расстояния много большие среднего расстояния между дефектами. Средняя длина прыжка электрона много меньше d . При наложении на полупроводниковую пленку внешнего электростатического потенциала зарядовые состояния (–1) неподвижных r -дефектов мигрируют в область с потенциалом $+\phi_s$, а зарядовые состояния (+1) неподвижных дефектов миг-

рируют в область с потенциалом $-\varphi_s$. Концентрации r -дефектов $N_Z(x) = N_Z[\varphi(x)]$ в зарядовых состояниях $Z = -1, 0, +1$ зависят от x только через зависимость φ от x .

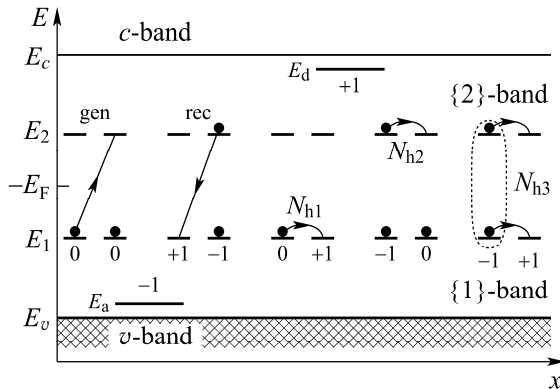


Рис. 1. Одноэлектронная энергия E как функция координаты x в полупроводниковой пленке с точечными двухуровневыми (трехзарядными) дефектами, $E_F < 0$ — уровень Ферми, $E_c - E_v = E_g$ — энергетическая щель между c - и v -зонами

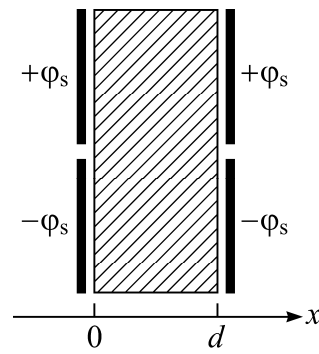


Рис. 2. Схема создания электростатических потенциалов $+\varphi_s$ и $-\varphi_s$ четырьмя электродами на пленке толщиной d без возбуждения в ней стационарного тока вдоль координатной оси x

Электростатический потенциал $\varphi(x)$ внутри пленки в точке с координатой x удовлетворяет уравнению Пуассона (см., например, [2]):

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(\varphi)}{\varepsilon} = \frac{e}{\varepsilon} [N_{-1}(\varphi) - N_{+1}(\varphi) - N_{-1} + N_{+1}],$$

где e — элементарный заряд, $\rho[\varphi(x)]$ — объемная плотность индуцированного заряда, $\varepsilon = 11.5\varepsilon_0$ — статическая диэлектрическая проницаемость кристаллической решетки кремния, ε_0 — электрическая постоянная; $\rho(\varphi) = 0$ при $\varphi = 0$.

На рис. 3 показано решение уравнения Пуассона — распределение электростатического потенциала в кремниевой пленке, содержащей r -дефекты, для потенциала на границе $\varphi_s = 500$ мВ, $T = 300$ К, $N = 10^{16}$ см $^{-3}$, $K = 0$, $d = 400$ нм. На рис. 4 показаны распределения r -дефектов по трем зарядовым состояниям ($Z = -1, 0, +1$) поперек пленки $f_Z(x) = f_Z[\varphi(x)] = N_Z(x)/N$; $f_{-1}(x) + f_0(x) + f_{+1}(x) = 1$.

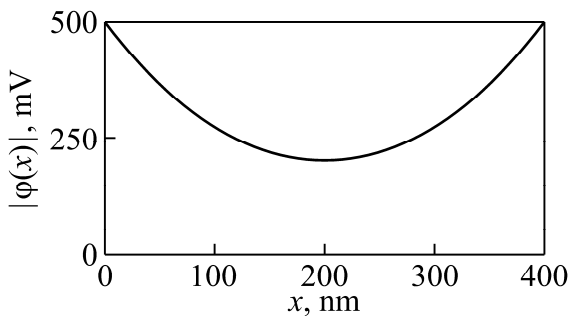


Рис. 3. Распределение электростатического потенциала $\varphi(x)$ поперек пленки толщиной 400 нм при комнатной температуре для $N = 10^{16}$ см $^{-3}$

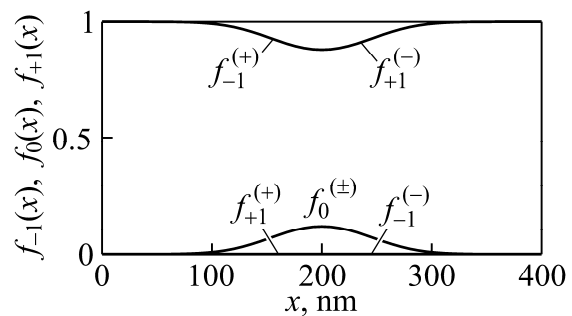


Рис. 4. Распределение r -дефектов по зарядовым состояниям $f_Z(x) = N_Z[\varphi(x)]/N$ поперек пленки для областей (+) и (-) вдоль пленки с потенциалами $+\varphi_s$ и $-\varphi_s$

Работа выполнена в рамках программы «Конвергенция» Республики Беларусь.

Литература

- [1] И.П. Звягин *ДАН СССР* **237** 75 (1977)
- [2] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский *ФТП* **42** 1420 (2008)
- [3] N. Zangenber, J.-J. Goubet, A.N. Larsen *Nucl. Instrum. Meth. B* **186** 71–77 (2002)
- [4] Т.Е. Ковалевская, В.Н. Овсяк *ФТП* **30** 1739 (1996)

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА КОЛЕБАНИЯХ Si-H и Si-H_n СВЯЗЕЙ В АМОРФНОМ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОМ КРЕМНИИ

М.С. Галков^{1,2}, В.А. Володин^{1,2}, А.Х. Антоненко^{1,2}, Г.Н. Камаев^{1,2}, А.А. Попов³

¹ИФП СО РАН, 630090, пр. академика Лаврентьева, 13, Новосибирск

²НГУ, 630090, ул. Пирогова, 2, Новосибирск

³ЯФ ФТИАН РАН, 150007, ул. Университетская, 21, Ярославль

тел: (383) 333-2470, факс: (383) 333-2771, эл. почта: volodin@isp.nsc.ru

Структуры на основе аморфного гидрогенизированного кремния на различных (в том числе и не тугоплавких) подложках широко применяются в устройствах широкоформатной микроэлектроники, таких как активные матрицы тонкопленочных транзисторов для плоских дисплеев и солнечные элементы [1]. Плёнки, полученные плазмохимическим осаждением, содержат до 40% атомарного водорода. Известна роль водорода в оптических и электрофизических свойствах плёнок, в их деградации [1]. Поэтому развитие экспрессных и неразрушающих методов контроля концентрации водорода в тонких плёнках продолжает оставаться актуальной задачей до настоящего времени. Ранее, из сравнительного анализа данных ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), были экспериментально установлены соотношения интегральных интенсивностей пиков КРС на Si-H и Si-H₂ связях к интенсивности КРС на Si-Si связях. Зная данные соотношения, можно количественно определять концентрацию водорода, причем отдельно в Si-H и Si-H₂ состояниях. Предложенный количественный метод определения концентрации водорода из анализа спектров КРС является экспрессным, неразрушающим и может использоваться для “*in situ*” контроля [2]. В работе [2] было также установлено, что интенсивность КРС на колебаниях Si-H связей примерно в 2,6 раза выше, чем интенсивность КРС на колебаниях Si-H₂ связей при той же концентрации водорода. Целью настоящей работы было выявить поляризационную зависимость КРС на валентных колебаниях связей кремний-водород и найти вид соответствующих тензоров КРС.

В данной работе исследовались плёнки, полученные с применением методов плазмохимического осаждения (ПХО) при температурах от 100 до 380 °С. Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия Ar⁺ лазера с длиной волны 514,5 нм. Использовалось оборудование научно-образовательного комплекса «Наносистемы и современные материалы» НГУ — спектрометр КРС T64000 производства Horiba Jobin Yvon. По положению пиков КРС можно определить состояние водорода в плёнках, так как валентные колебания Si-H связей имеют частоту ~2000 см⁻¹, а Si-H_n связей ~2100 см⁻¹ [3].

В работе применялись 2 поляризационные геометрии КРС, XY — в которой вектор поляризации рассеянного света перпендикулярен вектору поляризации падающего света, и YY — в которой эти векторы параллельны. Типичные спектры в различных геометриях показаны на рис. 1. Были исследованы около 40 плёнок с различным содержанием водорода. Из сравнительного анализа спектров КРС было установлено, что интенсивность пиков для валентных колебаний Si-H связей в параллельной (YY) геометрии в 4 раза больше чем в перпендикулярной (XY) геометрии. Были усреднены тензоры КРС для случайно ориентированных Si-H связей, и установлено соотношение для дифференциальной поляризуемости данной связи вдоль и поперек её направления. Оказалось, что тензор КРС для валентных колебаний Si-H связей сильно анизотропен — дифференциальная поляризуемость

для направления электрического поля вдоль связи в 12 раз больше, чем дифференциальная поляризуемость для направления поля поперёк связи.

Из сравнительного анализа спектров КРС было установлено, что интенсивность пиков для валентных колебаний Si–H_n связей в параллельной (YY) геометрии в 6 раз больше чем в перпендикулярной (XY) геометрии. В модели аддитивной поляризуемости связи были рассчитаны интенсивности КРС от симметричных и антисимметричных колебаний связей Si–H₂. Были также усреднены тензоры КРС для случайно ориентированных Si–H₂ связей, и установлено что тензор КРС для валентных колебаний Si–H связей также анизотропен — дифференциальная поляризуемость для направления электрического поля вдоль связи в 6 раз больше, чем дифференциальная поляризуемость для направления поля поперёк связи.

Из анализа интенсивностей пиков КРС на колебаниях Si–H и Si–H_n связей в геометрии YY установлено, что дифференциальная поляризуемость (для направления поля поперёк связи) в первом случае примерно в 1,5 выше, чем во втором. Полученные данные полезны для анализа концентрации и состояния водорода в аморфном гидрогенизированном кремнии.

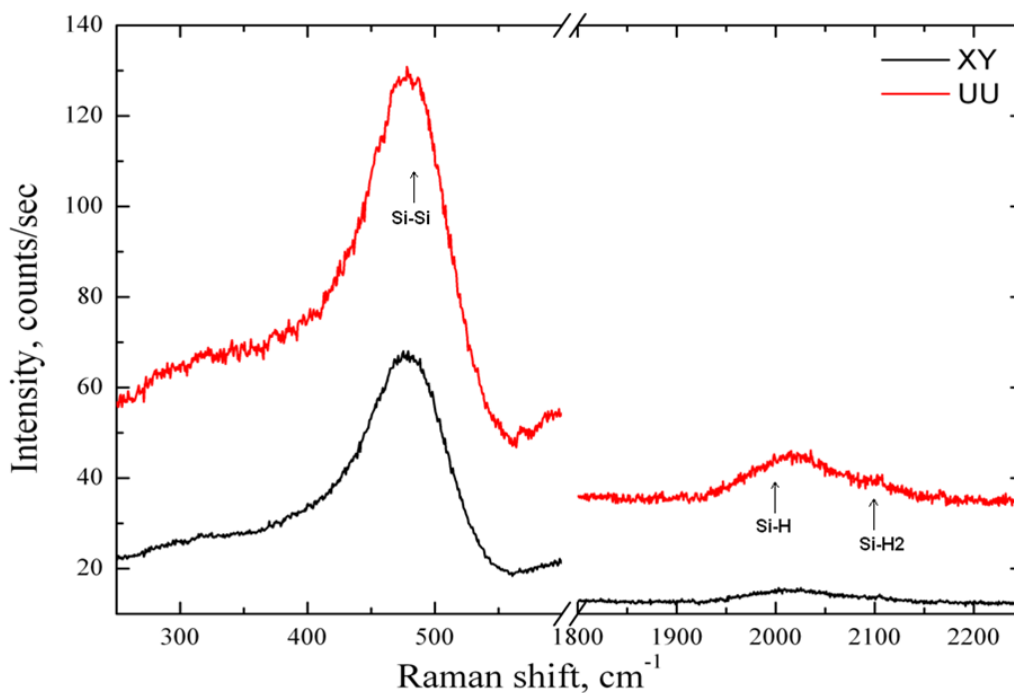


Рис. 1. Типичные спектры КРС пленок аморфного гидрогенизированного кремния в различных поляризационных геометриях.

Полученные данные позволяют уточнить методы контроля водорода в плёнках аморфного гидрогенизированного кремния из анализа данных КРС. Развитый метод определения концентрации водорода из анализа спектров КРС является экспрессным, неразрушающим и может использоваться для “in situ” контроля.

Литература

- [1] Джоунопулос Дж., Люковски Дж. *Физика гидрогенизированного аморфного кремния* Кн. 1 (М.: Мир) 368 с. (1987)
- [2] Volodin V.A., Koshelev D.I. *Journal of Raman Spectroscopy* **44** 1760 (2013)
- [3] Brodsky M. H., Cardona M., Cuomo J. J. *Phys. Rev. B.* **16** 3556 (1977)

Секция С
Нанокристаллические, пористые
и кластерные материалы

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЗМОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОВОДЯЩЕЙ НАНОФАЗЫ

А.Д. Баринов¹, А.И. Попов¹, М.Ю. Пресняков², М.Л. Шупегин¹

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

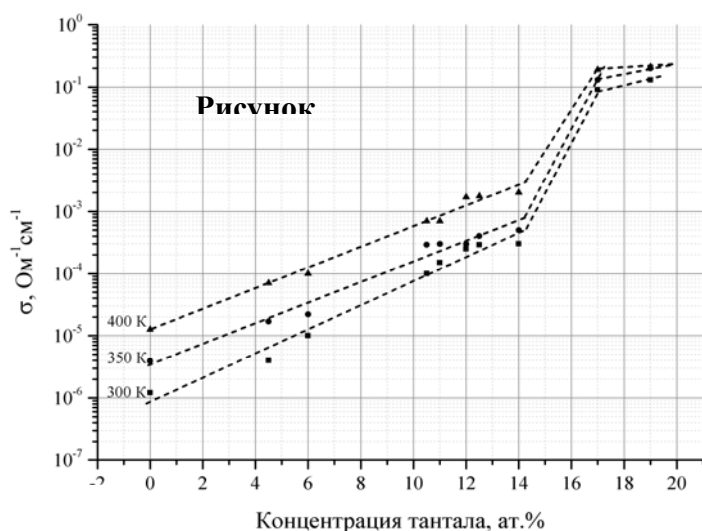
²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

тел.(495) 362 7168 эл. почта popovai@mpei.ru

Металлосодержащие кремний-углеродные наноконпозиты получают одновременным плазмохимическим разложением кремний - органического вещества и магнетронным распылением металла [1]. Для осуществления магнетронного распыления в рабочую камеру добавляется аргон. В настоящей работе пленки получали плазмохимическим разложением полифенилметилсилоксана (ПФМС) и магнетронным распылением тантала (при давлении аргона в рабочей камере $7 \cdot 10^{-4}$ Торр). Концентрация тантала изменялась от 0 до 24 ат. %. Пленки, не содержащие тантал, получали двумя способами: обычным плазмохимическим разложением ПФМС и разложением ПФМС с добавлением в рабочую камеру аргона для создания условий идентичных условиям получения танталосодержащих пленок. Структурные и электронномикроскопические исследования в режиме высокого разрешения показали [2], что во всем исследованном диапазоне концентраций металла кремний – углеродная матрица остается в аморфном состоянии а тантал образует нанокристаллы карбида тантала (TaC) с кубической решеткой Fm3m. Размеры нанокристаллов составляют единицы нанометров, а их количество определяется концентрацией вводимого тантала.

Электропроводность пленок без тантала, полученных обычным плазмохимическим разложением ПФМС при 300 К составляет $2 \cdot 10^{-12}$ Ом⁻¹см⁻¹, что согласуется с литературными данными. Энергия активации проводимости составляет 0,54 эВ. Однако введение в рабочую камеру аргона при плазмохимическом разложении ПФМС приводит к возрастанию электропроводности на 6 порядков до величины 10^{-6} . Энергия активации проводимости при этом снижается до 0,24 эВ. Введение тантала вплоть до концентраций 12–14 ат. % (учитывая химическую формулу TaC, это соответствует 24–28 ат. % проводящей фазы) ведет к монотонному увеличению электропроводности материала (рис. 1) при практически постоянной энергии активации электропроводности.

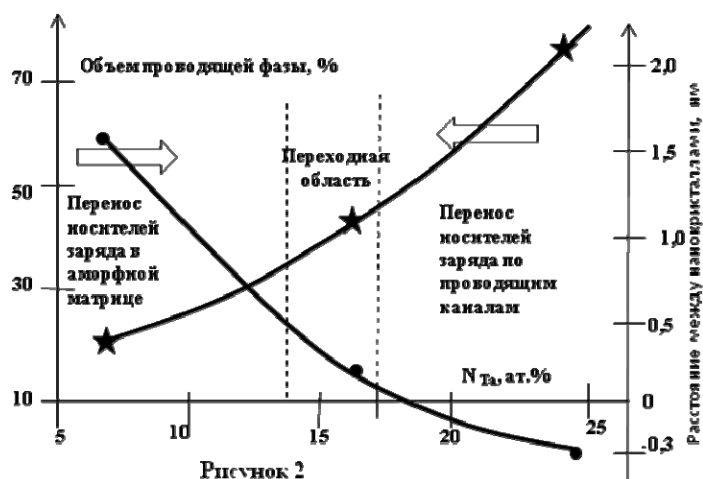
Увеличение концентрации тантала в диапазоне 14–17 ат. % (28–34 ат. % проводящей фазы) приводит к резкому возрастанию электропроводности более чем на



два порядка величины и уменьшению энергии активации проводимости до 0,09 эВ. При дальнейшем росте концентрации тантала выше 17 ат. % (более 34 ат. % проводящей фазы) электропроводность лежит в диапазоне 10^{-1} – 10^0 Ом⁻¹·см⁻¹, а энергия активации проводимости снижается до значения 0,02 эВ. Таким образом, на концентрационной зависимости элект-

тропроводности имеются три участка, соответствующие, вероятно, различным механизмам электропроводности.

Для выяснения механизмов электропроводности материала в работе, исходя из результатов электронномикроскопических исследований размеров и геометрии нанокристаллов, был проведен оценочный расчет объема проводящей фазы и среднего расстояния между нанокристаллами TaC (атомная плотность $0,046 \text{ \AA}^{-3}$) для трех образцов с содержанием тантала 7, 16 и 24 ат. %, принадлежащих различным участкам на концентрационной зависимости электропроводности. Атомная плотность кремний-углеродной матрицы принималась равной $0,10\text{--}0,12 \text{ \AA}^{-3}$. Полученные зависимости объема проводящей фазы и среднего расстояния между кристаллами карбида тантала от концентрации тантала в материале представлены на рис. 2. Как видно из рисунков, на первом участке при концентрации тантала от 0 до 12–14 ат. % проводящая фаза занимает менее трети объема образца, а среднее расстояние между проводящими нанокристаллами превышает 0,5–0,7 нм. В результате перенос носителей заряда определяется аморфной матрицей и имеет свойственный для таких систем прыжковый механизм. Электропроводность при этом плавно возрастает с увеличением содержания проводящей фазы. На втором участке объем аморфной фазы увеличивается до 50 %, а среднее расстояние между нанокристаллами составляет 0,5–0,1 нанометра. В этих условиях заметную



роль начинает играть туннелирование носителей заряда между нанокристаллами, что ведет к резкому росту электропроводности. Наконец на третьем участке при концентрации тантала более 18 ат. % среднее расстояние между нанокристаллами становится отрицательным, что свидетельствует о смыкании нанокристаллов и образованию проводящих каналов, то есть переходу к перколяционному механизму проводимости.

Это подтверждается высокими абсолютными значениями электропроводности и уменьшением энергии активации проводимости до 0,02 эВ.

В рамках настоящей работы обнаружено, что присутствие аргона в рабочей камере при получении пленок, не содержащих металл, приводит к резкому увеличению электропроводности. Можно предположить, что бомбардировка ионами аргона растущей пленки приводит к образованию в ней оборванных связей и дополнительных локализованных состояний. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-07-00173).

Литература

- [1] Попов А.И., Пресняков М.Ю., Шупегин М.Л., Васильев А. Л. *Российские нанотехнологии*, 2014, № 5-6
- [2] Presniakov M., Popov A., Vasiliev A. *Journal of Physics Conference Ser.* 471 (2013) 012036

ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И АТОМНАЯ СТРУКТУРА В НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ АЛЮМИНИЙ-КРЕМНИЙ

В.А. Терехов¹, С.К. Лазарук², С.Ю. Турищев¹, А.А. Лешок², П.С. Кацуба²,
Д.С. Усольцева¹, И.Е. Занин¹, А.В. Анисимов¹, А.А. Степанова¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

тел: +7 (473) 2-208-363, факс: +7 (473) 2-208-363, эл. почта: fit@phys.vsu.ru,
usolceva_ds@mail.ru

В последнее время появились работы, в которых наноструктурированный кремний, проявляющий хорошие люминесцентные свойства, был получен магнетронным распылением мишени, состоящей из кремния и алюминия [1]. Литий-ионные аккумуляторы с анодом такого наноструктурированного кремния не разрушаются при большом числе циклов зарядки и имеют большую ёмкость, чем аккумуляторы с графитовым анодом [2].

В данной работе изучались наноконпозитные пленки Al+Si толщиной 0,5 мкм, полученные путём магнетронного распыления из составной мишени на подложку из монокристаллического кремния (111): для 1-ой серии образцов мишень состояла из 45 ат.% Si и 55 ат.% Al, для 2-ой — из 30 ат.% Si и 70 ат.% Al. Селективное удаление алюминия проводилось в ортофосфорной кислоте при 50°C [1, 2].

Дифрактометрические исследования композита Al–Si обнаружили в исходной плёнке наличие уширенных отражений фаз алюминия и кремния. После вытравливания Al отражения чистого алюминия исчезают. По уширению рефлекса кремния (220) были рассчитаны средние размеры нанокристаллов кремния, которые составляют 25 и 20 нм для образцов 1 и 2 серии соответственно и не изменяются после стравливания Al.

По данным растровой электронной микроскопии на поверхности исходной пленки образца первой серии имеются неоднородности размером 30-40 нм, после удаления алюминия наблюдается кораллоподобная структура с характерным размером элементов 25–30 нм.

Исследования валентных состояний электронов, принадлежащих атомам кремния, проводились путем анализа рентгеновских эмиссионных SiL_{2,3}-спектров наноконпозитов Al–Si. Глубина анализа при этом составила 60 нм, то есть изучению подвергался слой, включающий 2–3 кремниевые гранулы.

Было обнаружено, что для образцов после удаления алюминия форма эмиссионного спектра, а следовательно, и плотность состояний валентных электронов кремния практически совпадает с эталонным c-Si. Это подтверждает результаты дифрактометрических исследований.

Однако, в случае исходного композита, когда нанокристаллы кремния находятся в матрице алюминия, наблюдается заметное отличие формы SiL_{2,3}-спектра композита от монокристаллического кремния в энергетической области, соответствующей переходам из нижней половины валентной зоны на остоновый L_{2,3} уровень (82–92 эВ). В частности, исчезает низкоэнергетическое затягивание спектра (низкоэнергетический «хвост»), обусловленное Оже-процессами, ширина валентной зоны уменьшается, вблизи дна валентной зоны интенсивность начинает проявлять линейную зависимость от энергии.

Такие изменения могут быть связаны с перестройкой волновых функций валентных электронов в нанокристаллах кремния при наличии матрицы. Вероятно,

нанокристаллы, находящиеся в матрице алюминия, не взаимодействуют между собой. Из-за этого начинают действовать квантоворазмерные эффекты, сказывающиеся в сужении валентной зоны, а состояния у дна валентной зоны (84–87 эВ относительно $\text{SiL}_{2,3}$ -уровня) становятся локализованными, что объясняет линейный характер зависимости $I(E)$.

После удаления алюминия нанокристаллы начинают взаимодействовать между собой и форма спектра нанокompозита становится как у кристаллического кремния.

Для анализа структуры поверхностных слоев нанокompозитов Al–Si были проведены синхротронные исследования плотности электронных состояний зоны проводимости по спектрам ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения в области $\text{SiL}_{2,3}$ -края поглощения (XANES). Глубина анализа при этом составила порядка 5 нм.

$\text{SiL}_{2,3}$ -спектр исходного образца не был получен ввиду малой концентрации кремния на поверхности композита. Анализ $\text{SiL}_{2,3}$ -спектра рентгеновского поглощения образцов после удаления алюминия показывает, что поверхность кремниевых наночастиц покрыта слоем аморфного кремния. Кроме того, анализ спектров XANES обнаруживает выраженные сильнее, чем в аморфном кремнии, хвосты плотности состояний ниже E_c (99,2–100 эВ). Это указывает на перестройку зонной структуры атомов кремния, находящихся на поверхности нанокристаллов.

Литература

[1] С.К. Лазарук, Д.А. Сасинович, П.С.Кацуба, В.А. Лабунов, А.А. Лешок, В.Е. Борисенко *ФТП* **41** № 9. с. 1126-1129 (2007)

[2] С.К. Лазарук, А.А.Лешок, П.С. Кацуба «*Аморфные и микрокристаллические полупроводники*» сборник трудов VIII Международной конференции (СПб) с. 124–126 (2012)

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ИНДИЯ

Е.А. Форш^{1,2}, П.К. Кашкаров^{1,2,3,4}

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область

³Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

тел: (499)196-9137, эл. почта: forsh_ea@nrcki.ru

Оксид индия (In_2O_3) находит широкое применение в современной технике. Будучи оптически прозрачным широкозонным полупроводником, оксид индия используется для производства компонент высокомошных полупроводниковых приборов (тиристоров, варисторов и др.), ультрафиолетовых фильтров, фотодетекторов, фотопреобразователей, оптоэлектронных устройств и газовых сенсоров [1, 2]. В последнее время внимание исследователей привлекают образцы нанокристаллического оксида индия – материала, состоящего из зерен кристаллического In_2O_3 нанометрового размера. Однако переход в область нанометровых размеров может существенным образом изменить свойства материала. Поэтому исследование оптических и фотоэлектрических свойств нанокристаллического оксида индия очень важно.

Кроме того, известно, что в монокристаллическом, аморфном и мезопористом In_2O_3 наблюдается явление долговременного спада фотопроводимости после отключения освещения [3–5]. Однако природа его до сих пор не выяснена.

Поэтому в работе исследованы оптические свойства нанокристаллического оксида индия методом регистрации спектров пропускания и отражения, а также методом диффузного отражения, измерена спектральная зависимость фотопроводимости и изучена релаксация фотопроводимости после отключения освещения. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были определены парамагнитные центры в образцах In_2O_3 до, во время и после освещения.

Нанокристаллические образцы In_2O_3 были синтезированы золь-гель методом, затем отожжены при различных температурах ($T=300\text{--}700^\circ\text{C}$) в течение 24 часов и нанесены на стеклянную подложку. Толщина полученных слоев In_2O_3 составляла несколько микрометров. Минимальный средний размер нанокристаллов составил 7–8 нм, а максимальный — 39–40 нм.

Для нахождения оптической ширины запрещенной зоны были измерены спектры пропускания и отражения нанокристаллического оксида индия, затем, используя формулу

$$\alpha = -\frac{\ln\left(\frac{T}{(1-R)^2}\right)}{h},$$

где T — пропускание, R — отражение, α — поглощение, h — толщина пленки нанокристаллического In_2O_3 , были рассчитаны спектры поглощения. Кроме того были измерены спектры диффузного отражения, поскольку образцы нанокристаллического In_2O_3 являются сильно рассеивающими и определение коэффициента поглощения из измерений спектров пропускания и отражения может содержать большие погрешности. Анализ спектров поглощения и диффузного отражения показали, что в нанокристаллическом оксиде индия наблюдаются прямые разрешенные переходы, а оптическая ширина запрещенной зоны равна $\sim 2,8$ эВ для всех образцов In_2O_3 .

Известно, что в монокристаллическом оксиде индия существует фундаментальная (2,89 эВ) и оптическая ширина запрещенной зоны (3,7 эВ) [6]. Переход из потолка валентной зоны на дно зоны проводимости является запрещенным правилами отбора. Согласно полученным данным в нанокристаллическом оксиде индия величина оптической ширины запрещенной зоны близка к величине фундаментальной запрещенной зоны в монокристаллическом In_2O_3 , при этом переходы с энергией фотона выше E_g являются разрешенными. Данный факт может объясняться снятием запрета электронных переходов в нанокристаллическом In_2O_3 за счет нарушения локальной симметрии.

Исследования спектральной зависимости фотопроводимости показали, что начиная с энергии квантов 2,8 эВ (как было определено выше, данная энергия совпадает с оптической шириной запрещенной зоны нанокристаллического оксида индия) начинается резкий рост фотопроводимости. С увеличением энергии фотонов фотопроводимость быстро достигает максимума (при энергиях 3,2–3,3 эВ, в зависимости от размеров нанокристаллов), а затем начинает уменьшаться, что объясняется растущей ролью поверхностной рекомбинации.

Исследования релаксации фотопроводимости после освещения ультрафиолетовым диодом с максимум энергии квантов 3,2 эВ показали, что в нанокристаллическом оксиде индия наблюдается явление «остаточной фотопроводимости», а кинетики спада могут быть аппроксимированы растянутой экспонентой:

$$\sigma_{ph} = \sigma_0 \exp \left[- (t/\tau)^\beta \right],$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, τ — «эффективное» время релаксации фотопроводимости, β — показатель экспоненты. Из анализа спада фотопроводимости в различных атмосферах (воздух, вакуум и аргон) и ЭПР спектров был сделан вывод о том, что в явлении долговременного спада фотопроводимости ключевую роль играют ионы кислорода O_2^- . На основании полученных результатов предложена модель, объясняющая наблюдаемый спад фотопроводимости, в которой учитывается диффузия атомов кислорода по поверхности пленки нанокристаллического оксида индия, характеризующаяся степенной зависимостью коэффициента диффузии от времени.

Литература

- [1] Е.А. Форш, А.В. Марикуца, М.Н. Мартышов и др. *Российские нанотехнологии* **7** 87 (2012)
- [2] G. Lavareda, C. Nunes de Carvalho, E. Fortunato, et al *J Non-Cryst Solids* **352** 2311 (2006)
- [3] A. Dixit, Raghava P. Panguluri, C. Sudakar, et al. *Appl. Phys. Lett.* **94** 252105 (2009)
- [4] Thorsten Wagner, Claus-Dieter Kohl, Sara Morandi, et al. *Chem. Eur. J.* **18** 8216 (2012)
- [5] B. Pashmakov, B. Claffin, H. Fritzsche *Solid. State Commun.* **86** 619 (1993)
- [6] Aron Walsh, Juarez L. F. Da Silva, Su-HuaiWei, et al. *Phys. Rev. Lett* **100** 167402 (2008)

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНОЙ ОБЪЕМНОЙ ДОЛЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

П.А. Форш^{1,2}, А.В. Емельянов¹, М.В. Хенкин², А.Г. Казанский², Д.М. Жигунов²,
А.В. Кукин³, Е.И. Теруков³, П.К. Кашкаров^{1,2}

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва

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

тел.: 8(495)9393922; e-mail: forsh@vega.phys.msu.ru

Нанокристаллический гидрогенизированный кремний (nc-Si:H) является перспективным материалом для создания солнечных фотопреобразователей [1] и тонкопленочных транзисторов [2]. Этот материал имеет двухфазную структуру, состоящую из нанокристаллов кремния, содержащихся в матрице аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H). Особый интерес представляет nc-Si:H с малой объемной долей (10–15 %) кремниевых нанокристаллов. Такой материал обладает высокой фоточувствительностью, типичной для a-Si:H. В то же время, в отличие от a-Si:H, он практически не изменяет своих электронных свойств под действием освещения [3–5]. Относительный объем нанокристаллической фазы в структуре nc-Si:H является важным структурным параметром, характеризующим свойства материала. Применение многих неразрушающих методов контроля наличия кристаллической фазы в аморфной матрице, например, таких как комбинационное рассеяние света и рентгеновская дифракция, является затруднительным в случае малой объемной доли кристаллической фазы и/или размера нанокристаллов. В то же время известно, что одним из методов детектирования кремниевых нанокристаллов является их фотолюминесценция. В данной работе представлены результаты детальных исследований влияния объемной доли нанокристаллов на фотолюминесценцию nc-Si:H.

Исследованные образцы были получены путем разложения в тлеющем разряде смеси моносилана и водорода. Для получения материала с различной долей нанокристаллической фазы использовалась смесь указанных газов с различным относительным содержанием в ней водорода. Толщина пленок составляла примерно 1 мкм. Согласно спектрам комбинационного рассеяния света доля кристаллической фазы возрастала до 55 % при увеличении содержания водорода в газовой смеси. Средний размер кремниевых нанокристаллов, определяемый также из спектров комбинационного рассеяния света, при этом составлял 4–6 нм для всех полученных образцов. Спектры фотолюминесценции регистрировались при возбуждении образца излучением аргонового лазера с длиной волны 364 нм. Фотолюминесценция измерялась в области температур $T=17\text{--}300\text{ К}$. Для определения электропроводности пленок на их поверхность напылялись алюминиевые контакты. Перед измерениями пленки отжигались в вакууме 10^{-3} Па в течение 30 мин.

Исследования показали, что в спектрах фотолюминесценции пленок nc-Si:H с объемной долей кристаллической фазы меньшей ~33 %, измеренных при температуре 17 К, имеются два максимума: в области энергий 1,35 эВ и 1,52 эВ. Максимум с энергией 1,35 эВ, по видимому, связан с переходами между электронными состояниями хвостов зон в аморфной фазе материала (a-Si:H). В то же время фотолюминесценция с энергией 1,52 эВ может объясняться излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда в изолированных кремниевых нанокристаллах, содержащихся в аморфной фазе, при учете квантово-размерного эффекта. При увеличении объемной доли кристаллической фазы в nc-Si:H до значений,

больших 33 %, фотолюминесценция с максимумом 1,52 эВ не наблюдалась. Тот факт, что максимум при 1,52 эВ наблюдается в nc-Si:H в случае объемной доли кристаллической фазы порядка 5 %, позволяет рассматривать фотолюминесцентную спектроскопию в качестве эффективного способа определения наличия нанокристаллов в структуре материала (в частности a-Si:H) в случае их малого количества или их малого размера

Как показали измерения электропроводности исследованных пленок, при достижении объемной доли кристаллической фазы примерно до 33 %, электропроводность исследованных образцов nc-Si:H резко (почти на четыре порядка) увеличивается, что свидетельствует об образовании перколяционного пути из кремниевых нанокристаллов. При этом, по-видимому, изолированных кремниевых нанокристаллов в матрице a-Si:H практически не остается, что и приводит к отсутствию в таких образцах фотолюминесценции с максимумом вблизи 1,52 эВ, что наблюдается в эксперименте.

Температурные исследования показали, что при повышении температуры «аморфный» максимум (1,35 эВ) сдвигается в область меньших энергий квантов, а интенсивность максимума вблизи 1,52 эВ постепенно уменьшается, пропадая полностью при температурах больших 150 К. Наблюдаемое исчезновение фотолюминесценции с максимумом вблизи 1,52 эВ свидетельствует об увеличении вероятности безызлучательной рекомбинации носителей заряда с повышением температуры.

Литература

- [1] D. V. Tsu, B. S. Chao, S. R. Ovshinsky, S. Guha, J. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **71** 1317 (1997)
- [2] С.-Н. Lee, А. Sazonov, А. Nathan. *Appl. Phys. Lett.* **86** 222106 (2005)
- [3] А.Г. Казанский, Х. Мелл, Е.И. Теруков, П.А. Форш. *ФТП* **36** 41 (2002)
- [4] J.Y. Ahn, K.H. Jun, K.S. Lim, M. Konagai. *Appl. Phys. Lett.* **82** 1718 (2003)
- [5] C.R. Wronski, J.M. Pearce, J. Deng, V. Vlahos, R.W. Collins. *Thin Solid Films* **451–452** 470 (2004)

ТЕХНОЛОГИЯ И КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

В.П. Афанасьев¹, М.М. Бадрелдин-Миргхани¹, Д.Л. Орехов², А.В. Семенов²,
Е.И. Теруков²

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

²Санкт-Петербург, Россия, ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А. Ф. Иоффе», Санкт-Петербург.

Пленки аморфного гидрогенизированного кремния широко используются для создания тонкопленочных солнечных модулей (СМ) большой площади на дешевых стеклянных и полимерных подложках [1, 2]. Для эффективной работы такого СМ первостепенную роль играет качество собственного аморфного *i*-слоя, характеризующееся стабильностью параметров при воздействии солнечного излучения, высокой фоточувствительностью, а значит, относительно высокими значениями подвижности и времени жизни носителей заряда.

Качество пленок собственного аморфного гидрогенизированного кремния может быть существенно повышено за счет введения в аморфную матрицу нанокристаллических включений. Так использование метода циклического осаждения тонких пленок аморфного гидрогенизированного кремния с нанокристаллическими включениями позволило получить слои не только с высокой фоточувствительностью, но и более высокой стабильностью пленок при воздействии освещения [3, 4]. Нанокристаллические включения частично снимают механические напряжения в аморфной матрице и, тем самым, создается возможность для роста менее напряженной сетки с меньшей концентрацией слабых связей.

В последние годы активно исследуется гидрогенизированный полиморфный кремний (*pm*-Si:H), который представляет собой кремниевую аморфную матрицу с небольшой долей нанокристаллических включений [5]. Для получения пленок *a*-Si:H и *pm*-Si:H используется метод плазмохимического осаждения, реализуемый в результате разложения смеси газов моносилана (SiH_4) и водорода (H_2) в плазме тлеющего разряда (PECVD). Формирование того или иного материала при использовании данного метода определяется выбором таких технологических условий, как соотношение парциальных давлений газов, суммарное давление при осаждении, мощность разряда и других. Как и в случае циклического осаждения, полученные пленки характеризуются лучшими фотоэлектрическими свойствами и большей стабильностью электрофизических параметров при длительном освещении.

Целью данной работы являлось получение пленок *pm*-Si:H с повышенной стабильностью и фоточувствительностью за счет оптимизации выбора технологического режима их формирования с малой долей (4-6 %) однородно распределенных по объему нанокристаллических включений.

Образцы пленок аморфного гидрогенизированного кремния формировались методом плазмохимического осаждения (ПХО) в газовых смесях моносилана на технологическом оборудовании KAI-1-1200 фирмы Oerlikon. Температура осаждения для всех пленок была одинаковой и равнялась 200°C. Для получения пленок *a*-Si:H с нанокристаллическими включениями процесс ПХО проводился на кремниевые и стеклянные подложки в газовой смеси с различным высоким разбавлением водородом $R = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$, равным 10 и 31,4. Для сравнения на подложки осаждались пленки *a*-Si:H без нанокристаллических включений.

В результате проведенных комплексных исследований серии образцов, осажденных при разном разбавлении и суммарном давлении газовой смеси, получены следующие данные.

Измерения ИК-спектров проводились на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 8700 с программным обеспечением OMNIC, с помощью которого осуществлялось для управления спектрометром, регистрация спектров и их обработки (рис.1). По данным спектроскопии рассчитана концентрация водорода в пленках и их микроструктурный фактор R_{str} . Установлено, что суммарное давление слабо влияет на концентрацию водорода в пленках и микроструктурный фактор ($R_{str} = 0,1$). Этот результат хорошо коррелирует с данными обработки спектров пропускания и отражения, снятых в диапазоне от 300 до 2000 нм (рис.2). Ширина запрещенной зоны для всех образцов, рассчитанная по спектральной зависимости коэффициента поглощения (рис.3), оставалась примерно постоянной и составляла 1,78–1,8 эВ.

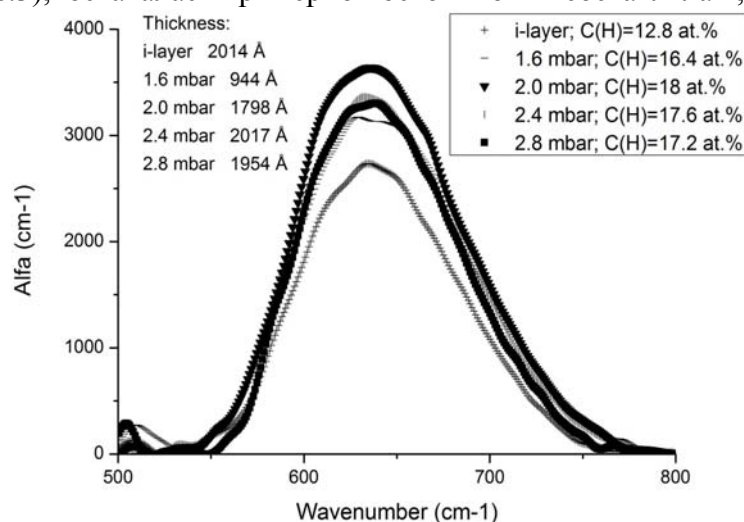


Рис. 1. Пик на 640 см^{-1} на спектрах ИК-поглощения пленок a-Si:H и pm-Si:H ($R = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4] = 31,4$) на кремниевых подложках c-Si

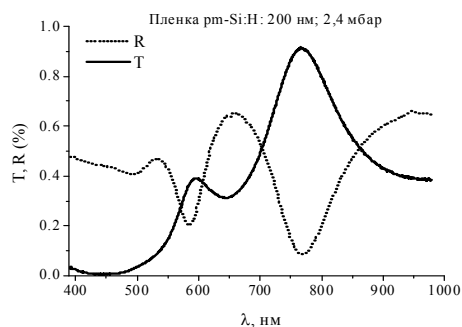


Рис.2. Спектры пропускания и отражения пленок pm-Si:H толщиной 200 нм, полученной при суммарном давлении 2,4 мбар

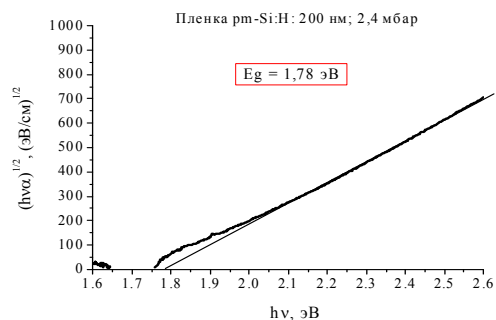


Рис. 3 Определение ширины запрещенной зоны пленки pm-Si:H толщиной 200 нм, полученной при суммарном давлении 2,4 мбар..

При разбавлении $R = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4] = 10$ по мере увеличения суммарного давления наблюдается незначительное уменьшение оптической ширины запрещенной зоны, что может быть обусловлено увеличением плотности состояний в хвостах запрещенной зоны.

Использование метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволило выявить особенности формирования нанокристаллитов в пленках pm-Si:H. Структура pm-Si:H пленки, сформированной при давлении 2,4 мбар (рис.4, 5), представляет собой слой аморфного кремния толщиной около 210 нм, выращенный на подложке Si(001), покрытой буферным слоем оксида кремния толщиной 2 нм. В нижней части слоя pm-Si:H, в пределах 20–30 нм от

интерфейса, присутствуют кристаллические включения кремния. Кристаллическая природа включений подтверждается картиной электронной дифракции от нижней части слоя (рис. 4, вставка 1), на которой присутствуют множественные рефлексы соответствующие структуре кремния. Предпочтительной ориентации кристаллитов относительно кремниевой подложки обнаружено не было. На картине электронной дифракции, полученной от верхней части слоя $\mu\text{-Si:H}$ (рис. 4, вставка 2) присутствуют только диффузные кольца, соответствующие аморфному кремнию. На рис. 4 вблизи интерфейса с подложкой видны частицы кристаллического кремния. Увеличение масштаба на рис. 5 позволяет получить изображение нанокристаллитов кремния на границе с подложкой.

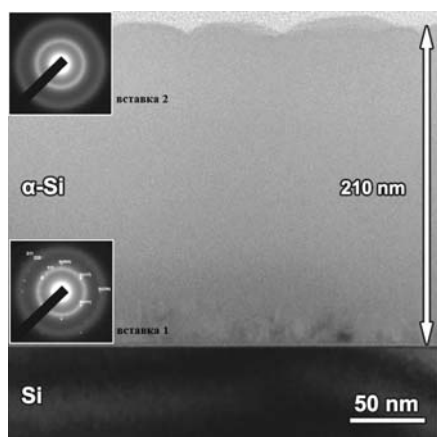


Рис.4. Изображение поперечного сечения пленки $\mu\text{-Si:H}$ на кремниевой подложке. На вставке 1 - картина электронной дифракции от нижней части слоя $\alpha\text{-Si}$. Присутствуют дифракционные рефлексы от кремниевой подложки и от кристаллических частиц в слое. На вставке 2 — картина дифракции от верхней части: видны только диффузные кольца, соответствующие аморфной фазе.

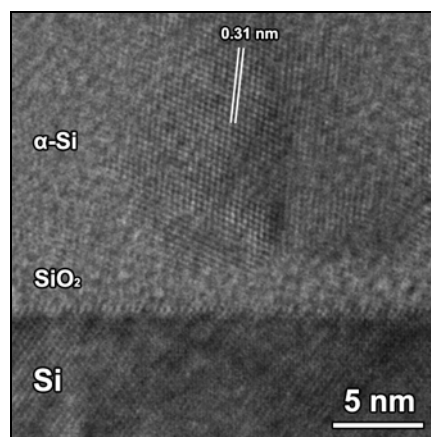


Рис. 5. Изображение нанокристаллитов кремния в нижней части слоя вблизи интерфейса с подложкой. Межплоскостные расстояния в частице соответствуют межплоскостным расстояниям кристаллического кремния

Таким образом, пленка $\mu\text{-Si:H}$ характеризуется слоистой структурой, причем толщина слоя нанокристаллического кремния зависит от суммарного давления. Так при давлении 1,6 мбар толщина нанокристаллического слоя увеличивается до 40–50 нм. Можно предполагать, что изменение суммарного давления позволит управлять долей кристаллической фазы в пленках полиморфного кремния.

Литература

- [1] Thin-film silicon solar cells. Editor: Arvind Shah *EPFL Press*, 2010
- [2] В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков. *Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния*. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 168 с.
- [3] Афанасьев В.П., Гудовских А.С., Казак-Казакевич А.З., Сазанов А.П., Трапезникова И.Н., Теруков Е.И. Исследование образования и модификации нанокристаллических включений кремния в пленках $\alpha\text{-Si:H}$ методом просвечивающей электронной микроскопии *ФТП*, 2004. Т.38, №2. С.226–229
- [4] A.S. Gudovskikh, J.P.Kleider, V.P. Afanasjev, A.Z. Kazak-Kazakevich, A.P. Sazanov. Investigation of nc-Si inclusions in multilayer $\alpha\text{-Si:H}$ films obtained using the layer by layer technique. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004 **338-340** p. 135–138
- [5] Хенкен М.В., Емельянов А.В., Казанский А.Г., Форш П.А., Кашкаров П.К., Теруков Е.И., Орехов Д.Л., Roca i Cabarrocas P. Влияние условий получения пленок полиморфного кремния на их структурные, электрические и оптические свойства *ФТП* 2013 **47**, №9 С1283–1287

**ИНТЕГРАЦИЯ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
(КР, ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ) И СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ
МИКРОСКОПИИ. КОМПЛЕКСНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ,
ХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА НАНОМЕТРОВОМ УРОВНЕ**

П.С. Дорожкин, А.В. Шелаев, М.Л. Янул, И.Г. Арьков, С.В. Тимофеев,
В.А. Быков

¹НТ-МДТ, 124482, Зеленоград, Москва, корп. 100
тел: (499)735-7777, эл. почта: dorozhkin@ntmdt.com

В докладе дается обзор методик, объединяющих в себе сканирующую зондовую микроскопию и оптическую спектроскопию (флуоресценция, комбинационное рассеяние, время жизни флуоресценции и др.). Представлены результаты совместного использования зондовых и оптических методик для комплексной химической, физической и оптической характеристики различных полупроводниковых объектов.

При помещении специально приготовленной металлической СЗМ иглы (наноантенны) в фокус лазера возможно получение локального увеличения плотности электромагнитного поля на кончике зонда (в области ~ 10 nm) за счет эффекта локализованного плазмонного резонанса. При сканировании образца относительно такой наноантенны, получаемые карты оптических свойств обладают пространственным разрешением за пределами дифракции. В случае, если измеряется сигнал КР, методика обычно носит название Tip Enhanced Raman Scattering (TERS, «нано-Раман»). Представлены TERS результаты для различных классов нанообъектов – с пространственным разрешением вплоть до ~ 10 нм. Обсуждается также методика зондовой усиленных измерений флуоресценции (Tip Enhanced Fluorescence). Дается обзор различных типов зондов (наноантенн) для воспроизводимых TERS результатов.

Дается обзор современных подходов к методике ближнепольной оптической микроскопии (СБОМ /SNOM). Обсуждаются как апертурные методики с использованием различных типов зондов, так и безапертурные (scattering SNOM). Демонстрируются СБОМ результаты в области полупроводниковых лазеров, квантовых точек, микрорезонаторов, плазмонных структур и т.д.

НАНОСЕКУНДНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛУБКАХ

О.И. Коньков¹, А.В. Приходько²,

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

²СПб ПГУ, Санкт-Петербург

тел: (812) , факс: , эл. почта: aleks@tuexph.stu.neva.ru

В наших работах [1–3] экспериментально установлено, что формирование токового шнура в «запутанных» массивах углеродных нанотрубок связано с особенностями перколяционного механизма для неоднородной среды [4]. Массив может включать неоднородности в виде встроенных сеток с различными размерами ячеек.

Работа посвящена экспериментальному исследованию процессов перколяции и электрической неустойчивости в массиве углеродных однослойных нанотрубок. В основе эксперимента лежит сопоставление динамики наносекундного протекания в режиме активного и пассивного воздействия электрическим полем, в клубках/гранулах из углеродных однослойных нанотрубок. Выявлены закономерности механизма на основе представлений о законах подобия для наноклубков. Представленные результаты свидетельствуют об универсальном характере протекания тока в наноструктурах, со свойствами наноклубков. Под действием электрического поля достигается порог протекания, аналогичный электрическому полю пробоя, протекание осуществляется в сильно неоднородной трехмерной среде, состоящей из «запутанных» клубков нанотрубок. Достижение порога протекания в условиях нашего эксперимента может осуществляться двумя способами. Первый из них происходит при изменении напряжения управляющего импульса за время $t_1=1$ нс. При увеличении электрического поля управляющего импульса тепловой нагрев становится достаточен для создания основной проводящей сетки. Последнее «слабое звено», представляющее область самопересечений нанотрубок клубка основной сетки, исчезает при соответствующем напряжении U_{c1} . Второй способ основан на создании условий для перехода в режим релаксации проводимости образца, хорошо известный ранее, как режим восстановления его высокоомного состояния [5]. Для этого необходимо зафиксировать низкоомное состояние образца при помощи управляющего импульса напряжений, и подать второй модифицирующий импульс, который выполняет функцию «поддержки» восстанавливающей проводимости в заданный момент времени. В нашем случае это происходит в области меньших электрических полей, соответствующих электрическому полю модификации. При увеличении электрического поля модифицирующего импульса тепловой нагрев становится достаточен уже для создания дополнительной проводящей сетки, последнее «слабое звено», представляющее область самопересечений нанотрубок клубка новой сетки, исчезает при соответствующем напряжении U_{c2} за время $t_2=7$ нс. Отметим, что данное объяснение может относиться к роли «запутанных» цепочек различных сеток/наноклубков в процессе перколяции. Анализ обобщенной зависимости ВАХ выявил интересную особенность: отношение порогов по напряжению $(U_{c1}/U_{c2})^2 \cdot t_1/t_2 \sim 1$. Данное обстоятельство свидетельствует, что энергия перехода в протекательный режим, формирующий низкоомное состояние при пороговых напряжениях, достигает значений $(10^{-11}–10^{-12})$ Дж, т.е. практически одинакова. Отметим, что «энергетический» критерий такого рода хорошо известен в физике переключения аморфных полупроводников [5], согласно которому джоулева энергия, выделяющаяся за время за-

держки, должна достигать критической величины $\int_0^t IUdt = 3 \cdot 10^{-11} \text{ Joule}$. В нашем

случае, в отсутствие задержки переключения, по видимому необходимо учитывать время формирования низкоомного состояния. Исходя из общих представлений механизма наносекундного переключения [6], одинаковая энергия, сообщаемая в процессе переключения объемной структуре означает и одинаковую топологию путей протекания при разных электрических полях. Не исключено, что данное обстоятельство, свидетельствует о проявлении законов подобия для наноструктур на основе «запутанных» сред.

Нам удалось показать, что использование методики, основанной на активном и пассивном воздействии электрического поля на исследуемые образцы, создавая и контролируя состояние термического перегрева, дает возможность проследить проявление деталей механизма протекания тока в сравнительно слабых электрических полях, когда пороговые эффекты при воздействии основного импульса отсутствуют. В исследуемой структуре состоящей из наноклубков и самопересечений различного размера, под действием электрического поля достигается порог протекания, аналогичный электрическому полю пробоя для встроенной сетки. Для каждой встроенной сетки такой электрической пробой будет происходить при отличающихся значениях электрического поля. В таком случае сильно неоднородная трехмерная среда, состоящая из «запутанных» клубков нанотрубок, представляет физический объект с фрактальными свойствами — перколяционный кластер.

Литература

- [1] А. В. Приходько, О.И. Коньков. *ФТТ* **54** 600 (2012)
- [2] А. В. Приходько, О.И. Коньков. *ФТТ* **54** 2186 (2012)
- [3] А. В. Приходько, О.И. Коньков. *Письма в ЖТФ* **39** 67 (2013)
- [4] С. А. Багнич, А. В. Конаш. *ФТТ* **43**, 2215 (2001)
- [5] В. Б. Сандомирский, А. А. Суханов. *Зарубежная радиоэлектроника* **9** 68 (1976)
- [6] L. Niemeyer, L. Pietronero, H. J. Wiesmann. *Physical Review Letters*. **52** 1033 (1984)

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ ПРОЦЕССОВ ВЧ РАСПЫЛЕНИЯ SiO_2 и ТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ GaAs

Р.Г. Акашкина, А.А. Дедюхин, Р.М. Закирова, В.Ф. Кобзиев, П.Н. Крылов,
И.В. Федотова

Ижевск, Удмуртский государственный университет.

тел: (3412)916-133, , эл. почта: ftt.udsu.ru

Одним из перспективных направлений физики конденсированного состояния является исследование физических свойств наноразмерных структур. К таким структурам относятся полупроводниковые, металлические и магнитные одиночные квантовые ямы и системы, состоящие из нескольких квантовых ям, сверхрешетки различных типов, квантовые проволоки, квантовые точки и многие другие нанобъекты. Подобные структуры относятся к композиционным материалам, сокращенно называемыми к композитами или композитными материалами. Сфера применения нанокompозитов охватывает обширный диапазон от опто- и наноэлектроники до различного рода сенсоров для химии, биологии и медицины [1].

В настоящее время существует много различных методов формирования нанокompозитов. Относительно просто их можно изготовить в аморфном состоянии, используя, например, процессы магнетронного или катодного распыления, которые позволяют получать многослойные структуры с очень тонкими слоями (вплоть до нескольких ангстрем) и атомарно-гладкими границами раздела.

В работе представлено исследование влияния температуры конденсации на свойства нанокompозиционных пленок GaAs/SiO₂, полученных методом чередующихся процессов ВЧ распыления диэлектрического материала и термического напыления полупроводникового на модернизированной установке «Катод» [2]. В работе [3] было показано, что в структурах, полученных данным способом, в зависимости от ВЧ мощности появляются «образования» округлой формы, наиболее ярко выраженные при мощности разряда 300 Вт. На спектрах пропускания таких структур наблюдается дополнительное поглощение. Поэтому в данном исследовании пленки формировали при мощности разряда 300 Вт и температурах конденсации 25, 50, 100, 150, 200, 250 °С.

Топографию поверхности и спектры комбинационного рассеяния света (КРС) исследовали на комплексе Centaur, сочетающем сканирующий зондовый микроскоп, конфокальный лазерный микроскоп и оптический прямой микроскоп.

Оптические спектры пропускания и отражения при комнатной температуре регистрировали с помощью фурье-спектрометра ФСМ 1202 и спектрофотометра СФ-56.

Для рентгеноструктурного анализа использовали дифрактометр общего назначения ДРОН-6 с Co-K_α излучением.

Морфология поверхности и размер кристаллитов полученных образцов зависит от температуры конденсации не линейно. Среднеарифметическая шероховатость поверхности с ростом температуры конденсации до 150°С увеличивается, а затем, с дальнейшим повышением температуры, начинает уменьшаться.

Согласно [4], пики, соответствующие частотам поперечного (ω_{TO}) и продольного (ω_{LO}) оптических фононов GaAs, активны в спектрах КРС как кристаллической, так и пористой модификации арсенида галлия. В первом случае эти моды колебаний должны располагаться на частотах 268,5 см⁻¹ (TO) и 292,3 см⁻¹ (LO). В случае *por*-GaAs фононные линии КРС уширены и сдвинуты в низкочастотную

область спектра по сравнению со случаем кристаллического материала. Также известно [5], что чем меньше размер кристаллитов, тем спектр КРС имеет наибольшее уширение, а максимум сдвинут в область низких частот относительно частоты пика кристаллического образца. В спектрах КРС исследуемых образцов наблюдаются ассиметричные размытые пики, сдвинутые в низкочастотную область спектра, которые можно отнести к фоновым линиям нанокристаллического арсенида галлия.

Уширение и сдвиг пиков КРС достаточно хорошо коррелирует с изменениями размеров нанокристаллитов и изменениями коэффициентов оптического отражения. Наименьший коэффициент зеркального отражения имеют пленки, полученные при температуре конденсации 150° С.

Литература

- [1] М.А.Васильева, Т.А.Гаврикова, В.И.Ильин, С.Ф.Мусихин *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки* **2 (170)** 212 (2013)
- [2] В.М.Ветошкин, А.А.Дедюхин, П.Н.Крылов, И.В.Федотова *Вакуумная техника и технология* **1 (19)** 33 (2009)
- [3] А.А.Дедюхин, Р.М.Закирова, Н.В. Костенков, П.Н.Крылов, Л.Ю.Стырова, И.В.Федотова *Вакуумная техника и технология* **4 (19)** 243 (2009)
- [4] А.И.Белогорохов, С.А.Гаврилов, И.А.Белогорохов, А.А.Тихомиров *ФТП* **2 (39)** 258 (2005)
- [5] В.В.Трегулов *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки* **2 (170)** 130 (2013)

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

А.С. Леньшин¹, П.В. Середин¹, В.С. Левицкий²

¹Воронеж, Россия, Воронежский государственный университет

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

тел: (911)146-60-45, эл. почта: lev-vladimir@yandex.ru

В настоящее время в России и за рубежом ведутся активные исследования по созданию фотопреобразователей с использованием материалов, содержащих аморфный гидрированный и нанокристаллический кремний. В связи с этим актуальными являются исследования фото и термодеградационных характеристик пористого кремния, как одного из таких материалов для применения в энергосберегающих технологиях будущего.

Исследования образцов мезо (размер пор 50–100нм) и макропористого кремния (размер пор 150-250нм) до и после воздействия в течение 72 часов с использованием имитатора солнечного излучения ИС-160 были проведены с помощью методов Рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии на базе микроРамановского спектрометра LabRam HR800 «Horiba Jobin-Yvon» при возбуждении образцов излучением с длиной волны 532 нм в геометрии обратного рассеяния. Исследование морфологии поверхности и сколов образцов проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Jeol JSM-7001F.

Исследование образцов пористого кремния методом Рамановской спектроскопии показали присутствие в образцах полосы, характерной для связей кремний – кремний (для мезопористых образцов максимум находится в районе 516см^{-1} , а для макропористых — 520см^{-1}), которая практически не изменялась при естественном старении образцов на атмосфере в течение нескольких недель. Пик полосы фотолюминесценции образцов пористого кремния наблюдался на длине волны ~ 700 нм, при этом макропористые образцы обладали существенно меньшей интенсивностью ФЛ.

В процессе воздействия на образцы модельным источником солнечного излучения одна из сторон образца (засвеченная) подвергалась прямому воздействию света, вторая сторона оставалась в тени (темная). Температура в камере облучения составляла ~ 50 °С, таким образом, обе стороны подвергались и температурному воздействию.

После воздействия на образцы мезопористого кремния модельным источником солнечного излучения наблюдалось значительное падение интенсивности ФЛ «засвеченной» стороны образца и в меньшей степени падение интенсивности ФЛ на «темной» стороне. При этом положении максимума полосы кремний-кремний в рамановском рассеянии от обеих сторон сдвигалось в сторону кристаллического кремния ($520,7\text{см}^{-1}$) примерно с одинаковым смещением. В то же время, макропористый кремний показал хорошую устойчивость своих характеристик к обработке модельным источником солнечного излучения.

НАНОЧАСТИЦЫ Cu_xTe_2 ($x - \text{In, Ga}$) В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

Н.П. Соловей, И.В. Боднарь

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь

тел: (375-29) 653-5327, эл. почта: 33770011@mail.ru

Тройные полупроводниковые соединения CuInTe_2 , CuGaTe_2 являются перспективными материалами для различных устройств твердотельной электроники. Однако, прикладные возможности этих материалов значительно расширяются при переходе к нанобъектам, сформированных в различных средах. Вследствие пространственного ограничения движения квазичастицы экситона в таких материалах появляются новые размерно-зависимые свойства (двухфотонное поглощение, эффект квантования и т.д.), что позволяет создавать оптоэлектронные приборы и устройства нового поколения.

Возможность формирования наночастиц CuInTe_2 , в силикатном стекле показана нами ранее [1, 2]. Изучены условия синтеза, характер локализации, размеры, структура и оптические свойства наночастиц (НЧ). Соединение CuGaTe_2 по сравнению с CuInTe_2 имеет более высокую температуру плавления 1145 К (для CuInTe_2 — 1060 К), температуру фазового перехода халькопирит-сфалерит 1050 К (для CuInTe_2 — 950 К). Ширина запрещенной зоны (E_g) для CuGaTe_2 равна 1,25 эВ (для CuInTe_2 — 0,96 эВ). В литературе сведений об формировании наночастиц соединений CuGaTe_2 в матрице стекла не обнаружено.

В настоящей работе представлены результаты исследований условий формирования наночастиц полупроводникового соединения CuGaTe_2 в силикатном стекле, изучены их спектральные свойства. В то же время проведен сравнительный анализ спектральных свойств наночастиц CuInTe_2 , CuGaTe_2 в силикатной матрице.

В качестве стеклянной матрицы использовали систему $\text{SiO}_2\text{-CaO-R}_2\text{O}$ ($R - \text{Li, Na, K}$). Кристаллический CuGaTe_2 синтезировали из элементов двухтемпературным методом при температуре ~ 1170 К с последующим длительным (в течение ~ 240 ч.) гомогенизирующим отжигом, халькопиритная кристаллическая структура идентифицирована рентгенографически.

Синтез стекол с наночастицами CuGaTe_2 осуществляли таким же методом, что и для соединения CuInTe_2 , а именно, путем введения предварительно синтезированного соединения (0,75 мас.%) в стеклообразующую смесь компонентов стекла, высокотемпературного плавления (~ 1650 К) в восстановительной атмосфере с последующим быстрым охлаждением. Об образовании наночастиц в стекле можно судить по появлению характерной окраски (исходные стекла бесцветны). Результаты ранее проведенных ЭМ исследований стекол, содержащих НЧ CuInTe_2 , синтезированных таким же методом, подтверждают выделение нанокристаллической фазы [2]. Частицы имеют форму, близкую к сферической, расположены, в основном, изолированно, но в ряде случаев образуют цепочки или небольшие агрегаты. Показано, что зарождение и рост наночастиц в матрице протекает достаточно эффективно, в результате в матрице формируются частицы сравнительно больших размеров от 15 до 30 нм. Предполагается, что сформированные наночастицы CuGaTe_2 имеют такие же размеры.

Формирование в стекле кристаллической фазы подтверждается и спектральными исследованиями. Показано, что край полосы собственного поглощения таких материалов смещен в область 0,65–1,60 мкм (рис. 1а), в исходном стекле он находится в области 0,2 – 0,3 мкм. В целом, спектры пропускания представляют

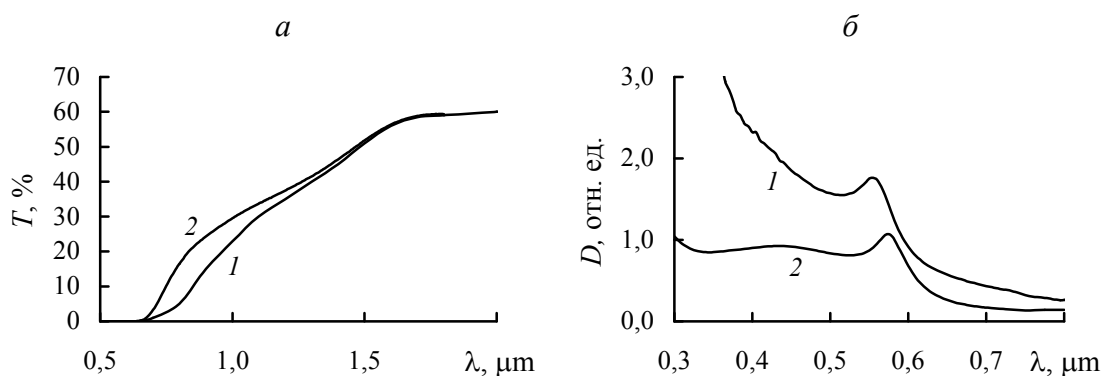


Рис. 1. Спектры пропускания (а) и спектры поглощения (б) стекол с наночастицами:
1 — CuInTe₂; 2 — CuGaTe₂

пологие кривые с невысоким пропусканием света (60 %). В стеклах с НЧ CuInTe₂ на спектральной кривой выраженных максимумов не обнаружено, что свидетельствует о том, что при переходе к наночастицам зонная структура их не изменяется. Напротив, для стекол с наночастицами CuGaTe₂ на спектральной кривой обнаружен слабо выраженный максимум в области 850 нм. Следует отметить, что спектральные кривые в обоих случаях существенно смещены в область высоких энергий по сравнению с массивным материалом. Увеличение ширины запрещенной зоны сформированных наночастиц может быть обусловлено различными причинами, среди которых можно назвать эффект размерного ограничения для экситонов, изменение стехиометрии, влияние стекляннной матрицы, изменение кристаллической структуры наночастиц.

В видимой области на спектрах оптической плотности (рис. 1б) установлен максимум в области ~570–580 нм, который при переходе к НЧ CuGaTe₂ смещается в сторону длинных волн. Наблюдаемые на спектрах в видимой области максимумы можно отнести к проявлению экситонного перехода (1s–1s) в наночастицах, характерного для частиц с размерным эффектом. Высокоэнергетический сдвиг спектральной кривой и увеличение E_g , на наш взгляд, обусловлены образованием нанофазы с кубической решеткой (типа сфалерита). Рентгеновское исследование халькогенидов меди-индия, проведенное нами ранее, указывает на такую возможность для этого класса соединений [3]. В сфалеритной структуре с более высокой симметрией решетки плотность экситонных состояний ожидается выше, чем в халькопиритной, и существует вероятность вырождения ряда уровней, что сопровождается появлением экситонных максимумов на кривых оптической плотности. В то же время структура после синтеза стекол может не отвечать равновесному состоянию, что приводит к появлению дополнительных полос поглощения, в частности, слабо выраженного максимума в области ~450 нм в видимой области (рис. 1б, кривая 2) и в области ~850 нм на ИК спектрах (рис. 1а, кривая 2).

Разработанные материалы могут быть использованы для создания оптических фильтров и нелинейно-оптических элементов ближней ИК области.

Литература

- [1] И.В.Боднарь, Н.П.Соловей, В.С.Гурин, А.П.Молочко. *ФТП* **38**, 1447 (2004)
- [2] И.В.Боднарь, В.С.Гурин, Н.П.Соловей, А.П.Молочко. *ФТП* **41**, 959 (2007)
- [3] Л.И.Гуринович, В.С.Гурин, В.А.Иванов и др. *ЖПИС* **65**, 387 (1998).

ВОЗМОЖНОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ В МАТРИЦЕ SiO_x ПОСЛЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ УГЛЕРОДА И ИМПУЛЬСНО-ФОТОННОГО ОТЖИГА

Д.Е. Спирин¹, В.А. Терехов¹, Д.Н. Минаков¹, Н.А. Степанова¹, Б.Л. Агапов¹, С.А. Солдатенко², Д.И. Тетельбаум³, А.И. Белов³, А.Н. Михайлов³, А.В. Ершов³

¹ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет

²Воронежский государственный технический университет

³Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

тел: (473) 268-363, факс: (473) 268-363, эл. почта: spirin@phys.vsu.ru

Формирование нанокристаллов кремния и карбида кремния в аморфной матрице, обладающих яркой фотолюминесценцией в видимой области является актуальной задачей современной опто- и нанoeлектроники. Формирование светоизлучающих структур в рамках кремневого техпроцесса дают возможность реализовать концепцию фотонного компьютера, где все электрические соединения между логическими элементами будут заменены оптическими.

Один из самых распространенных способов получения нанокристаллов кремния в аморфной матрице собственного оксида является термический отжиг пленок нестехиометрического оксида кремния (SiO_x). В данном подходе избыточный кремний в соединении SiO_x под действием высоких температур сначала формируется в аморфные кластеры, а затем при достижении температуры 1100°C кристаллизуется. Недостатком данной технологии является неконтролируемый рост нанокристаллов кремния в процессе термического отжига. Замена термического отжига на импульсно-фотонный отжиг (ИФО) может ограничить «чрезмерный» рост нанокристаллов кремния вследствие скоротечности данного вида отжига. Также импульсно-фотонный отжиг хорошо себя зарекомендовал как эффективный способ восстановления структуры после ионной имплантации.

Предварительная имплантация углерода может также способствовать уменьшению размеров нанокристаллов кремния за счет сегрегации углерода на их поверхности, что в свою очередь расширяет спектральный диапазон фотолюминесценции в коротковолновую сторону.

Исходные пленки SiO_x получались путем термического испарения порошка SiO на подложки кремния КДБ-12 (100) и КДБ 0,0005 (111). Толщина пленок составила 300 нм. Ионная имплантация углерода проводилась с энергией C⁺ 40 КэВ, что соответствует глубине залегания углерода 150 нм. Доза имплантации составила 1,6*10¹⁶ см⁻². ИФО проводился в высоком вакууме с использованием излучения ксеноновых ламп (длина волны излучения от 0,2 мкм до 1,2 мкм). Длительность импульсов 0,01 с., а суммарная доза облучения 160 Дж/см².

Исследование возможности формирования нанокристаллов кремния и карбида кремния проводилось методами рентгеновской дифракции, рентгеновской эмиссионной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Данные рентгеновской дифракции говорят о наличии только одной кристаллической фазы: фазы нанокристаллов кремния. Причем эти нанокристаллы имеют ту же ориентацию, что и сама подложка кремния. Этот эффект наблюдался как для образцов на подложке Si (111), так и на Si (100). По уширению дифракционных пиков была сделана оценка средних размеров нанокристаллов кремния. Их средний размер составил 12 нм.

По данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии с глубиной анализа до 120 нм было обнаружено наличие связей кремний-углерод в заметном количестве,

порядка 30 % от доли содержания SiO_x, которая является основной фазой в нашей структуре. Эти данные говорят о возможном формировании нанокристаллов карбида кремния после проведения ИФО.

Подтверждением формирования нанокристаллов карбида кремния служат данные просвечивающей эмиссионной микроскопии. Образцы для данного исследования готовились таким образом, чтобы можно было получить информацию о слое, находящимся в области максимума залегания имплантированного углерода (то есть в середине пленки), так и о слое ближе к подложке кремния.

Так в слое вблизи максимума залегания имплантированного углерода обнаружилось множество наноразмерных включений, которые по данным микродифракции принадлежат двум модификациям кристаллического бета карбида кремния.

В слое ближе к подложке также присутствовало множество наноразмерных включений, чья микродифракция давала две кристаллические структуры c-Si (220) и SiC (1100), которые располагались симметрично друг относительно друга. Такой результат можно интерпретировать как ориентированный рост нанокристаллов карбида кремния на кремнии.

В заключение была измерена фотолюминесценция пленок nc-Si+nc-SiC:SiO_x/Si. Эти данные показали, что после проведения ИФО идет резкий рост интенсивности фотолюминесценции с одновременным смещением положения максимума в область 550–650 нм. По литературным данным эта область соответствует излучательной люминесценции кристаллов углерода и карбида кремния [1, 2].

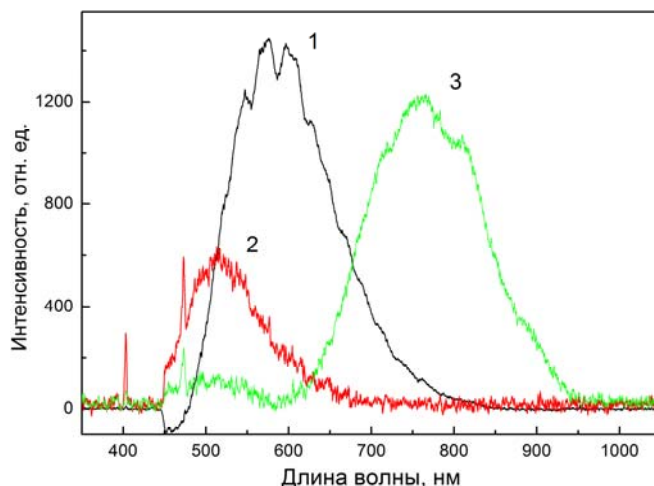


Рис.1. Спектры фотолюминесценции исходной пленки SiO_x (2); SiO_x после имплантации углерода дозой $1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и последующим ИФО (1) либо термическим отжигом при 1100°C (3).

Суммируя все результаты можно сказать, что ИФО с предварительной имплантацией углерода кремния в пленки SiO_x/Si позволяет получить нанокристаллы кремния и карбида кремния в аморфной матрице SiO_x. Однако вопрос об оптимальных дозах имплантации и ИФО требует дальнейшего рассмотрения.

Литература

- [1] J. Zhao, D.S. Mao, Z.X. Lin, B.Y. Jiang, Y.H. Yu, X.H. Liu, H.Z. Wang, G.Q. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1838 (1998)
- [2] LiangSheng Liao, XiMao Bao, ZhiFeng Yang, and NaiBen Min Citation: *Appl. Phys. Lett.* 66, 2382 (1995); doi: 10.1063/1.113990

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЁВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ С АНИЗОТРОПИЕЙ ФОРМЫ

К.С. Секербаев¹, В.Ю. Тимошенко², Т.И. Таурбаев¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
тел: (777) 382-2382, эл. почта: itsntoveryet@gmail.com

В работе теоретически исследованы оптические свойства нанокристаллических структур типа пористого кремния и ансамблей связанных анизотропных нанокристаллов кремния, содержащих подвижные носители заряда. Рассматривались ансамбли из эллипсоидов, плоскостей или нанонитей кристаллического кремния с размерами вне области квантового размерного эффекта, но достаточно малы по сравнению с длиной световой волны. Это позволяет использовать так называемое электростатическое приближение теории эффективной среды [1]. В таком случае, предполагая полную или частичную связанность нанокристаллов (реализацию критерия протекания), эффективная диэлектрическая проницаемость среды может быть описана с помощью обобщенной формулы Бруггемана [2]:

$$\sum_{j=1}^N f_j \frac{(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_j)}{\varepsilon_{\text{eff}} + L_j(\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{eff}})} = 0, \quad (1)$$

где ε_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость среды, ε_j , f_j и L_j — диэлектрическая проницаемость, фактор заполнения и фактор деполяризации для j -той среды (фазы).

Пористый кремний в простейшем случае можно представить в виде совокупности двух сред: химически чистого кремния и воздуха (или вакуума). Диэлектрическую проницаемость фазы кремния можно описать по модели Друде-Лоренца [2], а для вакуума или воздуха в порах принять равной единице. Учёт формы анизотропии происходил с помощью фактора деполяризации, зависящего от отношения полуосей эллипса (p). Фактор деполяризации является тензорной величиной. Сумма всех компонент должна равняться единице.

$$L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1 \quad (2)$$

Фактор деполяризации для случая падения излучения вдоль оси вращения эллипсоида определяется из выражения [1]:

$$L_{\parallel} = \frac{1}{(1 - p^2) \left(1 - p \frac{\arcsin \sqrt{1 - p^2}}{\sqrt{1 - p^2}} \right)} \quad (3)$$

С помощью данных выражений можно описать свойства и плоскостей, и нитей, так как они являются частными случаями эллипсоида вращения. Так при отношении полуосей p равно нулю система представляет собой слой параллельных плоскостей, а при p стремящемся к бесконечности — нити. Для случая сферы все три компонента равны $1/3$.

С учетом соотношений (1)–(3) и модели Друде-Лоренца были рассчитаны спектры эффективной диэлектрической проницаемости, двулучепреломление и т.п. Основное внимание уделялось расчету спектров компонент тензора эффективной диэлектрической проницаемости для направлений электрического поля световой волны перпендикулярных ε_{\perp} и параллельных ε_{\parallel} оптической оси системы, задаваемой осью симметрии нанокристаллов кремния. Для анализа вклада подвижных носителей заряда расчётов выбирались следующие значения концентраций свободных носителей заряда (электронов или дырок) N_{FC} : от 10^{16} до 10^{20} $1/\text{см}^3$. Фактор заполнения пространства (пористость) кремниевыми наноструктурами изменялся в диапазоне от 0 до 1 (от 1 до 0). Диапазон выбранных частот (0,03 – 30 ТГц) соответствовал волновым числам от 1 см^{-1} до 1000 см^{-1} .

В результате моделирования найдены условия достижения максимальной оптической анизотропии при минимальных оптических потерях. Обнаружено, что максимальная величина двулучепреломления, определяемая как абсолютная разность значений показателей преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей: $\Delta n = n_e - n_o$, достигается для наноструктур в виде системы параллельных плоскостей. В этом случае: $n_{\perp} = \text{Re}(\sqrt{\epsilon_{\perp}})$, $n_{\parallel} = \text{Re}(\sqrt{\epsilon_{\parallel}})$. Отрицательный знак двулучепреломления говорит о том, что параллельные плоскости ведут себя, как отрицательный одноосный кристалл с оптической осью, направленной по нормали к плоскостям. При этом максимальная величина двулучепреломления $\Delta n \sim 1$ достигается при значении пористости 0,3. При больших значениях пористости в структуре остается только воздух, при малых – кремний, вследствие чего величина анизотропии снижается. В то же время для структур кремниевых нанонитей достигается величина двулучепреломления $\Delta n \approx 0,65$ при пористости 0,6. Нанонити ведут себя, как положительный одноосный кристалл. Коэффициент поглощения среды сильно зависит от частоты излучения и достигает максимума при частотах (волновых числах) порядка 200 см^{-1} .

Обнаружено, что рост концентрации носителей заряда может приводить к значительному увеличению двулучепреломления и поглощения. Максимум поглощения смещается в сторону высоких частот с повышением концентрации свободных носителей заряда. Установлено, что зависимость величины двулучепреломления (Δn) от пористости может содержать несколько экстремумов (1, 2 или 3) (рис. 1). Также происходит смена знака величины эффективной диэлектрической проницаемости (рис 2.). Эти эффекты проявляются при высоких значениях концентрации свободных носителей заряда и низких значениях коэффициента затухания.

Выявленные особенности могут быть использованы при конструировании устройств терагерцовой техники, в частности, модуляторов интенсивности и поляризаторов излучения в терагерцовых сканерах, визуализаторах и детекторах.

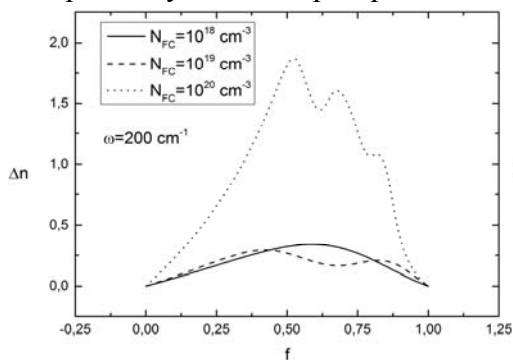


Рис. 1. Зависимость двулучепреломления от фактора заполнения (пористости) ансамбля анизотропных кремниевых нанокристаллов с различной концентрацией свободных носителей заряда N_{FC} для электромагнитного излучения с волновым числом 200 см^{-1} (6 ТГц).

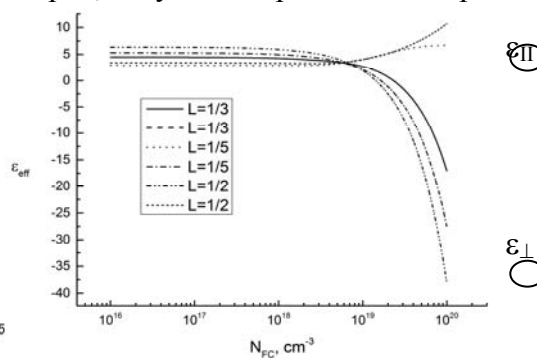


Рис. 2. Типичная зависимость основных компонент эффективной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\perp}, \epsilon_{\parallel}$) от концентрации свободных носителей заряда при различных факторах деполяризации L (анизотропии формы нанокристаллов) в терагерцовой области спектра.

Литература

- [1] J.E. Spanier, I.P. Herman. *Phys. Rev. B*, 61, 10 437 (2000)
- [2] V. Yu. Timoshenko, L. A. Osminkina, A. I. Efimova et al. *Phys. Rev. B*, 67, 113405 (2003)
- [3] Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров. *УФН*, 177(6), 619–638 (2007)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ И КЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ Al_2O_3/SiO_x ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

С.Ю. Турищев¹, В.А. Терехов¹, Д.А. Коюда¹, К.Н. Панков¹, А.В. Ершов²,
Д.А. Грачев², А.И. Машин², Э.П. Домашевская¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж

²Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород

тел: (473) 2208-363, факс: (473) 2208-363, эл. почта: koyuda@phys.vsu.ru

В работе представлены результаты исследования методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения XANES (X-ray absorption near edge structure) многослойных нанопериодических структур (МНС) $Al_2O_3/SiO_x/Si(100)$. МНС были получены последовательным нанесением аморфных слоев $a-SiO_x$ и Al_2O_3 на монокристаллические пластины Si (100), как неотожженных, так и подвергнутых отжигам (до 1100°C) с целью формирования излучающих массивов наночастиц кремния. Толщины слоев Al_2O_3 составляли 5 нм. Толщины слоев $a-SiO_x$ варьировались от 4 до 11 нм. Также для дополнительных исследований были изготовлены два образца с соотношением толщин слоев $Al_2O_3/SiO_x=10/4$ и $Al_2O_3/SiO_x=16/4$.

Использование методов, чувствительных как к поверхности, так и к локальному окружению атомов заданного сорта актуально для диагностики подобного рода объектов. Одним из таких методов является синхротронный метод XANES. Спектры XANES отражают распределение локальной парциальной плотности электронных состояний в зоне проводимости.

Экспериментальные спектры XANES были получены на накопительном кольце SRC (Synchrotron Radiation Center, Университет Висконсин Мэдисон, Стоутон, США). Применение синхротронных источников излучения для этих методов является необходимым для получения наиболее точных данных с наилучшим энергетическим разрешением.

Анализ полученных Si $L_{2,3}$ спектров XANES (глубина информативного слоя ~ 5 нм) показывает, что во всех исследованных МНС при температурах отжига ~ 1100°C в приповерхностных слоях наблюдается образование нанокластеров кремния. Это связано с увеличением содержания элементарного кремния в исследуемом поверхностном слое (~ 5 нм) как следствие термического разложения SiO_x на Si и SiO_2 . Для МНС $Al_2O_3/SiO_x=5/7$ при угле скольжения синхротронного излучения мягкого рентгеновского диапазона $\theta=30^\circ$ наблюдается «обращение интенсивности» Si $L_{2,3}$ спектра при $h\nu=107\div 110$ эВ, объясняемое дифракцией излучения на многослойной структуре. Анализ $L_{2,3}$ спектров алюминия показывает возможное образование алюмосиликатов в поверхностных слоях исследованных МНС.

Si K спектры XANES (рис. 1) позволяют получить информацию о более глубоких слоях МНС (~ 70 нм). Сопоставление Si K спектров экспериментальных образцов со спектрами эталонных структур показывает наличие элементарного кремния во всех исследованных МНС при отжиге в диапазоне температур 500–900 °C. При высокотемпературном отжиге (1100 °C) наблюдается формирование фазовых областей из атомов кремния, для которых характерно упорядочение, т.е. происходит образование нанокристаллов кремния. Этот результат соответствует данным фотолюминесценции (Рис. 1). Тот факт, что по результатам исследования XANES Si $L_{2,3}$ спектров МНС формирование нанокристаллов не наблюдается, обусловлен

малостью глубины анализа спектров $L_{2,3}$ (~ 5 нм) и наличием верхнего Al_2O_3 -слоя на поверхности структур.

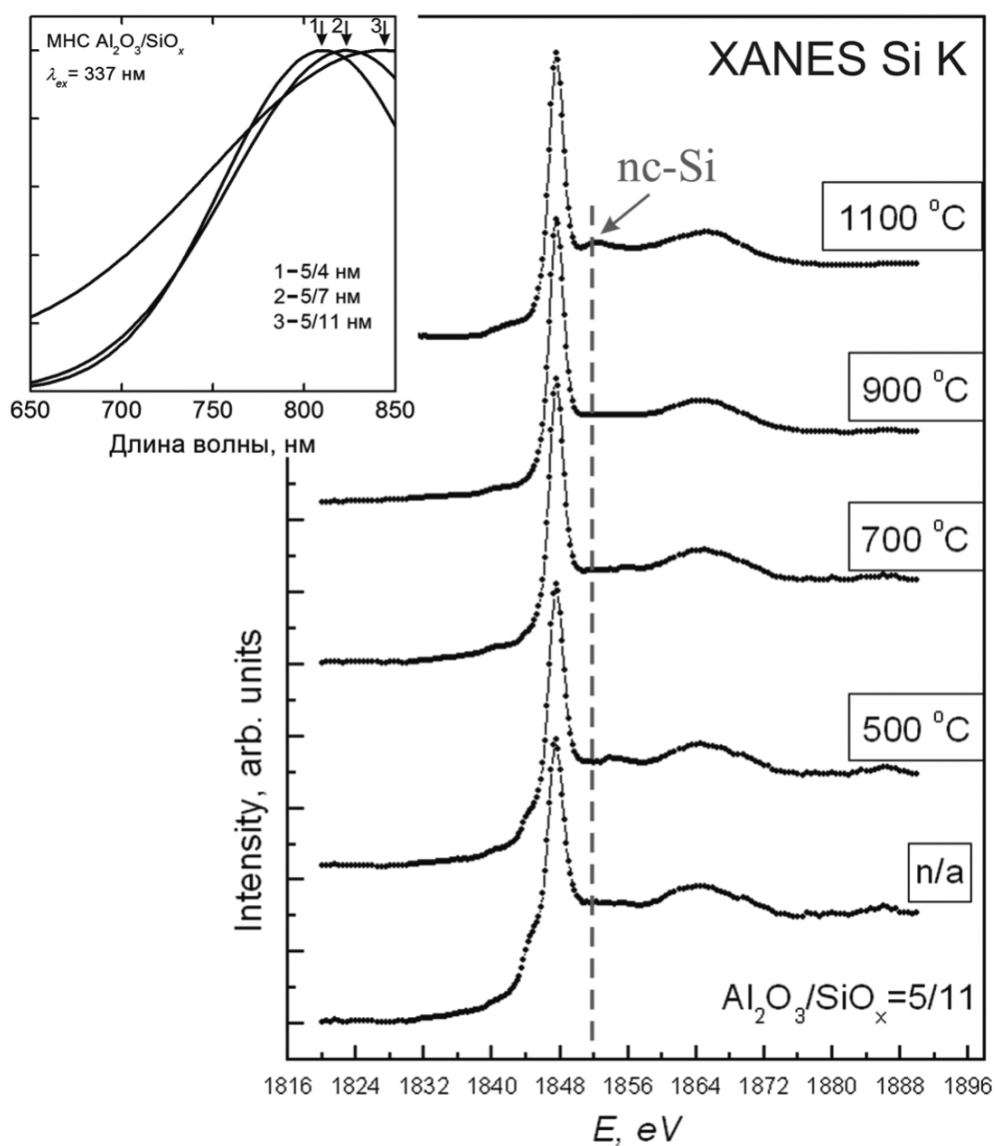


Рис. 1. Si К спектры XANES МНС $Al_2O_3/a-SiO_x$ с соотношением толщин слоев 5/11 при различных температурах отжига. Вставка: фотолуминесценция МНС различных толщин при фиксированной толщине слоев Al_2O_3 , отожженных при температуре 1100°C.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ/ОЛОВО И ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ/ИНДИЙ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.С. Леньшин¹, П.В. Середин¹, Д.А. Минаков¹, И.Е. Кононова², В.А. Мошников²

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж

²СПб ГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

тел: (473) 22-08-363, , эл. почта: lenshinas@mail.ru

В работе проведены исследования состава и оптических свойств перспективных многофункциональных сенсорных наносистем пористый кремний/олово (por-Si:Sn) и пористый кремний/индий (Por-Si:In), полученных различными вариантами осаждения зольей соответствующих металлов на поверхность пористого кремния. Показано, что осаждение олова и индия предложенными способами не приводит к деградации оптических характеристик пористого кремния.

В настоящее время большое число работ в области материаловедения посвящено исследованию способов формирования и улучшения свойств материалов для многофункциональной оптоэлектроники и мультисенсорных систем. Создание композитных материалов с высокой чувствительностью и селективностью и их совмещение с традиционной кремниевой технологией является также актуальной задачей для неинвазивной медицинской экспресс диагностики. В качестве достаточно простого химического метода создания таких материалов может быть использован золь-гель синтез. Ранее нами были продемонстрированы достаточно высокие сенсорные характеристики исследуемых в работе образцов [1]. При этом технологические приемы формирования исследуемых наноконкомпозитов в рамках того же золь-гель синтеза могут быть самыми разнообразными. Целью данной работы было исследование особенностей формирования наноструктурированных материалов на основе оксидов олова и индия, полученных золь-гель методом по различным подходам на подложках пористого кремния и сравнение их оптических характеристик с характеристиками исходной матрицы.

В работе на композиты на основе оксида олова и индия синтезировали из зольей на поверхности пористого кремния двумя способами. В первом способе фиксированное дозатором кол-во золья распределяли на поверхности подложек с помощью центрифуги (3000 об/мин) и подвергали термической обработке при температуре 600 °С. Во втором способе свежеприготовленные образцы пористого кремния свежеприготовленные образцы пористого кремния на длительное время (30 мин, 60 мин.) помещались в раствор золья осаждаемого металла с последующим отжигом при температуре 600 °С. Подложки пористого кремния с развитой структурой пор получали электрохимическим анодированием монокристаллического кремния, легированного фосфором КЭФ (111), в электролитах на основе HF. Для получения пленочных наноструктур на основе диоксида кремния был выбран этиловый эфир ортокремневой кислоты (ТЭОС, Si(OC₂H₅)₄) и неорганические соли олова (SnCl₂·2H₂O) и индия (In₂(SO₄)₃·2H₂O). Соотношение в золье неорганической соли металла и ТЭОС составляло 90: 10 мол% .

Растровые изображения поверхности образцов были получены на электронном микроскопе компании JEOL – JSM 6380LV, на нем же с использованием приставки микроанализа Oxford technology проведен элементный анализ состава образцов. ИК-спектры пропускания были получены на ИК Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker). Кроме того, для всех образцов были проведены исследования фотолюминесценции. Измерения спектров ФЛ проводились на автоматическом спек-

трально-люминесцентном комплексе с монохроматором МДР-4. Для возбуждения фотолюминесценции был использован лазер с длиной волны излучения 337нм. Исследования образцов проводились после выдержки на атмосфере в лабораторных условиях в течение 6 месяцев.

Данные РЭМ показали, что толщина пористого слоя всех образцов составляет около 20 мкм. На разделенных канавками островках наблюдаются вертикальные магистральные поры диаметром до 100-150 нм. Данные микроанализа с поверхности образцов показывают присутствие осажденных металлов в количестве 3–5 ат%. На поверхности нанокompозитов проявляется более выраженный рельеф с включенными частицами диаметром до 0.5 мкм по сравнению с исходным пор-Si. По сравнению со ИК- спектрами исходного пористого кремния у всех образцов с осажденными пленками металлов наблюдается некоторое уширение полосы поглощения, соответствующих связям кремний – кислород, что может свидетельствовать о изменении степени окисления кремния и соотношения фаз, содержащих различные связи кремний –кислород и кремний-кремний на поверхности, при осаждении металлических пленок. Полоса поглощения, соответствующая связям кремний – кремний у нанокompозитов выражена в меньшей степени по сравнению с исходным пористым кремнием. Увеличение интенсивности полос поглощения ИК-спектра образцов с осажденными металлами, характерных для связей Si-H, SiH₂, и O₃-SiH по сравнению с образцами исходного пористого кремния. Для образцов, полученных длительным химическим осаждением в металлосодержащих зольях, эти линии выражены более интенсивно по сравнению с образцами, полученными центрифугированием.

Пик полосы фотолюминесценции как исходного пористого кремния, так и пористого кремния с осажденными 3d-металлами находится в области 560 нм (2,21 эВ), характерной для пор-Si после отжига. Хорошим результатом для применения в современной функциональной электронике является то, что осаждение олова и индия не снижают интенсивность фотолюминесценции пористого кремния, при этом, как показано в работе [1] значительно увеличивают его селективность как сенсора различных газов. Данное свойство нанокompозитов можно объяснить формированием на поверхности пористого слоя тонкой металл-оксидной пленки, которая препятствует проникновению вглубь пор кислорода, ведущего к деградации его оптических характеристик. Таким образом, осаждение металлических (оксидных) пленок олова и индия золь-гель методом на пористый кремний не оказывают существенного влияния по сравнению с отжигом на основные центры излучательной рекомбинации пористого кремния, при установленном заметном влиянии на центры адсорбции, что открывает новые возможности для создания многофункциональных оптоэлектронных и сенсорных устройств.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ВУЗам, при поддержке грантов Президента РФ (МК-4535.2014.2) и программы стратегического развития Воронежского государственного университета.

Литература

[1] V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, A.S. Lenshin *Journal of Non-Crystalline Solids* **358** 3 (2012)

СЛУЧАЙНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В МИКРОПОРОШКАХ ZnSe С РАЗЛИЧНЫМИ РАЗМЕРАМИ КРИСТАЛЛИТОВ

М. С. Леоненя, В. Н. Павловский, Г. П. Яблонский

Институт физики НАН Беларуси, Минск

тел: +375 17 284 14 19, факс: +375 17 284 08 79, эл. почта: mah.leonenya@gmail.com

Случайная генерация лазерного излучения достигается в разупорядоченных микроструктурированных активных средах при высоких уровнях оптического возбуждения. Возникновение генерации обусловлено формированием случайным образом обратной связи за счет многократного рассеяния света в активной среде [1, 2]. В качестве рассеивающей активной среды используются нано- и микропорошки, тонкие пленки и нанопроволоки нелегированных и активированных ионами переходных металлов широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$. Излучение лазеров со случайной генерацией характеризуется различной степенью угловой расходимости и когерентности. Лазеры со случайной генерацией излучения видимого диапазона спектра перспективны при создании устройств визуализации и освещения. Несмотря на многочисленные экспериментальные данные о случайной генерации в порошках многих полупроводников $A^{II}B^{VI}$, в специально нелегированном микропорошке ZnSe с типичными размерами кристаллитов менее 1 мкм она получена ранее только в одной работе [3]. В настоящей работе представлены результаты по исследованию случайной генерации в микропорошках полупроводников ZnSe с микронным и субмикронным размером кристаллитов.

Преднамеренно нелегированный микропорошок широкозонного полупроводника ZnSe был разделен на крупную и мелкую фракции по размерам кристаллитов. Основную массу активных частиц случайной формы крупной фракции микропорошка ZnSe составляют кристаллиты с поперечным размером в интервале 1 – 10 мкм. Мелкая фракция отличается высокой степенью однородности размеров кристаллитов с преобладающим поперечным размером 0.4 – 0.7 мкм. Тонкие слои толщиной ~ 100 мкм отдельно крупной и мелкой фракций порошка были нанесены на кварцевые пластинки для осуществления их оптической накачки.

Оптическая накачка лазеров со случайной генерацией на микропорошках ZnSe осуществлялась при комнатной температуре одиночными импульсами излучения третьей гармоники АИГ:Nd³⁺ лазера на длине волны $\lambda = 355$ нм с длительностью импульсов $\tau = 15$ нс. В спектрах излучения крупной (рис. 1а) и мелкой (рис. 1б) фракций микропорошка ZnSe при интенсивности возбуждения $I_{\text{возб}} = 350$ кВт/см² наблюдается полоса стимулированного излучения в окрестности длины волны 372 нм (рис. 1, кривая 1). Развитие процессов усиления в отдельных кристаллитах при повышении уровня оптического возбуждения порошка ZnSe приводит к генерации лазерного излучения за счет формирования случайным образом обратной связи для усиливающегося в среде излучения путем многократного рассеяния света. В крупной и мелкой фракциях микропорошка ZnSe генерация проявляется в резком возрастании интенсивности стимулированного излучения, появлении модовой структуры излучения и сужении спектра до величины менее 5 нм на полувысоте при пороговых интенсивностях возбуждения 720 кВт/см² и 580 кВт/см², соответственно. При уровнях возбуждения выше пороговых отдельные импульсы накачки сопровождаются как наличием лазерного излучения, так и присутствием лишь интенсивного стимулированного излучения, что свидетельствует о нестационарном режиме генерации. Случайная генерация лазерного излучения в круп-

ной и мелкой фракциях микропорошка ZnSe развивается за счет формирования локализованных мод и протяженных мод («extended modes»).

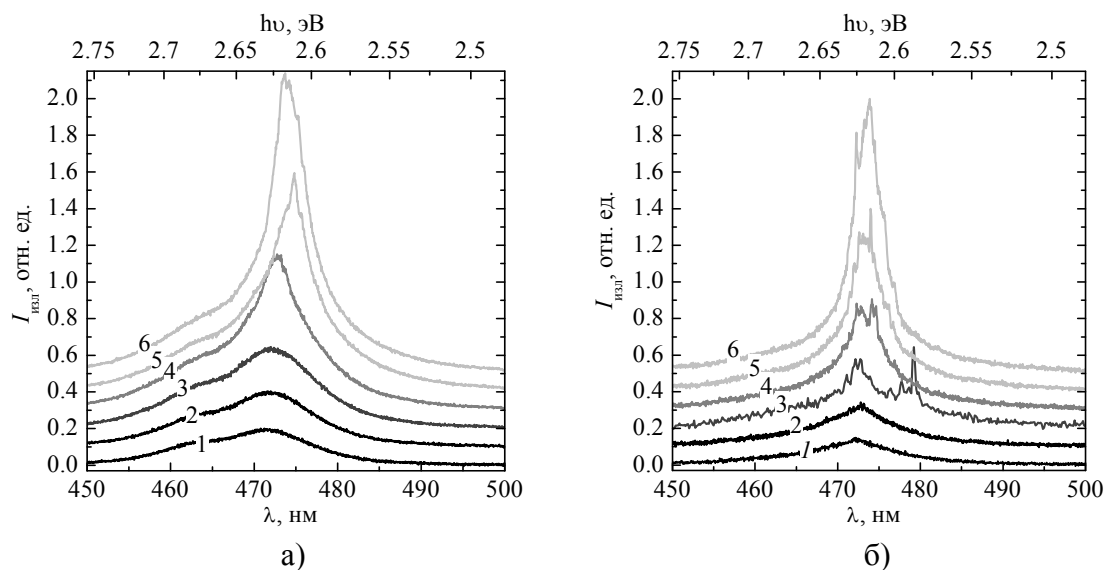


Рис. 1. Спектры излучения крупной (а) и мелкой (б) фракций микропорошка ZnSe при возбуждении одиночными импульсами излучения на длине волны 355 нм. I_e (кВт/см²): 1 – 350, 2 – 470, 3 – 640, 4 – 790, 5 – 1120, 6 – 1280.

В случае локализованных лазерных мод между активными кристаллитами образуются замкнутые контуры усиления в отдельных областях возбуждаемого объема. Локализованные моды могут обнаруживаться в спектре генерации в виде узких линий шириной менее 1 нм как в центре, так и на обоих крыльях полосы стимулированного излучения, зачастую на ее длинноволновой стороне [1]. Подобные моды отчетливо проявляются в максимуме спектров генерации лазерного излучения в мелкой фракции порошка ZnSe (рис. 1б, кривые 3–6) и в окрестности длины волны 480 нм (рис. 1б, кривая 3). В крупной фракции микропорошка ZnSe локализованные моды слабо различимы в максимуме спектров генерации (рис. 1а, кривые 5, 6). Протяженные моды, экспериментально полученные и теоретически описанные в работах [1, 2], характеризуются длинными траекториями распространения во всем усиливающем объеме порошка без формирования замкнутых контуров и обнаруживаются в спектре в центре полосы стимулированного излучения как крупной (рис. 1а, кривые 4–6), так и мелкой (рис. 1б, кривые 3–6) фракций в виде широкой полосы генерации. Увеличение интенсивности возбуждающего излучения сопровождается уширением линии генерации за счет и наложения отдельных протяженных и локализованных мод [1]. Таким образом, генерация лазерного излучения в мелкой фракции микропорошка ZnSe отличается меньшим порогом и более выраженной структурой локализованных мод в спектрах излучения, чем генерация в крупной фракции. Пороги генерации сравнимы с величиной порога, полученной в работе [3]. Следует отметить, что в работе [3] в порошке с размером частиц более 1 мкм генерация не была получена.

Литература

- [1] J. Fallert, R. J. B. Dietz, J. Sartor, D. Schneider, Cl. Klingshirn, H. Kalt. *Nature Photonics* **3** p. 279–282 (2009)
- [2] S. Mujumdar, M. Ricci, R. Torre, D. S. Wiersma. *Phys. Rev. Lett.* **93** p. 053903–053903–4 (2004)
- [3] T. Takahashi, T. Nakamura, S. Adachi. *Optics Letters* **34** p. 3923–3925 (2009)

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ И ПРИМЕСЕЙ НА ПАРАМЕТРЫ ПЛЕНОК И НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO

М.М.Мездрогина¹, М.В.Еременко¹, В.С.Левицкий², Н.М.Лянгузов³,
Е.М.Кайдашев³, Е.И.Теруков¹, Ю.А.Шафир⁴

¹ФТИ им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26, Россия

²ЛЭТИ, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, Россия

³Университет Южного Федерального округа, г. Ростов-на-Дону, Россия

⁴СПбГПУ, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая 29, Россия

тел: +7(962) 702-76-74 , эл. почта: margaret.m@mail.ioffe.ru

ZnO — широкозонный прямозонный полупроводник ($E_g = 3,34$ eV), с энергией связи свободного экситона равной $E = 60$ meV. На основе ZnO могут быть созданы светоизлучающие приборы для УФ-области спектра, фотодетекторы и токопроводящие покрытия. Возможность получения ZnO при использовании низкоэнергетических методов (температура роста не превышает 550 °C), изготовление на основе полученных пленок, наностержней различных опто- и фотоэлектронных приборов способствуют проведению интенсивных исследований данного полупроводника и перспективу его широкого применения. Легирование ZnO металлами Al, Ga дает возможность замены ИТО в фотопреобразователях.

Методы использованные в данной работе для получения ZnO: магнетронное распыление мишени в смеси Ar + O₂ (далее - ZnO I-ого типа), а также методы каталитического выращивания наноструктурированных стержней из различных растворов (ZnO II-ого типа). Параметры ZnO, полученных этими методами, имеют сопоставимые величины запрещенной зоны ($E = 3,34$ эВ), интенсивное излучение в ближкромой области ($\lambda = 370-380$ нм) и в области примесной ($\lambda = 520-560$ нм) фотолюминесценции (ФЛ). Исследовано влияние отжига в различных газовых смесях на параметры спектров ФЛ, фотопроводимость ZnO. Основное отличие ZnO I-ого и II-ого типов заключается в типах и концентрации дефектов. В ZnO I-ого типа процессы самоорганизации определяют концентрацию центров излучательной и безызлучательной рекомбинации, зависящих, в свою очередь, от размеров кристаллитов [2], концентрации точечных и протяженных дефектов. Кинетика роста ZnO I-ого типа определяются следующими параметрами: интенсивность бомбардировки поверхности, температура роста, материал подложки определяют наличие напряжений несоответствия между подложкой и растущей пленкой, прораствание протяженных дефектов, диффузию примесей из подложки, анти-сайты вследствие особенностей протекания газотранспортных реакций. Основными фоновыми примесями в ZnO I-ого типа являются металлы Fe, Cu, концентрация которых, по данным метода рентгеновской флуоресценции, может составить $>5 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

В ZnO II-типа концентрация и тип дефектов зависят от особенностей автокаталитических реакций: отсутствие протяженных дефектов, концентрация точечных дефектов определяется составом реакционной смеси, взаимодействием растущего кристалла с материалом затравки. Легирование ZnO I и II-ого типов может быть во время роста, легирование при пост ростовом методе для I-ого типа.

Параметры спектров ФЛ (при плотности возбуждения 10^{20} фотон/с·см², $\lambda = 325$ нм, T=77 K) пленок ZnO I-ого типа, исходных, отожженных в среде ионизированного азота, представлены в работе [3]. Показано, что отжиг в среде ионизированного азота приводит к уменьшению интенсивности излучения в "примесной" области ($\lambda = 520-560$ нм), т.е. к уменьшению концентрации точечных дефектов в матрице ZnO.

Наноструктурированные стержни, исследованные в данной работе, имели различные величины отношений диаметра (d) к длине (l). Для исходных, нелегированных стержней – высота – 5 мкм, диаметр от 7 до 200 нм. В случае легирования Al высота стержней была равной 2 мкм, а диаметр от 200 до 400–500 нм, при легировании Ga высота стержней – (2–4 мкм), диаметр от 7 до 400 нм.

В спектрах ФЛ (плотность возбуждения 10^{23} фотон/с·см², $\lambda = 244$ нм, $T = 300$ К) нелегированных стержней имеется интенсивная полоса излучения с ($\lambda = 370$ – 380 нм), связанная с собственной ФЛ, и с меньшей интенсивностью полоса ($\lambda = 520$ – 560 нм), связанная с дефектной ФЛ. Полоса ($\lambda = 520$ – 560 нм) отсутствует в наностержнях легированных Ga, Al во время роста. При уменьшении плотности возбуждения величина длины волны $\lambda_{\max} = 378$ нм не меняется в случае легирования Al, наибольшая интенсивность излучения I при отношении длины к диаметру 4-5, при увеличении этого отношения до 10 величина I уменьшается в 4,5 раза. В случае легирования Ga при отношении длины к диаметру 4–5 величина I такая же, как и при легировании Al, уменьшение плотности возбуждения для данных стержней приводит к появлению неоднородно - уширенной полосы излучения с двумя максимумами $\lambda_{\max} = 375$ и 380 нм, к существенному уменьшению I . Увеличение высоты стержней до 4 мкм и уменьшение среднего диаметра стержней приводит к существенному увеличению I . При уменьшении плотности возбуждения λ_{\max} сдвигается в коротковолновую область на 5 нм, а величина I в отличие от предыдущих случаев уменьшается незначительно.

В спектрах излучения пленок ZnO II-ого типа $\lambda_{\max} = 378$ нм, величина I – мала, с такой же интенсивностью имеется полоса излучения в области ($\lambda = 520$ – 560 нм).

В спектрах комбинационного рассеяния (КР) для нелегированных и легированных ZnO стержней наблюдаются сильные полосы с максимумами вблизи частот $\omega_{E2\text{low}} \sim 100$ см⁻¹, $\omega_{E2\text{high}} \sim 437$ см⁻¹ и слабая полоса $\omega_{A1(\text{LO})} \sim 580$ см⁻¹. Фононную моду $E2\text{low}$ принято связывать с колебаниями атомов цинка, в то время как фононная мода $E2\text{high}$ отвечает колебаниям кислорода [4]. Интенсивная полоса с максимумом $\omega = 520$ см⁻¹, принадлежит кремниевой подложке. В спектрах КР гетероструктуры Al₂O₃/p-GaN/n-ZnO, полоса с максимумом $\omega = 560$ см⁻¹, принадлежит слою p-GaN [5].

Литература

- [1] C.B.Tay, S.J. Chua, K.R.Loh, *J.Phys.Chem.*, **C 114** 9981 (2010)
- [2] T.Matsumoto, H.Kato, K.Miamoto, M.Sano, E.Zhukov, *Appl.Phys.Let.*, **81**, N7 1231 (2002)
- [3] М.М.Мездрогина, М.В.Еременко, Е.И.Теруков, Ю.В.Кожанова, *ФТП* **46** вып. 7, 925 (2012)
- [4] W.W.Liu, B.Yao, Z.Z.Zhang, Y.F.Li, B.H.Li, C.X.Chan, D.C.Chen, X.W.Fan, *J.of Appl.Phys.*, **109** 093, 518, (2011)
- [5] К.А.Авраменко, А.С.Романчук, В.В.Стрелчук, О.Ф.Коломыс, Л.В.Завьялова, С.В.Свешников, Д.А.Снопков, Н.Н.Рошина *Pros.of Intern. Conf. Nanomater. Application and Properties*, **1** N3, 03TF12 (3pp) (2012)

ПОЛУЧЕНИЕ ncl-Si В МАТРИЦЕ a-SiO_x:H (2 > x > 0) С ПОМОЩЬЮ МОДУЛИРОВАННОЙ ДС-ПЛАЗМЫ

Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, И.Н. Трапезникова

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
тел. (812) 292-7173, эл. почта: undalov@mail.ioffe.ru

Проведены исследования по активации процесса формирования аморфных нанокластеров кремния в матрице гидрированного аморфного субоксида кремния, путем применения модулированной во времени ДС-плазмы в смеси (SiH₄+Ar+O₂). Модуляция плазмы осуществлялась многократным включением и выключением катушки магнита ДС-магнетрона. Анализ ИК-спектров пленок показал, что модуляция плазмы увеличивает содержание преимущественно мостикового кислорода в матрице a-SiO_x:H за счет усиления процесса ионизации кислорода. Известно, что ионы кислорода, O₂⁻ и O₂⁺, взаимодействующие с оборванными поверхностными связями образующихся в плазме ncl-Si, могут приводить к появлению у ncl-Si поверхностного заряда, отрицательного или положительного, соответственно, [1, 2], и как следствие – к движению таких наночастиц в сторону противоположно им заряженным электродам ДС-магнетрона. Предполагается, что это также увеличивает концентрацию ncl-Si с окисленной внешней поверхностью в плазме, тем самым усиливая поток ncl-Si в сторону электродов ДС-магнетрона. Добавление кислорода в газовую фазу пассивирует поверхностные дефекты ncl-Si в виде оборванных химических связей. Это говорит о том, что именно диссоциация силана, а не распыление окисляющейся в процессе опыта Si-мишени, является основным источником образования ncl-Si в плазме.

Эксперименты проводились при неизменных общем давлении газов, токе разряда, тока в катушке магнита, I_m, температуре подложек, T_s = 265 °С, напряженностях магнитного и электрического полей. В настоящей работе рассматриваются результаты исследований пленок, полученных с помощью немодулированной непрерывной плазмы со следующими параметрами: количество циклов n = 1, t_{on} = 2700 с. В нашем ДС-магнетроне параметры магнитного поля принимали неизменные значения через ~ 15 с как после включения, так и после выключения катушки магнита. С точки зрения длительности процесса напыления и величины I_m, достигающей своего наибольшего значения через ~ 15 с, режимы работы немодулированного (t_{on} = 2700 с) и модулированного (n = 180, t_{on} = 15 с и ∑t_{on} = 2700 с) разрядов не отличаются. Принципиальное различие этих режимов напыления в этом случае заключается только в скачкообразном кратковременном увеличении I_m при выключении катушки магнита. В первом случае это происходит один раз (n = 1) — немодулированный разряд, а во втором — 180 раз (n = 180) — модулированный разряд. Скачкообразное увеличение I_m приводит к резкому увеличению скорости движения (по спирали [4]) электронов в рабочем объеме и к возрастанию вероятности столкновения этих более энергичных электронов с компонентами плазменного пространства. Причем, скорости движения ионов, обладающих намного большей массой, чем электроны, в этот момент не претерпевают заметных изменений. Кроме того, когда t_{off} < 15 с в случае n = 180, газовая фаза модулированного разряда отличается от таковой, но при t_{off} ≥ 15 с.

Следует заметить, что модуляция плазмы путем выключения катушки магнита в ДС-магнетроне и тушения RF-плазмы с помощью выключения RF-генератора [5, 6] различаются сильно и принципиально, что несомненно сказывается на процессе формирования ncl-Si и аморфной матрицы.

Влияние модулирования ДС-разряда может проявляться в изменении положения колебательных мод атомов водорода и кислорода в ИК-спектре поглощения

полученных пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. Однако, ИК-спектр не может дать прямую информацию о ncI-Si в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ [6]. В то же время, нам необходимо определить степень влияния модуляции DC-плазмы на локальную структуру матрицы $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ с помощью ИК-спектроскопии, так как это может помочь понять, что при этом происходит в газовой фазе плазмы.

Спектры ИК-пропускания пленок получены с помощью Фурье-спектрометра FTIR-8400s фирмы Shimadzu в интервале волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Спектры поглощения исследуемых образцов в зависимости от условий эксперимента содержат от 3 до 8 полос атомных колебательных движений (водорода и кислорода) в локальной группировке $\text{HSi-Si}_{3-x}\text{O}_x$ в диапазоне частот $\sim 400\text{ см}^{-1} \div 2400\text{ см}^{-1}$.

Максимумы этих полос находятся вблизи следующих значений частот: $\sim (420 \div 500)\text{ см}^{-1}$, $\sim (635 \div 650)\text{ см}^{-1}$, дублет полос при $\sim 795\text{ см}^{-1}$ и $\sim 870\text{ см}^{-1}$, НЧ-плечо главной полосы – $\sim (935 \div 960)\text{ см}^{-1}$, главная полоса – $\sim (955 \div 1065)\text{ см}^{-1}$, ВЧ-плечо главной полосы – $\sim (1100 \div 1200)\text{ см}^{-1}$, а так же $\sim (2050 \div 2135)\text{ см}^{-1}$. Состав матрицы $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ изменялся в диапазоне $x \approx 0.24\text{--}1.79$.

В работе [7] рассмотрена электронная структура аморфных ncI-Si в приближении сильной связи и показано, что плотность состояний таких наночастиц может иметь два пика. Пик меньшей энергией обусловлен сильно локализованными состояниями с протяженностью в пространстве, которая меньше размера нанокластера. Пик с большей энергией обусловлен размерным квантованием локализованных и слабо локализованных состояний. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок измерялись в стационарном режиме при возбуждении лазерами с $\lambda = 404\text{ нм}$ в области линейной зависимости интенсивности ФЛ (I_{PL}) от интенсивности накачки. Регистрация ФЛ осуществлялась охлаждаемым германиевым фотоприемником. Все спектры ФЛ были получены при 300 К и скорректированы на спектральную чувствительность измерительной системы. Спектр ФЛ наших образцов, $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, полученных модулированной плазмой, состоял из двух широких перекрывающихся полос излучения, относящихся к аморфным ncI-Si , в области $\sim (600\text{--}1000)\text{ нм}$. Форма линий ФЛ соответствует расчетам работы [7]. С ростом концентрации кислорода в газовой фазе и в матрице $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ наших образцов максимумы значений длины волны излучения ФЛ, относящихся к обоим полосам, смещались в сторону увеличения в указанном выше диапазоне.

Литература

- [1] S.J. Choi, M.J. Kushner *J. Appl. Phys.* **74** 853 (1993)
- [2] М.А. Олеванов, Ю.А. Манкелевич, Т.В. Рахимова *ЖЭТФ* **125** 324 (2004)
- [3] T. Fukuzawa, S. Kushima, Y. Matsuoka, M. Shiratani, Y. Watanabe *J. Appl. Phys.* **86** 3543 (1999)
- [4] Б.С. Данилин, В.К. Сырчин *Магнетронные распылительные системы*. (М.: Радио и связь) 250 с. (1982)
- [5] L. Boufendi, A. Plain, J.Ph. Blondeau, A. Bouchoule, C. Laure, M. Toogood *Appl. Phys. Lett.* **60** 169 (1992)
- [6] Y. Kanzawa, S. Hayashi, and K. Yamamoto *J. Phys.: Condens. Matter.* **8** 4823 (1996)
- [7] G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo *Phys. Rev. Lett.* **78** 3161 (1997)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ФЛУКТУАЦИОННОГО АНАЛИЗА

С.П. Вихров¹, Ю.В. Воробьев¹, В.В. Гудзев¹, Н.В. Рыбина¹, В.В. Трегулов²

¹Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

²Рязанский государственный университет им. С. А. Есенина, Рязань

тел: (4912) 46-02-99, эл. почта: me@rsreu.ru

Цель представленной работы заключалась в исследовании корреляционных особенностей структуры поверхности пленок пористого кремния (por-Si), изготовленных методом анодного электрохимического травления монокристаллического кремния при различных технологических режимах.

Было изготовлено три партии образцов при разных технологических режимах. Подложками для формирования пленок por-Si служили монокристаллические кремниевые пластины n-типа с удельным сопротивлением 0,5 Ом·см и ориентацией поверхности (111). Для всех образцов процесс анодного электрохимического травления проводился в течение 1 часа при плотности тока 24 мА/см². Для изготовления образца №1 использовался электролит стандартного состава (HF + C₂H₅OH, соотношение 1:1). Пленки por-Si образцов №2 и №3 формировались в электролите, состоящем из HF, C₂H₅OH и водного раствора KMnO₄ (концентрация 0,04 М) в соотношении 0,5:0,5:1,0. Образцы №1 и №2 были изготовлены при освещении поверхности подложки в ходе электрохимического травления, образец №3 — без освещения.

Исследование корреляционных особенностей структуры поверхности пленок пористого кремния (por-Si) проводилось методом двумерного флуктуационного анализа с исключенным трендом (2D DFA) [1-2]. По методике, подробно описанной в [1-2], производилась обработка изображений поверхности исследуемых образцов, полученных атомно-силовой микроскопией (АСМ) (рис. 1). Были использованы АСМ-сканы размером 100×100 мкм, с разрешением 1024×1024 точек.

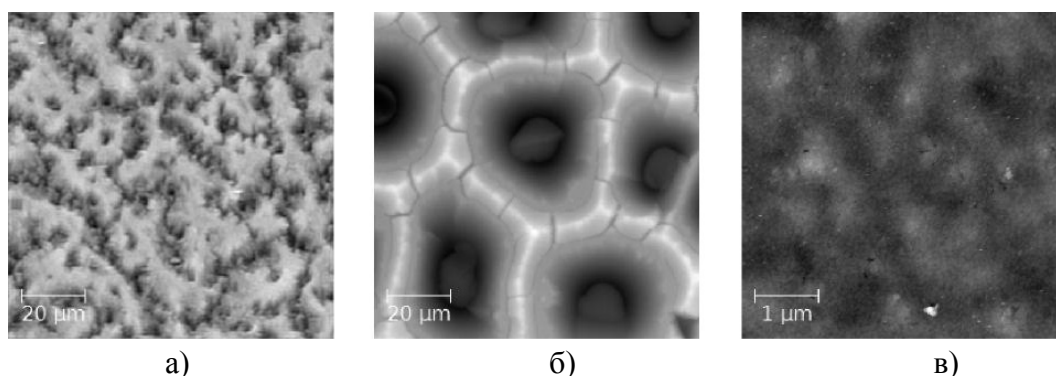


Рис. 1. Изображения поверхности пленки por-Si образцов №1 (а), №2 (б), №3 (в).

Результаты обработки АСМ-сканов методом 2D DFA представлены на рис. 2 и в таблице 1.

На графиках 2D DFA для всех образцов выделяется 3 линейных участка и 2 точки перегиба. Наличие перегибов означает, что в структуре поверхности исследованных образцов присутствуют гармонические составляющие и можно определить корреляционный вектор. Модули корреляционных векторов d_1 и d_2 представлены в таблице 1. Важно отметить, что для образцов №2 и №3 одно значение корреляционного вектора совпадает (49 мкм). Это может объясняться особенностью действия электролита с добавкой KMnO₄ при электрохимическом травлении,

в результате чего пленка por-Si образуется на поверхности кремния n-типа даже в отсутствии освещения (образец №3). При этом пленка por-Si образца №3 сохраняет те же структурные особенности, что и пленка образца №2, сформированная при

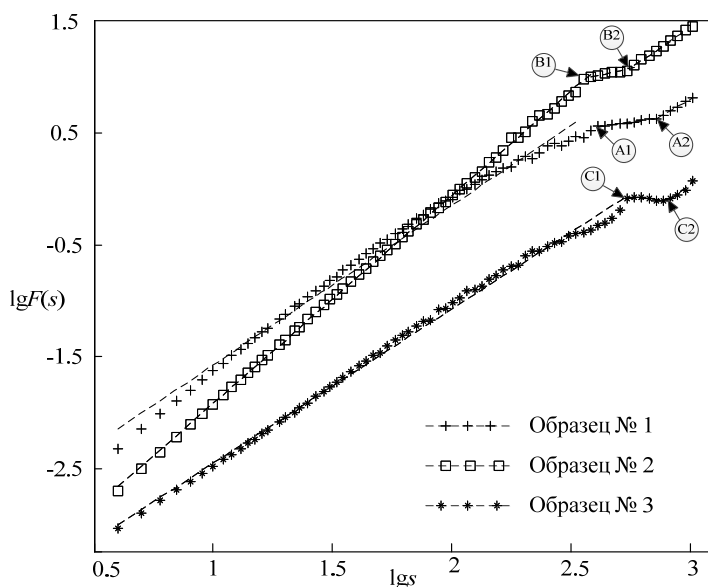


Рис. 2. Результаты исследования пленок por-Si методом 2D DFA

освещении подложки. Вместе с тем, поверхность образца №2 имеет упорядоченную структуру, а для образца №3 этого не наблюдается (рис.1). Это объясняется присутствием в структуре поверхности образца №3 хаотической составляющей. Результаты расчета скейлинговых показателей α , (тангенсов угла наклона прямых) (таблица 1), показывают, что образец №2 обладает более упорядоченной структурой поверхности (α_1 близко к 2), образец №3 характеризуется более неупорядоченной

структурой ($\alpha_1 < 2$). Поверхность образца №1 также характеризуется периодичной структурой с наложением достаточно интенсивной хаотической составляющей, однако точных совпадений по корреляционным свойствам с образцами №2 и №3 не наблюдается.

Таблица 1. Корреляционные параметры структуры поверхности пленок por-Si

№ обр	Освещение подложки	Состав электролита	Скейлинговый показатель			Корреляционный вектор, мкм	
			α_1	α_2	α_3	d_1	d_2
1	да	HF+C ₂ H ₅ OH	1,46	0,08	1,10	39	69
2	да	HF+C ₂ H ₅ OH+KMnO ₄	1,87	0,20	1,33	37	49
3	нет	HF+C ₂ H ₅ OH+KMnO ₄	1,36	0,00	1,14	49	74

Таким образом, преобладающее влияние на корреляционные свойства структуры поверхности исследованных образцов оказывает состав электролита. Пленки por-Si, сформированные в электролите с добавкой KMnO₄ при освещении подложки и в темноте, имеют общие особенности структуры. Установлено, что наибольшей степенью самоорганизации поверхности обладают пленки por-Si, изготовленные в электролите, содержащем KMnO₄ при освещении подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ на оборудовании РЦЗМкп РГРТУ.

Литература

[1] А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Гришанкина. *ФТП* **47** (3) 340 (2013)
 [2] А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Гришанкина, С.М. Мурсалов. *Вестник РГРТУ*, **4** (42) ч. 2, 12 (2012)

ДИСИЛИЦИД ТИТАНА КАК ПОЛУПРОВОДНИК ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ НАНОМАСШТАБОМ ЕГО КРИСТАЛЛИТОВ

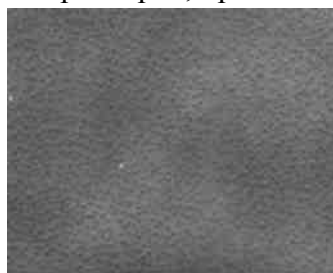
А.А. Ковалевский¹, А.С. Строгова¹, В.А. Лабунов¹, В.В. Цыбульский²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

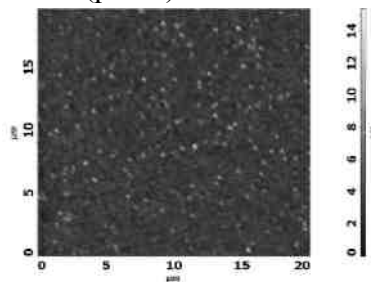
²ОАО «Интеграл», Минск

тел: (37517) 293-8869, факс: (37517) 293-8869, эл. почта: strogova@bsuir.by

Дисилицид титана, как правило, является проводником [1]. Но путем использования процесса механоактивации, варьируя соотношением масс дисилицида титана и мелющих шаров, а также длительностью процесса растирания (измельчения) в среде аргона, удалось получить дисилицид титана как полупроводник. При этом установлено, что основополагающая роль при создании дисилицида титана как полупроводника принадлежит размерному эффекту, заключающемуся в том, что смена зонной структуры дисилицида титана, характеризующей его как проводник, в зонную структуру, характеризующую его как полупроводник, происходит при переходе структурной формации кристаллитов микронных размеров к кристаллитам наноразмеров, причем к наноразмерам ≤ 70 нм (рис.1).



а



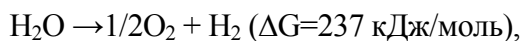
б

Рисунок 1 – Морфология наноразмерного дисилицида титана в растровом электронном и атомно-силовом микроскопах

В основе процесса его приготовления лежит механохимическая активация, в ходе которой разрушается кристаллическая структура материала с потерей дальнего порядка. Материал измельчается до псевдоаморфного и аморфного состояний, но уже с более активной поверхностью частиц твердой фазы и с другими электрофизическими и оптическими свойствами. Изучены фундаментальные закономерности процессов формирования дисилицида титана, как полупроводника с шириной запрещенной зоны 1,5–3,4 эВ и его способности работать в качестве фотокатализатора в видимой области света в процессе разложения воды, а также в качестве материала для накопления и хранения водорода. Экспериментально установлено, что коэффициент поглощения света и ширина запрещенной зоны обратно пропорциональны размеру кристаллитов и зависят от химического состава и соотношения масс титана и кремния (рис. 2).

Установлено, что фотохимическая активность наноразмерных кристаллитов дисилицида титана зависит от химического и гранулометрического состава компонентов, и характера связи между контактирующими наночастицами, именно она определяет стабильность таких объектов и, соответственно, надежность, и долговечность систем на их основе.

Энергетическая запрещенная зона наноразмерного дисилицида титана способна адекватно реагировать на адсорбированный видимый свет, а проводящая и валентная зона имеют потенциальную возможность восстанавливать и окислять молекулы воды. Основной принцип разложения воды при действии кванта солнечной радиации на фоточувствительный материал по реакции



включает переход возбужденных электронов в зону проводимости, оставляя дырки в валентной зоне. Формируемые электроны и дырки способны соответственно восстанавливать и окислять воду. Для этого требуется, чтобы нижняя часть зоны проводимости располагалась при более отрицательном потенциале, чем потенциал восстановления атомов водорода в молекулу водорода, в то время как верхняя часть, валентной зоны должна быть более положительной, чем потенциал окисления воды до кислорода [24]. Этим требованиям отвечает наноразмерный с близким гранулированным составом дисилицид титана с полупроводниковыми свойствами.

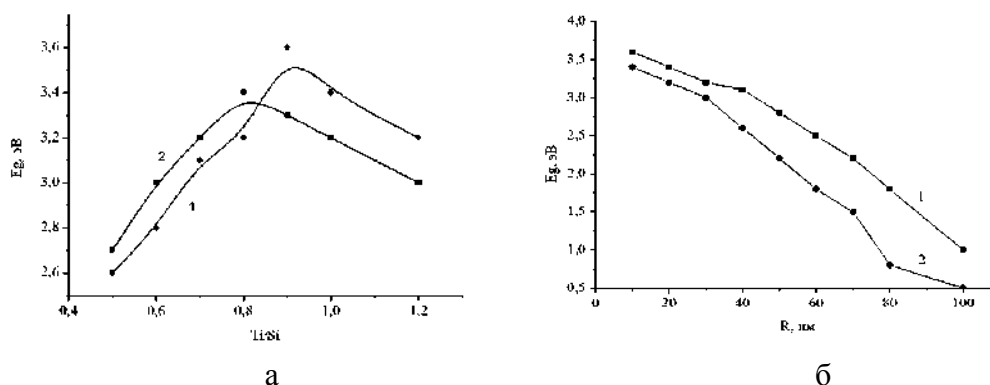


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны твердого раствора (TiSi_2) с серой в количестве 0,005 масс. частей (1) и без нее (2) от его состава (а) и от размера кристаллитов (б)

Повышение эффективности разложения воды с уменьшением размера кристаллитов дисилицида титана обусловлено тем, что системы с ультрамалыми кристаллитами, обладают более высоким коэффициентом поглощения света.

При $\text{pH}=7$ квантовый выход (скорость разложения воды) в обычных условиях в 14 часов достигает $1,5 \text{ см}^3/\text{час}$, при этом наноразмерный (10-70 нм) дисилицид титана поглощает свет в широком диапазоне $\lambda = 420 - 760 \text{ нм}$.

Таким образом, формируемый дисилицид титана с коэффициентом поглощения $\alpha \approx 1$, с удельным электрическим сопротивлением $\rho \geq 500-1000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и шириной запрещенной зоны $E_g = 1,5-3,4 \text{ эВ}$ может использоваться в качестве катализатора при разложении воды в видимой области света. Скорость разложения воды определяется ее pH , качеством дисилицида титана, температурой процесса и длиной волны видимого света.

Наномасштаб частиц, химический и гранулометрический состав силицида титана определяют его структурные, электрофизические, оптические и каталитические свойства.

Литература

- [1] М. Мьюарка, *Силициды для СБИС*. М. «Мир». 176 С (1986) [2] P. Ritterskamp, A. Kuklya, M. Wüstkamp and other . *An&»anAe СИетге М. Ы*. 46 (41) p. 7770-7774 (2007)
- [3] Патент США US №0043877 А1, кл. С25В9/00, 25.02.2010г
- [4] Y. Lin, Sa Zhou, Liu Xiaohua , and ect . *I AmeПсан СИетгсаI8ос*. 131(8) p. 2772-2773. 2009.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ КРЕМНИЕВЫХ, ГЕРМАНИЕВЫХ И КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

А.А. Ковавевский¹, А.С. Строгова¹, Н.С. Строгова¹, Н.В. Бабушкина²

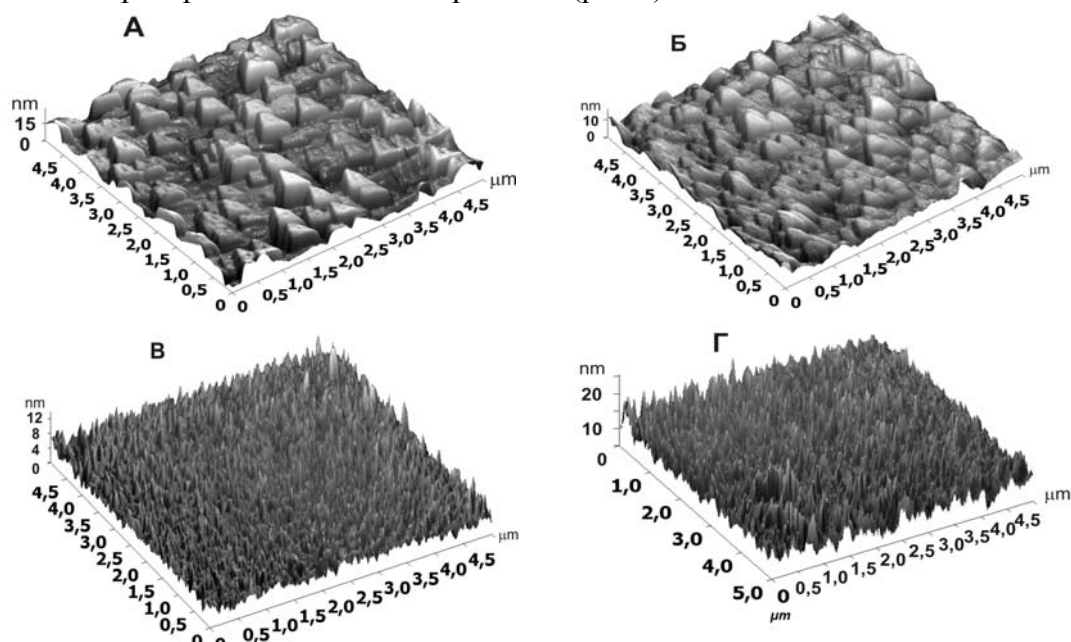
¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

²Институт физики НАН, Минск

тел: (37517) 293-8869, факс: (37517) 293-8869, эл. почта: strogova@bsuir.by

Представлены экспериментальные результаты по исследованию механизмов формирования кремниевых, германиевых и кремний-германиевых нанокластеров на напряженных поверхностях подложки. Показано влияние технологических параметров на размеры и поверхностную концентрацию нанокластеров.

Изучение поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии показало, что осажденные кластеры представляют собой наноразмерные структуры с произвольным распределением на поверхности (рис.1).



Толщина диэлектрической пленки 4 нм.

а–SiO₂, б–Si₃N₄, в–Dy₂O₃, г–Y₂O₃

Рис. 1. Зависимость плотности и размера нанокластера Ge (SiGe) от типа тонкого слоя диэлектрика на кремниевой подложке с кристаллографической ориентацией (100).

Получены данные о формировании наноразмерных кластеров на поверхности со слабой энергией связи на межфазной границе в зависимости от времени осаждения при различных давлениях моносилана и моногермана. Результаты зондовых измерений величин наноразмерных выступов до и после осаждения кремния при пониженном давлении интерпретированы как «заращивание» кремниевым конденсатом углублений исходного рельефа подложки. Показано, что образующиеся наноразмерные островки кремния обладают миграционной способностью. Движущей силой процесса является стремление системы к минимуму свободной энергии, основными слагаемыми которой являются поверхностная энергия и энергия упругих деформаций. Когда островки возникают, то сразу же становятся источниками упругих полей, которые начинают взаимодействовать с полями уп-

ругих напряжений в подложке, что способствует их миграции по поверхности в поисках минимума потенциального рельефа поверхности.

С увеличением температуры подложки увеличиваются коэффициент диффузии адатомов и размер зон захвата. В результате этого уменьшается частота зародышеобразования и сразу же после образования критический зародыш начинает расти, присоединяя к себе адатомы, мигрирующие по поверхности подложки в поисках области с сильной связью. Вследствие этого скорость зарастивания углублений рельефа увеличивается. Спонтанное образование nanoостровков твердого раствора кремний-германий в начале процесса осаждения увеличивает концентрацию микровыступов на подложке. Однако быстрый последующий латеральный рост nanoостровков за счет интенсивной поверхностной диффузии вызывает их коалесценцию и уменьшение концентрации. Таким образом, для уменьшения разброса в размерах нанокристаллитов в результате неконтролируемого латерального их роста и коалесценции процесс должен проводиться при наиболее низкой температуре подложки.

При осаждении кремний-германиевых островков на кремниевую пленку зарастивания углублений рельефа поверхности кремниевой пленки не происходит. В данном случае, как и следовало ожидать, реализуется механизм, подобный механизму Франка и Ван дер Мерве на монокристаллической подложке, характерный для гетерогенной кристаллизации пленки на подложке с сильной связью на межфазной границе. Микротопография такой эпитаксиальной пленки определяется структурой и микротопографией исходной поверхности подложки.

При осаждении кремния, легированного германием, на пленки нитрида кремния размер нановыступов и характер их зависимостей от времени зависят как от стехиометрического состава, т. е. от рассогласования параметров кристаллических решеток осаждаемого материала и подложки, так и от температуры получения материала подложки. Чем больше различие параметров кристаллических решеток и ниже температура получения материала подложки, т.е. чем выше уровень упругих напряжений на границе раздела, тем больше максимальный размер образующихся нанокластеров кремния и германия и тем ближе механизм их формирования к самоорганизации через зарастивание углублений потенциального рельефа поверхности. На пленках нитрида кремния и оксида диспрозия, полученных в более термодинамически равновесных условиях и имеющих минимальные рассогласования параметров кристаллических решеток с материалом, осаждаемых нанокристаллитов, размер формирующихся нанокристаллитов меньше и находится на уровне средней высоты нановыступов этой пленки [1]. Таким образом, решающим для самоорганизации и размера нанокластера являются величины упругих напряжений в подложке.

Литература

[1] А.А. Ковалевский, Н.В. Бабушкина, А.С. Строгова, Д.В. Плякин *Микроэлектроника* **39**(3) 210 (2010)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

В.В. Трегулов¹, Н.В. Вишняков², В.В. Гудзев², Ю.В. Воробьев²

¹Рязанский государственный университет им. С. А. Есенина, Рязань

²Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

тел: (4912) 46-02-99, эл. почта: trww@yandex.ru

Целью данной работы являлось исследование влияния режимов анодного электрохимического травления на морфологию поверхности пленок пористого кремния (por-Si).

Исследуемые пленки por-Si были сформированы на подложках монокристаллического кремния n-типа с ориентацией поверхности (111) и удельным сопротивлением 0,5 Ом·см. В экспериментах исследовались три партии образцов. Далее представлены результаты исследования типичных образцов из каждой партии. Образец №1 был изготовлен в стандартном электролите, состоящем из HF и C₂H₅OH (соотношение 1:1) при освещении поверхности подложки. В стандартном электролите без освещения подложки качественная пленка por-Si не образуется. Образец №2 был изготовлен в электролите, состоящем из HF, C₂H₅OH и водного раствора KMnO₄ (концентрация 0,04 М) в соотношении 0,5:0,5:1,0 без освещения подложки. Образец №3 формировался в том же электролите, но при освещении поверхности подложки. Для всех образцов электрохимическое травление проводилось при плотности тока 24 мА/см² в течение 1 часа. Как было показано ранее [1], добавление водного раствора KMnO₄ в стандартный электролит позволяет формировать качественную пленку por-Si как при освещении подложки, так и в темноте.

Морфология поверхности пленок por-Si исследовалась методом атомно-силовой микроскопии, полученные изображения представлены на рис. 1.

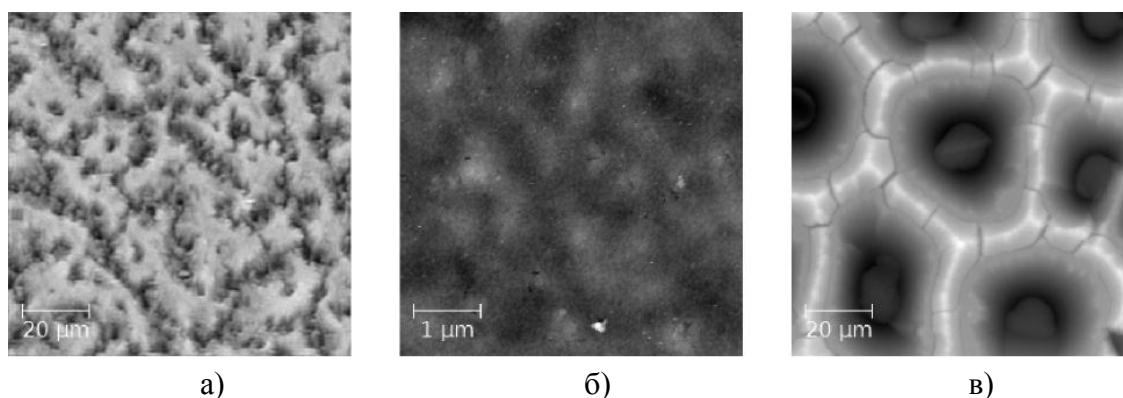


Рис. 1. Изображения поверхности пленки por-Si образцов №1 (а), №2 (б), №3 (в).

Поверхность пленок por-Si исследуемых образцов имеет существенные отличия морфологии (рис. 1). С помощью программного обеспечения Gwyddion (ver. 2.36) были определены значения средней шероховатости и удельной площади поверхности пленок por-Si исследуемых образцов, результаты представлены в таблице.

Таблица.

№ обр.	Освещение подложки	Состав электролита	Средняя шероховатость, нм	Удельная площадь поверхности
1	да	HF+C ₂ H ₅ OH	990,0	1,48
2	нет	HF+C ₂ H ₅ OH+KMnO ₄	8,1	1,01
3	да	HF+C ₂ H ₅ OH+KMnO ₄	2790,0	1,39

Наибольшей шероховатостью обладает поверхность пленки *por-Si* образца №3. Такие пленки обладают хорошими антиотражающими свойствами и могут использоваться при изготовлении оптических датчиков и фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Наибольшей удельной площадью поверхности обладает пленка *por-Si* образца №1. Такие пленки целесообразно использовать для изготовления химических датчиков. Поверхность образца №2 имеет наименьшую шероховатость. Кремниевые пластины с пленкой *por-Si*, соответствующей характеристикам образца №2 целесообразно использовать в качестве так называемых «податливых» подложек для последующего формирования на их поверхности полупроводниковых эпитаксиальных слоев с периодом кристаллической решетки, существенно отличающимся от периода решетки кремния.

Формирование морфологических особенностей поверхности пленок *por-Si*, исследуемых в данной работе, можно объяснить различным действием электролитов содержащих и не содержащих добавку водного раствора KMnO₄. Добавление KMnO₄ в электролит способствует более интенсивному окислению кремния [1], так как в кислотной среде перманганат-ион MnO₄⁻ является сильным окислителем [2]. В результате пленка *por-Si* образуется на поверхности кремния *n*-типа (образец №2) даже при отсутствии освещения подложки в ходе электрохимического травления. Как известно, получение *por-Si* в электролите стандартного состава на кремниевых подложках *n*-типа практически всегда проводится при освещении, которое обеспечивает достаточную концентрацию дырок на границе кремний/электролит [3]. Различие морфологических особенностей поверхности образцов №3 и №2 можно объяснить различной интенсивностью электрохимического анодного травления. Для образца №3 процесс травления интенсифицируется за счет генерации дырок в поверхностном слое кремниевой подложки при освещении. Отличия структуры поверхности образцов №1 и №3 также можно объяснить более высокой интенсивностью электрохимического окисления в случае образца №3 за счет действия перманганат-ион MnO₄⁻ в электролите.

Таким образом, используя электролиты разного состава (стандартный и с добавкой водного раствора KMnO₄), а также проводя процесс анодного электрохимического окисления монокристаллической кремниевой пластины *n*-типа с ориентацией поверхности (111) при освещении и в темноте, можно получать пленки *por-Si* с разной морфологией поверхности, пригодные для применения в различных областях современной микроэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ на оборудовании РЦЗМкп РГРТУ.

Литература

- [1] В.В. Трегулов *Научно-технические ведомости С-Пб ГПУ* **170** 130 (2013)
 [2] Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева *Химические свойства неорганических веществ* (М.: КолосС) 480 с. (2006)
 [3] Д.Н. Горячев, Л.В., Беляков, О.М. Сресели *ФТП* **34** 1130 (2000)

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

О.С. Кең, Д.А. Андроников, Д.А. Явсин, А.В. Кукин, О.М. Сресели

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

тел: (812) 292-7936, факс: (812) 297-6245, эл. почта: Olja.Ken@mail.ioffe.ru

Одной из задач современной оптоэлектроники является поиск новых материалов для фотодиодов и солнечных элементов, увеличение квантового выхода этих приборов и управление полосой их чувствительности. Основная причина низкой эффективности кремниевых солнечных элементов – узкий спектральный диапазон работы по сравнению с солнечным спектром, поэтому для кремниевых структур, широко используемых для создания солнечных элементов, актуально расширение полосы чувствительности в коротковолновую сторону. Использование достижений нанотехнологий позволяет значительно улучшить характеристики кремниевых солнечных элементов. В частности, структуры с квантовыми точками обладают большими потенциалом в этой области [1]. На наш взгляд, значительный интерес представляют слои, содержащие плотноупакованные наночастицы кремния (nano-Si), полученные методом лазерного электродиспергирования [2]. Этот метод позволяет получать слои аморфных некоагулированных наночастиц не только плотноупакованных, но и с малой дисперсией размеров [3].

В данной работе исследованы фотоэлектрические свойства гетероструктур из слоев nano-Si на монокристаллических подложках кремния p-типа (p-Si). Изучалось влияние отжига в кислороде при 1000°C , который применялся с целью управления квантово-размерным эффектом в слое nano-Si [4]. Изготавливались гетероструктуры Au/nano-Si/p-Si с полупрозрачным Au контактом к слою и омическим контактом к подложке. Все исследованные структуры обладали выпрямляющими вольтамперными характеристиками и хорошей чувствительностью к свету. На рисунке представлены спектры чувствительности трех образцов: исходного и отожженных, – измеренные в квазистационарном режиме при приложении к образцам запорного смещения.

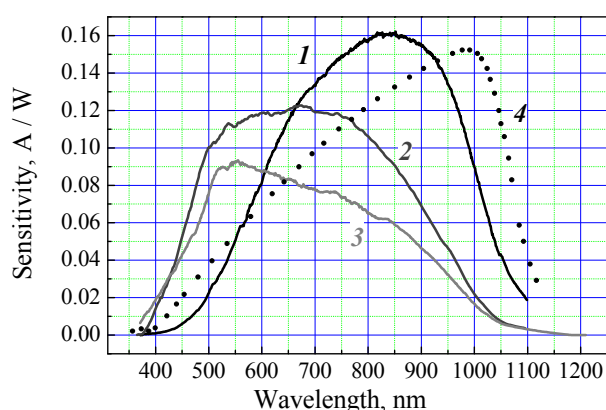


Рис. Спектральная чувствительность образцов Au/nano-Si/p-Si: 1 — неотожженного, 2 — отожженного и 3 — отожженного дважды. Для сравнения приведен нормированный спектр чувствительности стандартного кремниевый фотодиода (4).

Отличительной особенностью полученных спектров является сдвиг полосы чувствительности в коротковолновую область. Сдвиг усиливается после отжигов, причем чувствительность отожженных образцов в области 400–550 нм превышает чувствительность исходного образца более чем на порядок.

Эксперименты показали, что эффективная ширина запрещенной зоны неотожженных слоев превышает 2 эВ, поэтому коротковолновая часть спектральных характеристик обусловлена поглощением в слое nano-Si. Отжиг при 1000°C приводит к появлению в слое нанокристаллов кремния, что подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии и фотолюминесценции. Квантово-размерный эффект в нанокристаллах проявляется более сильно по сравнению с аморфными наночастицами того же размера, что приводит к дополнительному расширению эффективной запрещенной зоны слоя nano-Si [4]. Показано также, что при отжиге в слое образуется оксид кремния. Это, с одной стороны, увеличивает сопротивление структуры, что приводит к уменьшению ее чувствительности (см. рисунок), но, с другой стороны, оксидная оболочка препятствует коагуляции кристаллических частиц и превращению слоя nano-Si в поликристаллический. Эту двойственную роль образующегося оксида кремния необходимо учитывать при оптимизации спектральных свойств структур.

Таким образом, гетероструктуры Au/nano-Si/p-Si обладают выпрямляющими свойствами, а их спектральные характеристики характеризуются расширенной полосой чувствительности по сравнению с обычными кремниевыми фотодиодами. Полоса чувствительности сдвинута в коротковолновую сторону, причем после отжигов сдвиг увеличивается. Эффект объясняется оксидированием и частичной кристаллизацией аморфных наночастиц кремния в слое nano-Si [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-02-31576, программы Отделения физических наук Российской академии наук «Физика новых материалов и структур», гранта президента РФ «Ведущие научные школы» № НШ 347.2014.2 и проекта Европейского союза 295180 MagNonMag по программе FP7-People.

Авторы благодарны И.Н. Трапезниковой и А.Н. Смирнову за помощь в экспериментах, а С.А. Гуревичу и О.Б. Гусеву за постоянный интерес к работе.

Литература

- [1] A.J. Nozik *Quantum dot solar cells* (Bristol and Philadelphia: IOP Publishing) p. 196–223 (2004)
- [2] V.M. Kozhevnikov et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1402 (2000)
- [3] С.А. Гуревич et al. Труды XIV международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», 15-19 марта 2009 г. Нижний Новгород. с. 333 (2009)
- [4] O.S. Yeltsina, D.A. Andronikov, A.V. Kukin, J.S. Vainshtein, O.M. Sreseli *Physica Status Solidi C* **9** 1471 (2012)

ВЛИЯНИЕ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ФРИДЕЛЯ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ ГРАНИЦЕЙ РАЗДЕЛА Yb-Si(111), НА ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИТТЕРБИЯ НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ

М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

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

тел: (812) 292-7148, факс: (812) 297-1017, эл. почта: m.mittsev@mail.ioffe.ru

В предыдущих наших работах [1, 2] было показано, что граница раздела (ГР) «нанопленка иттербия–кремниевая подложка Si(111)» генерирует осцилляции Фриделя, которые распространяясь поперек пленки, могут достигать ее поверхности, граничащей с вакуумом, и менять немонотонно в зависимости от толщины нанослоя ее физико-химические свойства.

Целью настоящей работы было исследование влияние указанных осцилляции электронной плотности на эмиссионные свойства структур CO–Yb-Si(111). На рис. 1 представлена серия зависимостей работы выхода указанных структур от количества адсорбированных на поверхности пленок иттербия молекул монооксида углерода. Каждая зависимость серии соответствует определенной толщине пленок иттербия, выраженной в монослоях (ML). Характерной особенностью семейства, за исключением зависимости 1, является уменьшение работы выхода на начальных этапах адсорбции молекул CO. Это уменьшение является следствием перехода неподеленных электронов молекул CO в иттербий с образованием донорно-акцепторной связи между адсорбатом и пленкой. В результате указанного перехода иттербий из двухвалентного состояния трансформируется в трехвалентное. После достижения минимального значения работа выхода начинает расти вследствие перехода электронов из металла в молекулы [3]. Этот рост носит линейный характер, который затем сменяется насыщением.

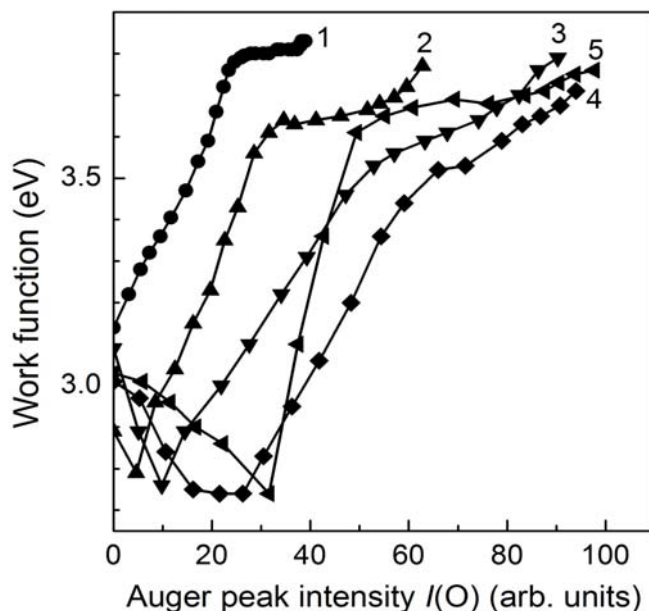


Рис. 1. Зависимость работы выхода нанопленок иттербия от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO. В качестве меры количества молекул CO на поверхности использовалась пропорциональная ему величина Оже-сигнала кислорода $I(O)$. Толщина нанопленок иттербия, ML: 1 – 1; 2 – 2.5; 3 – 5; 4 – 7.5; 5 – 16.

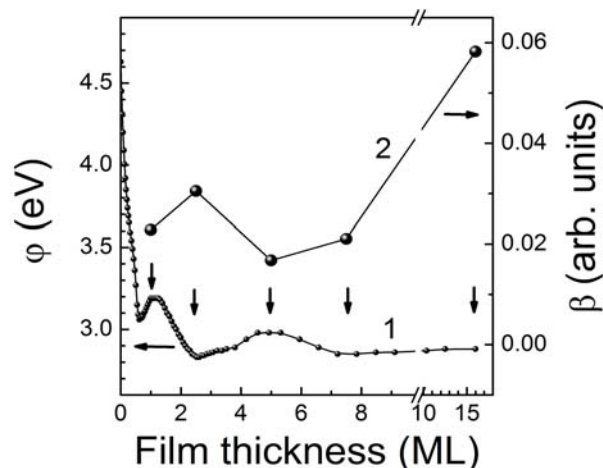


Рис. 2. Зависимости работы выхода ϕ нанопленок иттербия и коэффициента β (см. текст) от толщины пленок, выраженной в ML. Стрелками отмечены значения толщин, при которых регистрировались зависимости на рис. 1.

Кроме отмеченных особенностей, описанное семейство обладает еще двумя характерными свойствами. Во-первых, минимумы на зависимостях смещаются в сторону больших концентраций адсорбированных молекул при увеличении толщины пленок. Во-вторых, угловые коэффициенты β линейных участков зависимостей работы выхода также зависят от толщины пленок, причем эта зависимость носит немонотонный характер. Для выяснения природы немонотонностей было проведено сравнение зависимости коэффициента β от толщины пленок иттербия с аналогичными немонотонными зависимостями работы выхода, когда на поверхности пленок нет адсорбированных молекул CO. Результаты такого анализа приведены на рис. 2. Видно, что между двумя зависимостями имеется четкая корреляция. Эта корреляция свидетельствует о том, что осцилляции Фриделя, генерируемые границей раздела Yb-Si(111) оказывают значительное влияние на адсорбционные свойства нанопленок иттербия, когда их толщина заключена в пределах 1–16 ML.

Литература

- [1] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев *ФТТ* **48** 2085 (2006)
- [2] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев *ФТТ* **50** 354 (2008)
- [3] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев *ФТТ* **51** 795 (2009)

Секция D
Органические полупроводники

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ОБЪЕМНЫМ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ

В.В. Малов¹, А.Р. Тамеев¹, М.В. Хенкин², А.Г. Казанский²

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

тел: (495) 939-4118, факс: (495) 939-3731, эл. почта: kazanski@phys.msu.ru

Проблемы генерации неравновесных носителей заряда в органических полупроводниках, связанные с большой энергией связи возбуждаемых светом экситонов, привели к созданию донорно-акцепторных полимерных композитов, в которых формируется объемный гетеропереход (ОГП) [1, 2]. Наличие в материале подобного гетероперехода существенно увеличивает вероятность распада экситона на свободные электроны и дырки, что, в свою очередь, приводит к увеличению КПД солнечных элементов на основе подобных материалов. В большинстве работ, посвященных органическим композитам с объемным гетеропереходом, исследуются параметры структур, представляющих собой фотопреобразователи, активным слоем в которых являются материалы с объемным гетеропереходом. В то же время фундаментальные процессы генерации, переноса и рекомбинации неравновесных носителей заряда в данных материалах, которые определяют эффективность фотопреобразователей, исследованы в значительно меньшей степени

В представленной работе для органических полупроводниковых композитов с объемным гетеропереходом были проведены исследования таких «классических» полупроводниковых параметров и зависимостей как фотопроводимость, её спектральная зависимость и спектральная зависимость коэффициента поглощения в области края поглощения. Проведено сравнение с аналогичными характеристиками для органических полупроводников, формирующих данные композиты. Исследовались созданные на кварцевых подложках пленки композитов с объемным гетеропереходом, состоящие из сопряженных полимеров (РЗНТ, РСДТВТ, РТВ7) в качестве донора и производной фуллерена (РС₇₀ВМ) в качестве акцептора. Для получения композитов с ОГП было использовано объемное соотношение компонентов: 1/0,8 (полимер/фуллерен) для смеси РЗНТ+РС₇₀ВМ и 1/4 для смесей РТВ7+РС₇₀ВМ и РСДТВТ+РС₇₀ВМ. При этих соотношениях достигаются максимальные значения КПД солнечных элементов, созданных на основе указанных композитов. Толщина пленок составляла 50 нм для чистых полимеров и 100 нм для композитов. На поверхность пленок наносились контакты посредством последовательного термического напыления слоя золота и слоя алюминия. Для анализа структуры пленок использовалась спектроскопия комбинационного (рамановского) рассеяния света. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в области края поглощения измерялись методом постоянного фототока (constant photocurrent method — СРМ) [3]. Измерения фотопроводимости и коэффициента поглощения проводились при комнатной температуре в области энергий квантов 0,8–2,0 эВ.

Измерения показали, что фотопроводимость полимеров РТВ7 и РСДТВТ в среднем на порядок меньше, чем фотопроводимость их соединений с РС₇₀ВМ во всем измеренном спектральном диапазоне. Этот результат подтверждает существующее в настоящее время представление о том, что наличие в материале ОГП приводит к эффективному разделению генерированных светом экситонов на свободные электроны и дырки в области ОГП и, как следствие, к увеличению фотопроводимости материала. Из всех исследованных смесей полимеров с производ-

ной фуллерена в видимой области спектра максимальная фотопроводимость наблюдается для композитов РТВ7+РСВМ. Помимо этого для смесей с ОГП наблюдается смещение края фотопроводимости в область меньших энергий квантов по сравнению с результатами, полученными для «чистых» полимеров. Причиной этого может быть участие в процессах генерации неравновесных носителей заряда локализованных состояний в области ОГП и/или межмолекулярного возбуждения носителей заряда на границе объемного гетероперехода [4].

Смещение края поглощения в длинноволновую область спектра в исследованных композитах с ОГП подтверждается спектральными зависимостями коэффициента поглощения, измеренными для полимеров и их смесей с фуллереном методом СРМ. При этом наблюдалось некоторое различие характера спектральных зависимостей фотопроводимости и спектральных зависимостей коэффициента поглощения, полученных методом СРМ. Этот результат может быть связан со спектральной зависимостью времени жизни неравновесных носителей заряда в области края поглощения органических полупроводниковых материалов.

В предположении параболичности НОМО и LUMO зон исследованных полимеров и их композитов с производной фуллерена [5] из полученных спектральных зависимостей коэффициента поглощения методом Тауца [6] определены величины энергетического зазора E_{opt} между НОМО и LUMO исследованных материалов. Полученные значения E_{opt} для чистых полимеров превышают значения E_{opt} для соответствующих им композитов.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что создание материалов с объемным гетеропереходом не только приводит к существенному увеличению фотопроводимости, но и смещает поглощение в область больших длин волн, что увеличивает область спектральной чувствительности созданных на их основе солнечных элементов.

Литература

- [1] J.J. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, F.H.Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes *Nature* **376** 498 (1995)
- [2] A.J. Heeger *Adv. Mater.* **26** 10 (2014)
- [3] M. Vanecek, J. Kocka J. Stuchlík, A. Tříska *Solid State Commun.* **39** 1199 (1981)
- [4] M. Presselt, F. Herrman, S. Shohovets, H. Hoppe, E. Runge, G. Gobsch *Chemical Physics Letters* **542** 70 (2012)
- [5] R. A. Street, K. W. Song, J.E. Northrup *Phys. Rev. B* **83** 165207 (2011)
- [6] J. Tauc *Phys. Stat. Sol.* **15** 627 (1966).

СТРУКТУРА И ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА

И.М. Антропов¹, Т.Е. Григорьев¹, В.А. Демин¹, А.В. Емельянов¹, В.В. Ерохин¹,
П.К. Кашкаров^{1,2}, А.Н. Коровин¹, Ю.Н. Малахова¹, С.А. Тихомиров¹,
С.Н. Чвалун¹, Н.К. Чумаков¹, А.Ю. Якубовский¹

¹НБИКС-Центр, НИЦ «Курчатовский институт», Москва

²Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

тел: (499) 196-6628, эл. почта: emelyanov.andrey@mail.ru

Постоянный рост научно-технического уровня развитых стран, появление новых технологий и видов гражданской техники диктуют необходимость придания разрабатываемым системам и устройствам ряда антропоморфных интеллектуальных свойств. Это особенно актуально в задачах распознавания образов, адаптивного управления, классификации, кластеризации, принятия решений и других). Однако, сегодня такие попытки интеллектуализации устройств, в частности, с использованием искусственных нейронных сетей, наталкиваются на ограничения, обусловленные недостаточной производительностью используемых средств обработки информации, их массогабаритными характеристиками, быстродействием, энергоэффективностью.

Возможной альтернативой может быть переход от фон-неймановских машин к искусственным когнитивным системам, например, к нейроморфным вычислительным системам. Такие системы построены на ассоциативных принципах действия и способны к самообучению посредством обработки и синтеза полученной информации. В свою очередь, для создания нейроморфных вычислительных систем требуется элементная база, способная обеспечить высокое быстродействие, энергоэффективность и конкурентоспособность новых интеллектуальных устройств.

Одним из перспективных элементов для создания нейроморфных вычислительных систем является мемристор - прибор, сочетающий в себе одновременно функции обработки информации и ее запоминания. Несмотря на то, что идея создания мемристора была предложена более 40 лет назад [1], ведущие мировые исследовательские центры приблизились к технологической реализации такого элемента и устройств на его основе только в последние 5 лет [2]. Это, в свою очередь, обусловило бурный интерес к данному направлению и его интенсивное развитие.

Под мемристором в микро- и нанoeлектронике обычно понимают двухполюсной пассивный элемент произвольной конструкции, способный изменять свое сопротивление в зависимости от величины протекшего через него заряда и сохранять достигнутое значение после отключения напряжения питания. Главная физическая особенность мемристора — нелинейная вольтамперная характеристика, обладающая гистерезисом. Одним из перспективных материалов для создания мемристоров является полианилин (ПАНИ) [3]. Целью настоящей работы было изучение структуры пленок ПАНИ в различных состояниях для установления механизмов резистивного переключения.

Для получения ПАНИ в качестве исходного реагента использовался анилин (АНИ) HCl (Aldrich, 97%). АНИ и персульфат аммония (ПСА, Aldrich, 99%) растворяли в дистиллированной воде, и оба раствора термостатировали в течении 1 часа при комнатной температуре. В дистиллированную воду при постоянном перемешивании прибавляли растворы АНИ, ПСА и раствор HCl для доведения pH смеси до 2. Концентрацию АНИ изменяли в диапазоне от 0,005 М до 0,1 М. Коли-

чество АНИ, вводимое в реакционную смесь, не превышало 0,001 М. Перемешивание продолжали 3 часа, потом полученную реакционную смесь оставляли для прохождения полимеризации на 12 ч. при комнатной температуре без перемешивания. После двух циклов седиментации и ресуспендирования осадок окончательно седиментировали и сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы.

Пленки ПАНИ, сформированные на поверхности воды, переносили на стеклянные подложки с нанесенными Сг контактами методом Ленгмюра-Шефера [4] и содержали 20 или 40 молекулярных слоев. Далее на пленки ПАНИ наносился слой электролита – полиэтиленоксида (ПЭО), легированного ионами Li. Толщина и однородность полученных пленок исследовалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ, Veeco MultiMode 8). Структурные характеристики пленок ПАНИ исследовались с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab с вращающимся анодом мощностью 9 кВт. Вольтамперные характеристики (ВАХ) измерялись с помощью системы измерения характеристик полупроводников Keithley 4200.

Методом АСМ было установлено, что пленки, содержащие 20 и 40 молекулярных слоев, имели толщину 60 или 120 нм, соответственно. Таким образом, толщина монослоя ПАНИ составляла 3 нм. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что межплоскостное расстояние в кристаллической структуре ПАНИ составляет приблизительно 0,21 нм. Исследования вольтамперных характеристик структур ПАНИ-ПЭО (рис. 1) показали наличие двух состояний материала: высоко- и низкопроводящего. Изменение сопротивления материала, по-видимому, связано с окислительно-восстановительной реакцией молекул ПАНИ, происходящей с участием миграции ионов Li из слоя ПЭО в слой ПАНИ и обратно.

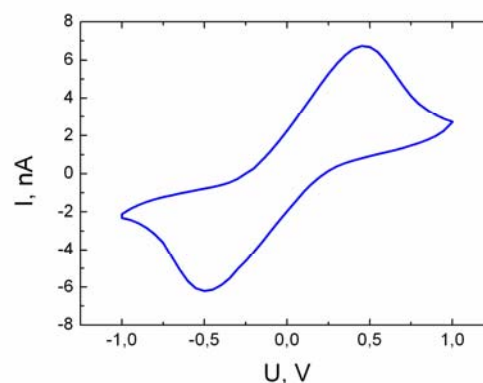


Рис. 1. ВАХ элемента ПАНИ-ПЭО.

Литература

- [1] L. Chua *IEEE Trans. Circuit Theory* **18** 507 (1971)
- [2] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams *Nature* **453** 80 (2008)
- [3] T. Berzina, A. Smerieri, M. Bernabo, A. Pucci, G. Ruggeri, V. Erokhin, M.P. Fontana *J. Appl. Phys.* **150** 124515 (2009)
- [4] V.I. Troitsky, T.S. Berzina, M.P. Fontana *Mater. Sci. Eng. C* **22** 239 (2002)

СОЛНЕЧНЫЕ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А.Р. Тамеев

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

²Инлайф ООО, Сколково

m: (495) 9554032, факс: (495) 952-5308, e-mail: tameev@elchem.ac.ru, a.tameev@gmail.com

На сегодняшний день в зарубежных компаниях (Heliatek, Mitsubishi Chemical) созданы солнечные элементы (СЭ) на основе органических полупроводников со значением КПД равным 11–12 %, а в лабораториях уже преодолен порог КПД 15% [1]. Последние достижения ставят разработки органических СЭ в ряд перспективных направлений солнечной энергетики.

В первой части обзорного доклада рассмотрены современное состояние и перспективы разработок СЭ на основе тонких пленок из органических соединений и гибридных органо-неорганических материалов. Типичный полимерный СЭ имеет слоистую структуру, показанную на Рисунке: (1) прозрачная подложка с электропроводящим слоем, как правило, фотоанода из ИТО ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$), (2) анодный буферный слой, (3) фотоактивный слой, (4) катодный буферный слой и (5) фотокаатод. В фотоактивном слое под действием солнечного света возникают экситоны. Эффективная диссоциация экситонов с образованием свободных носителей заряда протекает на границе фаз двух органических фотопроводников (гетеропереходе) — электронодонорного и электроноакцепторного соединений. Высокую эффективность фотогенерации носителей заряда показывает фотоактивный слой из полимер-фуллереновой композиции, в которой формируется объемный гетеропереход (ОГП) [2, 3]. Большая часть молекул фуллерена образует супрамолекулярную систему в объеме полимера. При поглощении света в обоих материалах возбуждаются экситоны, которые либо релаксируют, либо распадаются на свободные электроны и дырки, преимущественно на границе раздела супрамолекулярной фазы и полимера. Электронодонорный полимер обеспечивает транспорт дырочных носителей заряда, система электроноакцепторного фуллерена – транспорт электронов. В СЭ на основе гибридных композитов органический полупроводник, как правило, выступает в роли дырочного проводника, а неорганический – проводника электронов [4].

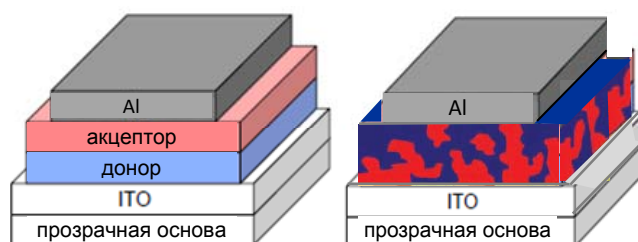


Рис. Структура СЭ с планарным гетеропереходом (слева) и объемным гетеропереходом (справа) на основе электронодонорного и акцепторного материалов. Буферные слои не показаны.

Во второй части доклада обсуждаются технологии, перспективные в производстве органических и гибридных СЭ. Главное преимущество органических полупроводников перед известными неорганическими полупроводниками заключается в возможности наносить тонкие слои на различную основу из жидкого раствора при комнатной температуре методом печати. К методам печатной технологии относятся трафаретная печать, пульверизация, флексография, ротogravюрная пе-

чать, струйная печать др. Все они применимы и к рулонной технологии нанесения тонких пленок на рулоны гибкого пластика или металлической фольги. Рулонная печать требует сложного оборудования, большого объема растворов и относительно высокого расхода материала при поливе. Техника пульверизации наиболее проста, но также требует большого расхода материала; методы флексографии и ротогравюрной печати предъявляют достаточно жесткие требования к подготовке рабочих растворов [5]. В этой связи метод струйной печати следует рассматривать как наиболее перспективный среди остальных [6, 7].

В заключении доклада приведены примеры дальнейших разработок органических и гибридных СЭ. Синтезируют новые узкозонные π -сопряженные полимеры, которые расширяют спектр поглощения фотоактивного слоя в ближнюю ИК-область: композиция из PC₇₁BM и сополимера карбазола и тиофена показывает кпд ~6% [8]. В состав двойной донорно-акцепторной композиции добавляют низкомолекулярные органические соединения (фталоцианины или порфирины металлов и др.), формируя тем самым тройные композиты, которые способствуют повышенному поглощению света в тонком фотоактивном слое [9, 10]. Введение наночастиц благородных металлов определенного размера и структуры в электропроводящий полимер повышает вероятность распада экситонов на свободные носители заряда под действием электромагнитного поля, генерируемых плазмонами наночастиц при поглощении света [11]. Весьма перспективным направлением становится разработка гибридных СЭ на основе металлорганических соединений со структурой перовскита, которые, как недавно было показано [1], способны достигать значения кпд 15%.

Литература

- [1] M. Liu, M.B. Johnston and H. Snaith *Nature* **501** 395 (2013)
- [2] J.J. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, F.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes *Nature* **376** 498 (1995)
- [3] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger *Science* **270** 1789 ((1995)
- [4] S. Dayneko, A. Tameev, M. Tedoradze, I. Martynov, M. Artemyev, I. Nabiev, A. Chistyakov *Appl. Phys. Lett.* **103** 063302 (2013)
- [5] F.C. Krebs *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93** 394 (2009)
- [6] C.N. Hoth, S.A. Choulis, P. Schilinsky, C.J. Brabec *Advanced Materials* **19** 3973 (2007)
- [7] И.Н. Фадейкина, О.Л. Грибкова, Л.Я. Перешивко, А.Р. Тамеев, В.И. Золотаревский, А.В. Ванников *Известия вузов. Проблемы полиграфии и издательского дела* **3** 3 (2009)
- [8] S.H. Park, A. Roy, S. Beauprer, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger *Nature Photonics* **3** 297 (2009)
- [9] P.C. Dastoor, C.R. McNeill, H. Frohne et al. *J. Phys. Chem. C* **111** 15415 (2007)
- [10] А.Ю. Цивадзе, А.Ю. Чернядьев, А.Р. Тамеев, М.Г. Тедорадзе, А.В. Ванников *Патент РФ № 2469440* (2012)
- [11] E. Stratakis, E. Kymakis *Materials Today* **16**(4) 133 (2013)

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

А.Р.Юсупов², А.Р. Тамеев¹, А.Н. Лачинов², А.В. Ванников¹

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

²Башкирский государственный педагогический университет им.М.Акмуллы, Уфа.
тел: +7(917) 420-32-47, эл. почта: Azat.yusupov@bk.ru

Влияние атмосферы воздуха на электрофизические свойства электронных устройств на основе полимерных материалов ограничивает область их применения. Известные методы капсулирования и ламинирования не решают окончательно проблемы деградации таких устройств. Изучение влияния кислорода и воды на протекание тока в зависимости от химической структуры полимерного полупроводника остается актуальной проблемой. Интерес вызывают экспериментальные и теоретические исследования электронных свойств широкозонных полимеров [1]. В частности, тонкие пленки класса полиарилефталидов при определенных условиях способны проявлять высокую электропроводность, сравнимую с металлической [1, 2]. Большинство экспериментальных исследований указанных полимеров было выполнено в обычных условиях на воздухе [1–4].

Молекула полидифениленфталата (ПДФ), как известно, содержит электроноакцепторный и электронодонорный фрагменты, поэтому полимер проявляет bipolarную проводимость, и при этом — стабилен на воздухе. В этой связи, цель работы заключалась в изучении изменения подвижности носителей заряда под влиянием разной атмосферы.

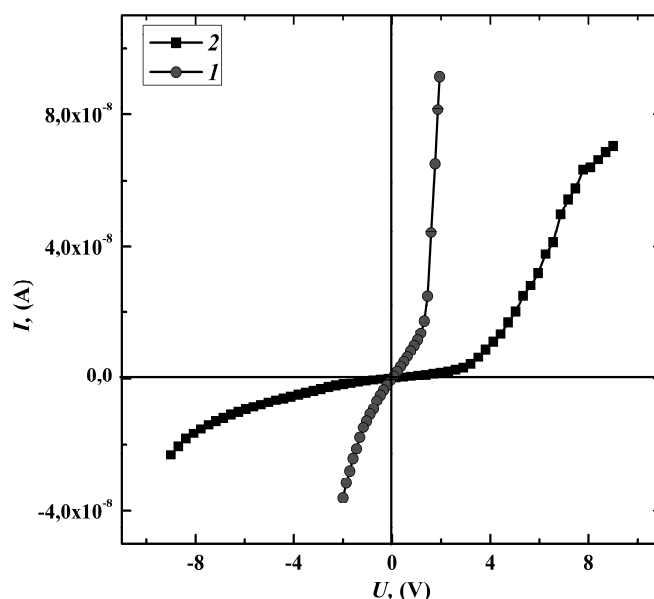


Рис. 1. ВАХ образца, измеренные в боксе с инертным газом ($H_2O \sim 18$ ppm, $O_2 \sim 16$ ppm) (1) и на воздухе (2).

На рисунке 1. представлены ВАХ экспериментальной структуры, измеренной на воздухе и в инертной атмосфере. Кривые ВАХ заметно отличаются друг от друга и зависят от условий проведения измерений. На одном и том же образце максимальное значение тока, достигнутое в инертной атмосфере, можно повторить на воздухе, если увеличивать прикладываемое напряжение в ~ 4 раза.

ВАХ представленные на рисунке 1 были перестроены в двойных логарифмических координатах, по которым в рамках модели ТОПЗ [5] были определены под-

вижности носителей заряда. Установлено, что в инертной атмосфере значение подвижности дырок в $\sim 1,5-3$ раза выше, чем на воздухе.

В докладе обсуждаются полученные результаты и предполагаемые механизмы переноса носителей заряда в условиях разной атмосферы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-02-01224 А

Литература

- [1] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева *УФН* 2006. Т. **176** №12. С. 1249–1266
- [2] A.N. Lachinov, R.B. Salikhov, A.A. Bunakov and A.R. Tameev *Nonlinear Optics, Quantum Optics* 2004 V. **32**. N.1-3. P.13–20
- [3] V.R. Nikitenko, A.R. Tameev, A.V. Vannikov, A.N. Lachinov, and H. Bässler *Appl. Phys. Lett.* 2008 V. **92** P. 153307
- [4] А.Р. Тамеев , А.Н. Лачинов , Р.Б. Салихов, А.А. Бунаков, А.В. Ванников *Журнал физической химии.* 2005 т. **79** №12. с. 2266–2269
- [5] М.А. Ламперт, П. Марк, *Инжекционные токи в твердых телах* М.:Мир. 1973

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ ПОЛИНАФТОЛЕ

Б.Ш. Бархалов, Ю.Г. Нуруллаев

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Институт физических проблем Бакинского Госуниверситета, Баку, Азербайджан
тел (99412)539-9593, эл. почта: bbarhal@mail.ru

В настоящей работе приводятся результаты исследования проводимости органического полупроводника полинафтола на переменном токе (σ_{ac}) в зависимости от температуры и частоты, а также на постоянном токе (σ_{dc}) в зависимости от температуры.

Полинафтол был синтезирован по методике, описанной в [1]. Измерения проводились на аморфных пленках толщиной 2÷10 мкм, полученных путем испарения ацетонового раствора полинафтола на ситалловой подложке с предварительно нанесенным Ag электродом. Верхний Ag электрод пленочного образца наносился путем термической возгонки в вакууме 10^{-3} Па. Все измерения проводились в вакууме 10^{-3} Па.

Температурная зависимость проводимости полинафтола на постоянном токе (σ_{dc}) и переменном токе (σ_{ac}) показана на рис. 1. С изменением температуры σ_{dc} следует экспоненциальному закону $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$, где $E = 1,6$ эВ.

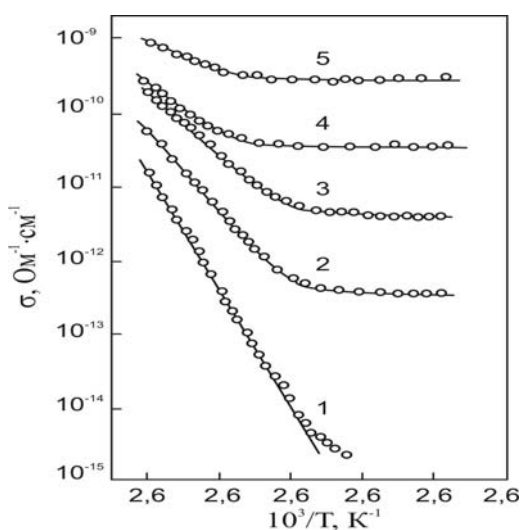


Рис. 1. Температурная зависимость удельной проводимости полинафтола на постоянном (1) и переменном (2-5) токе. Частота f , Гц: 1-0; 2 - 10^3 ; 3 - 10^4 ; 4 - 10^5 ; 5- 10^6

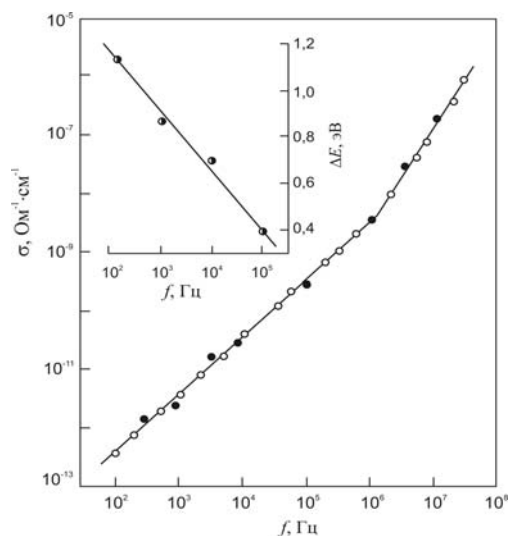


Рис. 2. Частотная зависимость проводимости полинафтола при 300 К. На вставке показана зависимость $\sigma_{ac} \sim T$ при частоте $f=10^3$ Гц, где $\sigma_{ac} \sim f$

Из рис. 1 видно, что величины σ_{ac} и σ_{dc} сильно различаются. Эта разница особенно заметна при низких температурах и высоких частотах. В области высоких температур σ_{ac} также экспоненциально зависит от температуры, однако с увеличением частоты энергия активации проводимости уменьшается.

Описанный выше вид температурной зависимости проводимости приводит к характерной зависимости ее от частоты (рис. 2). Проводимость на переменном токе зависит от частоты f по степенному закону $\sigma_{ac} \sim f^s$. Причем в области низких частот показатель степени $s = 1$, который при высоких частотах (выше 10^6 Гц), независимо от температуры переходит в $s = 1,8$.

Ранее с привлечением метода термостимулированных токов деполяризации нами было выявлено наличие электронной неоднородности (потенциального рельефа) в полинафтоле вследствие присутствия полимерных кластеров в объеме материала [2]. Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты можно объяснить существованием релаксационных процессов двух типов — перескоками между кластерами и перескоками внутри них.

Проводимость на переменном токе, характеризуемая перескоками между кластерами, что имеет место при низких частотах, должна линейно зависеть от частоты и иметь слабую температурную зависимость при низких температурах [3]:

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{3} n p_0 e^2 r^2 \cdot p_1 p_2 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\exp(\Delta E / kT) + 1} \right) \cdot \left\{ \frac{\pi}{2} - \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{v_0} \exp(\Delta W_{\min} / kT) \right] \right\} \cdot kT \omega \quad (1)$$

где n — число пар кластеров в единичном объеме, e — заряд электрона, r — расстояние между спаренными кластерами, ΔE_{\max} — энергетическая разность их, ΔW_{\min} — высота барьера между кластерами, ω — круговая частота, v — фононная частота, равная 10^{12} c^{-1} , k — постоянная Больцмана, T — температура, p_1 и p_2 — постоянные, характеризующие, соответственно, распределение энергетического разделения $p(\Delta E)$ и потенциального барьера $p(\Delta W)$, причем предполагается, что они однородно распределены вплоть до ΔE_{\max} , которая намного больше kT .

При низких температурах и низких частотах вторыми членами в обеих скобках из-за их малости можно пренебречь, и поэтому проводимость, связанная с межкластерными перескоками, оказывается пропорциональной T и ω .

Из рис. 2 видно, что при низких температурах действительно выполняется закон $\sigma_{ac} \sim f^{1,0}$ и $\sigma_{ac} \sim T$ в соответствии с предсказанием теории.

Проводимость на переменном токе, связанная с перескоками между локализованными состояниями внутри отдельных кластеров с близким порядком описывается уравнением [3]:

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{3} n p_0 e^2 r^2 \cdot \frac{\omega^2}{v_0^2} \cdot \frac{-1}{\left(\frac{\omega^2}{v_0^2} + 1\right)^2} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\omega^2}{v_0^2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\omega^2}{v_0^2} - 1 \right) \ln \frac{\omega^2}{v_0^2} - \right. \\ \left. - \left(\frac{\omega^2}{v_0^2} - 1 \right) \ln 2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\omega^2}{v_0^2} - 1 \right) \ln \left(\frac{\omega^2}{v_0^2} + 1 \right) - 2 \frac{\omega}{v} \operatorname{tg}^{-1} \frac{v_0}{\omega} \right\} \quad (2)$$

где n — число локализованных пар в единичном объеме, r — расстояние между спаренными локализованными состояниями, p_0 — постоянная, характеризующая распределение энергетического разделения. Если отдельно рассматривать область низких и высоких частот:

$$\frac{\omega}{v_0} \ll 1, \quad \sigma_0(\omega) = 0,33 n p_0 e^2 r^2 \cdot \frac{\omega^2}{v_0^2} \left(-\ln \frac{\omega}{v_0} - 1,2 \right) \quad \text{и} \quad \frac{\omega}{v_0} \gg 1, \quad \sigma_0(\omega) = 0,063 n p_0 e^2 r^2 v_0,$$

можно видеть, что проводимость на переменном токе, связанная с внутривкластерными перескоками от температуры не зависит и растет как ω^2 (или f^2) при низких частотах, а при высоких частотах имеет постоянное значение.

Видно, что наблюдаемая нами зависимость для проводимости $\sigma_{ac} \sim f^{1,8}$ в области частот $f > 10^6$ Гц близка к теоретической.

Литература

- [1] А.В. Рагимов, С.П. Садыхзаде и др. *ВМС* **A15** 1459 (1973)
- [2] Yu.A. Vidadi, S.Kh. Khalilov, B.Sh. Barkhalov *Thin Solid Films* **55** (1978)
- [3] H. Segawa *J. Phys. Soc. Japan* **36** 1087 (1974)

ЭФФЕКТЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И ПАМЯТИ В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА С ЧАСТИЦАМИ ГРАФЕНА И ОКСИДА ГРАФЕНА

А.С. Берестенников^{1,2}, П.С. Крылов^{1,2}, В.Н. Петров¹, И.Н. Трапезникова¹,
А.Н. Алешин¹

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

²СПб ГПУ, Санкт-Петербург

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

Гибридные (органика-неорганика) нанокомпозитные материалы, в настоящее время привлекают большой интерес в связи с перспективами их применения в качестве энергонезависимых запоминающих устройств из-за их быстродействия, высокой плотности хранения информации, малого энергопотребления и низкой себестоимости [1]. В большинстве работ в качестве таких гибридных материалов для резистивной одноразовой (write once read many — WORM) памяти использовались композиты полупроводниковых полимеров с металлическими или полупроводниковыми наночастицами [2, 3]. Особый интерес в последние годы вызывает применение для энергонезависимых запоминающих устройств новых материалов на основе графена, в частности, композитов на основе частиц графена и частиц оксида графена, заключенных в полимерную матрицу. Графен является уникальным материалом, состоящим из одного монослоя атомов углерода, упакованных в двумерной гексагональной решетке [4, 5]. Уникальные свойства графена, такие как высокая подвижность носителей заряда, высокая теплопроводность и возможность реализации эффективного транспорта носителей заряда, включая баллистический транспорт, при комнатной температуре [4], делают его перспективным материалом для оптоэлектроники. Частицы графена, являющиеся эффективной средой для накопления носителей заряда, рассматриваются как перспективный материал для ячеек гибридной (полимер – частицы графена) энергонезависимой WORM памяти. Аналогичную роль играют и частицы оксида графена, обладающие лучшей по сравнению с графеном, растворимостью в полимерных матрицах.

Нами исследовались эффекты переключения и памяти в полимерных композитных пленках на основе полифункционального полимера - поливинилкарбазола, poly(9-vinylcarbazole - PVK (Sigma-Aldrich) и его композитов с частицами графена диаметром 200–300 нм (высокотемпературно восстановленный графен — HTRG) и частицами оксида графена (graphene oxide - GO) размером 400–500 нм (ООО АкКоЛаб, Москва). Концентрация частиц графена и оксида графена в матрице PVK варьировалась в пределах 1–3 вес.%, таким образом исследованные композитные пленки находились на границе или ниже порога перколяции в таких системах. Композитные слои наносили на гибкие (PET) и жесткие (стекло) подложки с ITO проводящим слоем методом центрифугирования при 3000 rpm из 20% раствора полимера с частицами графена (или GO) в хлороформе и затем высушивали при 90°C в течение 20 мин. Толщина композитных слоев составляла 50–60 нм. Вольт-амперные характеристики композитных слоев измерялись на постоянном токе при 300 К в сэндвич геометрии (Al /PVK:GO(графен)/ITO) в диапазоне напряжений от 0 до 5 В.

В результате исследований морфологии пленок PVK:GO методом атомно-силовой микроскопии было установлено, что введение частиц GO и графена в матрицу PVK приводит к довольно шероховатой поверхности композитной пленки, при этом средний размер неоднородностей (зерен) ~ 400–500 нм коррелирует с размером частиц GO. Результаты исследований спектров поглощения пленок

PVK:GO показали, что край поглощения чистого PVK полимера лежит в спектральной области ~ 350 нм. Внедрение частиц графена и частиц GO приводит к уменьшению интенсивности поглощения на 10% и 40% соответственно в диапазоне менее 380 нм, а также к поглощению в спектральном диапазоне выше 380 нм за счет появления «хвостов» спектров поглощения в видимой области спектра. Такое поведение коррелирует с характером поглощения, в композитных пленках на основе других полимерных полупроводников и частиц графена [6].

Для реализации энергонезависимого эффекта (WORM) памяти, полимер PVK был использован в качестве матрицы для частиц графена и GO. Эффект памяти для Al/PVK:GO(графен)/ITO заключается в переключении проводимости композитной пленки из низкопроводящего в высокопроводящее состояние при подаче смещения на Al-ITO электроды $\sim 0.15-0.2$ В, что соответствует напряженности поля $E \sim 3-4 \cdot 10^4$ В/см. Важно отметить, что напряжение переключения в случае Al/PVK:GO(графен)/ITO значительно ниже порогового напряжения полученного для подобных композитов в других работах [7]. При переключении наблюдается резкое, на 2-3 порядка, увеличение тока через образец, что указывает на переход из состояния «выключено» в состояние «включено» (процесс «записи»). Образец остается во «включенном» состоянии и при обратном направлении сканирования по напряжению, а также при многократном сканировании, как при положительном, так и при отрицательном смещении на электродах. Установлено, что аналогичный эффект переключения наблюдается в пленках Al/PVK:GO(графен)/ITO при их освещении «белым» светом. В ряде случаев наблюдался эффект обратного переключения пленок Al/PVK:GO(графен)/ITO в низкопроводящее состояние.

Механизм резистивного переключения в системе полимер-частицы графена (оксида графена) связан с процессом эффективного захвата и накопления носителей заряда частицами графена, помещенными в матрицу PVK. Графеновые частицы работают как ловушки для инжектированных из электродов носителей заряда, которые в результате генерируют локальное электрическое поле внутри органического слоя, что приводит к изменению проводимости композитной пленки [8]. При этом глубина ловушек играет ключевую роль при определении параметров эффекта памяти в таких гибридных устройствах. Рассмотренный нами эффект переключения в композитных пленках Al/PVK:GO(графен)/ITO позволяет создавать на основе таких структур одноразовые ячейки памяти с электрической и оптической записью информации. Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-8.

Литература

- [1] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds *Handbook of Conducting Polymers* (3rd Ed, NY: CRC Press) P.620 (2007)
- [2]. Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R.J. Tseng, C.W. Chu *Adv. Func. Mater.* **16** 1001 (2006)
- [3]. А.Н. Алешин, Е.Л. Александрова *ФТТ* **50** 1895 (2008)
- [4] A.K. Geim, K.S. Novoselov *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
- [5] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Grigorieva, I.V. Dubonos, A.A. Firsov *Science* **306** 666 (2004)
- [6] J. Huang, D.R. Hines, B.J. Jung, M.S. Brongseest, A. Tunnell, V. Ballarotto, H. E. Katz, M.S. Fuhrer, E.D. Williams, J. Cumings *Organic Electronics* **12** 1471 (2011)
- [7] W.-P. Lin, S.-J. Liu, T. Gong, Q. Zhao, W. Huang *Adv. Mater.* **26** 570 (2014)
- [8] D.I. Son, T.W. Kim, J.H. Shim, J.H. Jung, D.U. Lee, J.M. Lee, W. Park, W.K. Choi *Nano Lett.* **10** 2441 (2010)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МАРГАНЦА ИЗГОТОВЛЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

В.С. Бессонов¹, Т.Г. Бутхузи², А.Г. Рамонова², С.В. Литке¹, А.М. Туриев^{1,2}

¹СПб ГУ, Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Ульяновская 1

²СОГУ им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, 362025, Ватутина, 46

тел: (812) 428-4539, факс: (812) 428-4294, эл. почта: rabjt@mail.ru

Пленки фталоцианинов металлов (МРС) широко используются в оптических и электронных приборах, устройствах записи и отображения информации, преобразования энергии [1], что позволяет говорить об актуальности исследования оптических и физических свойств пленок МРС, которые существенно зависят не только от структуры формирующих молекул, но и от характера упорядочения этих молекул в пленке.

В данной работе с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследована фотолюминесценция (ФЛ) пленок МнРС, осажденных на металлические (Ag, Au, Cu) и полупроводниковые (GaAs) подложки из растворов различных растворителей. Использовались насыщенные растворы МнРС, из которых предварительно удалялся осадок. Известно, что спектр излучения отдельных органических молекул существенно отличается от спектров растворов и конденсированного состояния на их основе [2]. В связи с чем, для сравнительного анализа результатов экспериментов, на этом же приборе производились измерения ФЛ тонких пленок МнРС, термически осажденных на поверхность Au и GaAs.

Измерение ФЛ и спектров КРС производились с латеральным разрешением 0.5 мкм на приборе ИНТЕГРА-Спектра фирмы НТ МДТ, оснащенного в качестве детектора охлаждаемой ПЗС-матрицей. Спектральное разрешение измерительной системы прибора 1 см⁻¹. Для возбуждения ФЛ использовался пикосекундный лазер с длиной волны $\lambda = 405$ нм. а возбуждение спектров КРС осуществлялось излучением лазера непрерывного действия с длиной волны $\lambda = 632,8$ нм.

В результате сопоставления спектров КРС различных образцов МнРС обнаружено, что в пленках, осажденных из растворов различных органических растворителей, имеются особенности, не выявленные на термически полученных пленках. В частности это появление сателлитов у линии 1530 см⁻¹.

Экспериментально показано, что активность фотолюминесценции зависит как от толщины, так и от рельефа поверхности пленок. Морфология поверхности выбранных участков пленок дополнительно исследовалась методами контактной атомно-силовой микроскопии, метод модуляции силы и метод латеральных сил. В работе рассматриваются модельные представления с привлечением результатов всех используемых методов.

Работа выполнена с использованием оборудования аналитического ресурсного центра "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники" Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Литература

[1] С.М. Lieber. *Nature* (London) **415**, 617 (2002)

[2] А.Ю. Михеев, Л.Н. Гусева, Ю.А. Ершов *Электронно-колебательные спектры растворов и зольей фталоцианина меди ЖФХ*, Том **81**, №4, с.715–724. (2007)

НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Т.Р. Салихов, Ю.М. Юмагузин, Р.Б. Салихов, Ю.Н. Биглова

Башкирский государственный университет, Уфа,
тел: (347) 229-9640, эл. почта: timur-salikhov@ya.ru

Преобразование солнечной энергии в электрическую является одной из глобальных проблем нашего времени. Для этих целей используются фотоэлектрические преобразователи, в частности, органические солнечные элементы (ОСЭ). По сравнению с устройствами на базе кремниевой технологии, органические солнечные элементы более легкие, гибкие, относительно недорогие в производстве и экологически чистые, но эффективность ОСЭ значительно меньше, чем КПД обычных кремниевых солнечных элементов.

Развитие органических солнечных элементов связано с прогрессом в области химии полимеров и нанотехнологий. Создание технологии полимеров для солнечных элементов стало одним из приоритетных направлений мирового развития в современной органической электронике. С момента открытия проводящего полиацетилена [1] сопряженные полимеры считаются фактической альтернативой неорганическим полупроводникам, в том числе в области солнечных элементов.

Основная цель данной работы — синтез новых сопряженных донорных и акцепторных полимеров и создание на их основе органических солнечных элементов. В качестве полимеров-доноров были использованы модифицированные полианилины (PANI) и их допанты. Высокомолекулярные акцепторные соединения фуллеренов были получены на основе C_{60} и его производных. Комбинация модифицированной PANI и производных фуллерена были выбрана для создания бинарных донорно-акцепторных систем. Были также исследованы солнечные элементы на основе PANI и обычного C_{60} .

Была использована методика формирования тонких пленок из полианилинов и фуллеренсодержащих полимеров путем вакуумного осаждения из эффузионной ячейки Кнудсена. Длина цилиндрической камеры 25 мм, внутренний диаметр 4 мм, а рабочая температура варьировалась в диапазоне 500–650 К. Тепловой нагрев фуллеренсодержащих мономеров во время осаждения приводил к их полимеризации. Часть тонких пленок была сформирована методом центрифугирования из раствора фуллеренсодержащего мономера. Все полученные пленки были однородными по толщине, и их проводимость была около 0,1–1,0 мСм/см. Состояние поверхности и толщина осажденных пленок контролировалось на основе анализа АСМ-изображений, полученных с помощью НаноСкан 3D.

Для увеличения проводимости слоев полианилина были подобраны температурные условия осаждения из ячейки Кнудсена. Температурный диапазон 500–550 К оказался наиболее оптимальным. Кроме того, проводилось протонирование свежеприготовленных пленок в парах раствора соляной кислоты. Для пленок PANI в результате было достигнуто значение проводимости 1,0 мСм/см.

Образцы органических солнечных элементов на основе донорно-акцепторных полимерных систем, описанных выше, были сформированы на стеклянной подложке с электропроводящими и прозрачными слоями ITO. Сопротивление ITO слоев составляло около $10 \Omega / \square$. Для экспериментальных структур ОСЭ в этом исследовании были использованы следующие органические вещества: модифицированный PANI, обычный фуллерен C_{60} и новый, синтезированный нами мономер-производная монозамещенного фуллерена 1,2-дигидро - C_{60} [2] (рис. 1). Алюминиевые пленки наносились термодиффузионным осаждением в вакууме и применялись в качестве верхнего электрода.

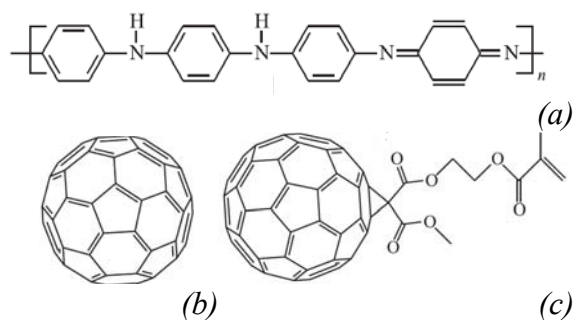


Рис. 1. Структурные формулы: PANI (a), C₆₀ (b) и 1, 2 — дигидро - C₆₀ (c).

На вольтамперных характеристиках (ВАХ) полученных образцов ОСЭ были измерены численные значения таких параметров, как напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, коэффициент заполнения, и на их основе была рассчитана эффективность преобразования энергии. Измерение ВАХ фотоэлемента проводилось при его облучении при постоянном освещении и известной температуре. Солнце или симулятор солнечного света могут выступать в качестве источника света. В этой работе, измерения характеристик были предварительными и приблизительными. В качестве источника света были использованы солнечные лучи, а освещенность контролировалось с помощью цифрового электронного люксметра DT105M. Оценки эффективности преобразования энергии были основаны на стандартной интенсивности Солнца $P_0 = 1000 \text{ Вт/м}^2$ (AM 1.5 G условия).

Эффективность (КПД) ОСЭ на основе обычного фуллерена меньше примерно в два раза, чем у солнечного элемента на основе фуллерена производного 1,2-дигидро - C₆₀. Наиболее высокие значения эффективности преобразования энергии исследуемых органических солнечных элементов были около 1%. Эти величины были получены для структур на основе 1,2- дигидро - C₆₀.

Таким образом, это исследование показало целесообразность применения новых органических материалов для разработки солнечных элементов. Сочетание модифицированного PANI с фуллеренсодержащим полимером было использовано для формирования ОСЭ в виде бинарных донорно-акцепторных систем. Солнечные батареи, исследованные в этой работе, в отличие от традиционных кремниевых элементов могут быть изготовлены на гибкой пластиковой подложке. Для повышения эффективности разрабатываемых ОСЭ требуется проведение дальнейших исследований по синтезу новых форм полианилинов и фуллерен производных и оптимизации технологических условий изготовления тонких пленок на их основе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-02-97008).

Литература

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid *Phys. Rev. Lett.* **39** 1098 (1977)
- [2] S. A. Torosyan, Y. N. Biglova, V. V. Mikheev, Z. T. Khalitova, F. A. Gimalova, and M. S. Miftakhov *Mend. Comm.* **22** 199 (2012)

ПОЛЕВЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК PANI

Р.Б. Салихов, Д.А. Самигуллин

Башкирский государственный университет, Уфа

тел: (347) 273-6629, эл. почта: salikhovrb@ya.ru

Органическая электроника – это современное междисциплинарное направление науки и технологии, связанное с созданием новых электронных устройств, базовыми элементами которых являются органические тонкопленочные (полевые) транзисторы и фотовольтаические ячейки. На их основе разрабатываются новые поколения интегральных микросхем, солнечных батарей, сенсоров [1].

Изучение возможностей и совершенствование параметров полимерных тонкопленочных полевых транзисторов – одно из важнейших направлений развития органической электроники [2]. Полианилины (PANI) активно используются в качестве транспортного слоя в органических полевых транзисторах [3].

В данной работе изучены вольтамперные характеристики органических полевых транзисторов, созданных на основе модифицированных полианилинов (PANI). Для изготовления транзисторов были использованы кремниевые пластины с омическим контактом с одной стороны и диоксидом кремния (SiO_2) с другой. На слой SiO_2 , который использовался в качестве подзатворного диэлектрика, были нанесены алюминиевые электроды методом термического распыления в вакуумной камере на установке ВУП4. Зазор между электродами в 50 мкм был заполнен исследуемым полимером PANI методом термического распыления из эффузионной ячейки Кнудсена. Длина цилиндрической камеры 25 мм, внутренний диаметр 4 мм, а рабочая температура варьировалась в диапазоне 400–650 К. Температура распыления 500–550К, обеспечивает максимальную проводимость пленки полианилина. Кроме того, для изменения проводимости пленок осуществлялось протонирование свежеприготовленных слоев в парах раствора соляной кислоты [4].

Получены и проанализированы выходные и передаточные вольтамперные характеристики. Электрические характеристики полученных структур, были измерены при комнатной температуре по схеме с общим истоком. Зависимости имеют нелинейный характер во всем диапазоне приложенных к затвору напряжений. Ток стока увеличивается при положительном потенциале на затворе. Следует отметить, что отсутствует типичный для большинства полевых транзисторов участок насыщения тока. Полученные характеристики типичны для нормально открытого полевого транзистора, т.е. канал проводимости сформирован изначально в процессе изготовления образца. Исходя из передаточных характеристик, была оценена полевая подвижность носителей заряда.

Литература

- [1] R.B. Salikhov, A.N. Lachinov *Polymer thin film chemical sensors* (Advances in chemical sensors: InTech) p. 215–234 (2012)
- [2] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant *Adv. Mater.* **14(2)** 99 (2002)
- [3] Y.Ch. Li, Y.J. Lin, H.J. Yeh, T.C. Wen, L.M. Huang, Y.K. Chen, Y.H. Wang *Appl. Phys. Lett.* **92**, 093508 (2008)
- [4] V.F. Ivanov, A.A.Nekrasov, O.L.Gribkova, A.A.Vannikov *Electrochimica Acta* **41** 1811 (1996)

Секция Е
Халькогенидные и стеклообразные
полупроводники

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ С ПОМОЩЬЮ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

А.А. Шерченков¹, С.А. Козюхин² А.В. Бабич¹

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

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

тел: 8(499) 720-8565, эл. почта: aa_sherchenkov@rambler.ru

Принцип работы устройств фазовой памяти основан на обратимом фазовом переходе аморфное \leftrightarrow кристаллическое состояние. С практической точки зрения важно знать, с какой скоростью происходит такое превращение, можно ли его контролировать, тормозя или ускоряя, и каким образом. Однако до настоящего времени механизм кристаллизации, который определяет скорость фазовых превращений в перспективных материалах фазовой памяти на основе халькогенидных полупроводников системы Ge–Sb–Te, изучен недостаточно.

В настоящее на основе исследований поглощения рентгеновского излучения на микроуровне предложена модель фазового преобразования в халькогенидных соединениях $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ — модель «раскрытия зонтика». Она объясняет высокую скорость фазового перехода и различие в свойствах материалов, находящихся в разных фазовых состояниях. В то же время механизм и кинетика кристаллизации на макроуровне практически не изучена.

В связи с этим целью данной работы было исследование механизма и кинетики кристаллизации в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и влияние на них легирования висмутом.

Тонкопленочные структуры на основе исследованных материалов ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, легированный различным количеством Bi (0; 0,5; 1; 3 масс. %)) были получены методом термического испарения в вакуумной камере предварительно синтезированного материала на подложки из монокристаллического Si (100). Остаточное давление составляло 10^{-4} Па, температура подложки не превышала 50°C. Согласно данным рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX, Cu K_α $\lambda=0,15481$ нм) на дифрактограммах осажденных пленок наблюдалось аморфное гало, что свидетельствует об аморфной структуре осаждаемых пленок.

Для определения химического состава полученных пленок применялся метод обратное резерфордское рассеяние дейтронов ($E_d = 1,0$ и $E_d = 2,7$ МэВ при угле рассеяния 135°). Было установлено, что составы пленок близки к составам синтезированных материалов.

Исследование термических свойств, механизмов и кинетики кристаллизации в тонких пленках проводилось с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Установлено, что введение Bi влияет на термические свойства материала, в частности на температуру и величину пика кристаллизации.

ДСК измерения при различных скоростях нагрева позволили определить кинетические триплеты (модели реакций, эффективные энергии активации кристаллизации, предэкспоненциальные факторы), характеризующие кинетику кристаллизации в исследованных тонких пленках на макроуровне.

Анализ полученных зависимостей эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени преобразования показал, что для них выполняется компенсационный эффект.

Вид полученных зависимостей степени преобразования от температуры и эффективной энергии активации от степени преобразования свидетельствуют о том, что механизм кристаллизации включает несколько стадий. Установлено, что для нелегированного материала и состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+0,5$ масс. % Ti наблюдается непрерывное уменьшение эффективной энергии активации кристаллизации с увеличением степени преобразования. Это может быть связано с одновременным протеканием двух процессов с различной энергией активации. Для остальных составов на начальном этапе кристаллизации наблюдается незначительное изменение эффективной энергии активации, что может свидетельствовать о замедлении протекания одного из процессов при введении примеси.

Кристаллизацию во всех исследованных материалах наилучшим образом описывают модели второго и третьего порядка реакции. Это характерно для полиморфных превращений, в которых лимитирующей стадией является зародышеобразование. При этом рост зародышей контролируется реакцией на границе раздела фаз и ядра произвольной формы растут из малого начального объема с уменьшающейся скоростью.

Полученные кинетические параметры использовались для оценки времени кристаллизации при разных температурах, которое определяет время записи и хранения информации в ячейках фазовой памяти.

Установлено, что для состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+0,5$ масс. % Bi наблюдается значительное уменьшение времени кристаллизации при температурах выше 150°C и увеличение при комнатной температуре. Так, например, при температуре 250°C время кристаллизации составляет $2 \cdot 10^{-11}$ с, что значительно меньше представленных в литературе данных. Для более высоких температур время кристаллизации становится даже меньше времени, предсказываемого теорией переходного состояния. Проведен анализ научно-технической литературы, который позволил выявить наиболее возможные механизмы кристаллизации в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и влияние легирования висмутом на их термические свойства. Рассмотрены возможные объяснения низких значений времени фазового перехода.

Таким образом, проанализированы механизм и кинетика кристаллизации на макроуровне в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Показано, что введение Bi способно оказать существенное влияние не только на термические свойства материала, но и кинетику кристаллизации.

Работа выполнена в рамках НИР ФЦП Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) при ФГБОУ ВПО «РГРТУ», а также при поддержке Российского научного фонда и проектов РФФИ (13-03-00314) и ФСР МП НТС (№ 169867).

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ХАЛЬКОГЕНИДНОЙ СИСТЕМЫ $Fe_{1-x}M_x(Se,Te)$ ($M=Ge, Sn, Pb, Cu, Zn$)

Б.Т. Мелех, М.П. Волков, Н.Ф. Картенко, Д.Д. Прокофьев

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

тел: (812) 292-7393, факс: (812) 297-1017, эл. почта: melekh@gvg.ioffe.ru

Модификация свойств функциональных материалов путем замещения части составляющих его химических элементов на другие – важное направление современного материаловедения. Исследования подобного рода в приложении к недавно открытым сверхпроводникам (СП) на основе железа (2008, Х.Хосоно) исключительно интенсивны. В настоящей работе проведено систематическое исследование влияния замещения части атомов железа в системе $Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$ на элементы IV группы (Ge, Sn, Pb), а также Cu и Zn, на их структуру, фазовый состав и СП свойства. Проведенные ранее исследования замещения железа на эти элементы носили фрагментарный характер, так как, в связи с небольшой термодинамической стабильностью монотеллурида и моноселенида железа по сравнению с халькогенидными соединениями Ge, Sn, Pb, Cu, Zn, предполагалось образование двухфазных систем и слабое влияние замещения на структуру и свойства исходного материала. Нами показано, что ситуация более сложная и зависит от конкретного типа замещающего элемента.

Все исследования проведены на образцах, полученных через расплав с использованием технологических режимов, предложенных авторами в [1,2]. Выполнен рентгеновский (РФ и РС) анализ сплавов и измерены их электрические свойства. Базовым для замещения выбран состав $Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$, атомы железа в исходном составе замещались на 5 или 10 ат.% другого элемента.

Основные параметры полученных образцов приведены в таблице.

Состав	Осн. фаза – тетраг. типа PbO		Основная примесная фаза	T_c , К	ΔT_c , К	dH_{c2}/dT Т/К
	a, Å	c, Å				
$Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.818	6.192	следы	12.3	0.6	4.9
$Fe_{0.9}Ge_{0.1}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.819	6.175	~20% GeSeTe	13	3.0	7
$Fe_{0.9}Sn_{0.1}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.808	6.162	~20% SnTe	10.3	5.0	4
$Fe_{0.9}Pb_{0.1}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.804	6.162	~20% PbTe	12.7	1.5	6.07
$Fe_{0.95}Cu_{0.05}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.817	6.156	Следы Cu	4 (нач.)	-	-
$Fe_{0.9}Cu_{0.1}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.834	6.167	Следы CuTe	<2	-	-
$Fe_{0.95}Zn_{0.05}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.795	6.067	Следы	11.6	7	-

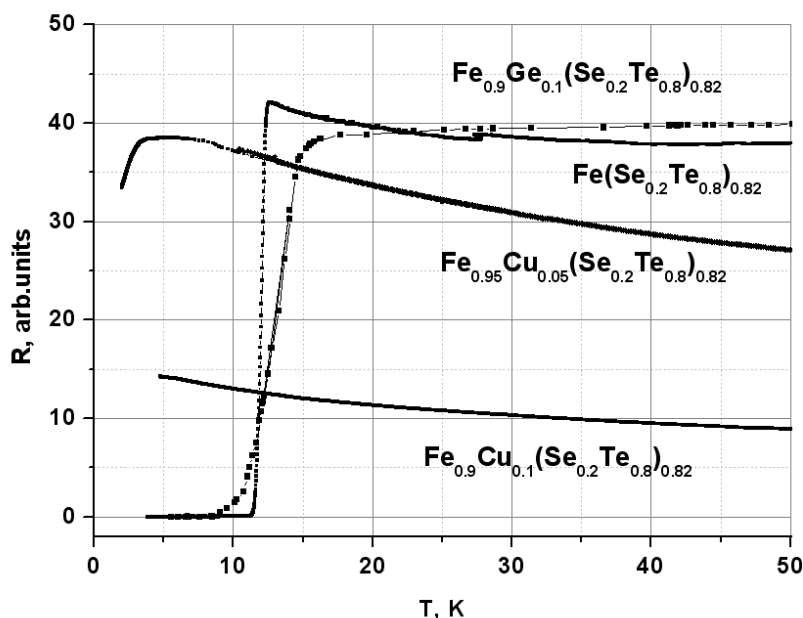
В этой таблице приведены исходный состав исследованных образцов, параметры основной тетрагональной фазы, содержание основной примесной фазы, СП критическая температура T_c (по критерию $R=0.5R_n$), ширина СП перехода (по критерию $0.9R_n-0.1R_n$) и наклон второго критического поля dH_{c2}/dT около T_c .

Из таблицы видно, что замещение на элементы IV группы приводит к похожим результатам, а именно: параметры основной тетрагональной фазы меняются незначительно, практически вся введенная примесь выпадает в виде отдельной халькогенидной фазы, критическая температура и наклон второго критического поля немного меняются, а ширина перехода заметно увеличивается. При замещении на Ge и Pb критическая температура T_c выше, чем T_c исходного материала.

При замещении железа на медь и цинк в отличие от замещения на элементы IV группы наблюдаются только следы примесных фаз, то есть происходит полное растворение замещающего компонента. СП свойства при этих замещениях меня-

ются по разному: цинк незначительно уменьшает критическую температуру (при большом расширении СП перехода), а медь приводит к существенному подавлению СП — уже при замещении 10% атомов СП переход не наблюдается до $T \sim 2$ К. При большем содержании меди также можно ожидать образования однофазного состояния с тетрагональной структурой, так как при составе FeCuTe_2 образуется соединение с тетрагональной структурой типа халькопирита [3].

Изменение СП свойств при замещении на элемент IV группы (германий) и при замещении на медь представлено на рисунке.



При замещении части атомов Fe на атомы Ge полученные образцы имеют повышенную температуру перехода ($T_c = 13$ К), при этом почти весь введенный Ge выпадает в виде соединения GeSeTe , которое имеет высокую стеклообразующую способность. Для выяснения возможности получения образцов, содержащих как тетрагональную фазу PbO , так и фазу GeSeTe в стекольном состоянии, были проведены дополнительные эксперименты с быстрым охлаждением расплава.

В этих экспериментах исходные составы готовились путем смешивания готовых прекурсоров $\text{Fe}(\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7})_{0.82}$ и GeSeTe в соотношениях 9:1, 1:1 и 1:9. Во всех случаях быстро охлажденный расплав содержал тетрагональную фазу типа PbO , доля которой уменьшается при уменьшении содержания $\text{Fe}(\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7})_{0.82}$ в исходной закладке. Что касается фазы GeSeTe , то она фиксируется в образцах как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. При исходном соотношении 9:1 наблюдается только кристаллическая форма GeSeTe , при соотношении 1:1 наряду с кристаллической формой этого соединения появляется и небольшое количество аморфной фазы, а при соотношении 1:9 аморфная фаза превалирует над кристаллической фазой GeSeTe . Таким образом, был получен композитный материал, в котором кристаллическая фаза состава $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ погружена в матрицу, состоящую в основном из аморфной фазы состава GeSeTe . Ранее состояние железа в халькогенидных стеклах исследовалось в работе [4].

Литература

- [1] М.П. Волков, Б.А.-Т. Мелех и др. *Письма ЖТФ*, **36**, №6, с.8–14, (2010).
- [2] Б.Т. Мелех, М.П. Волков и др. *Тезисы докладов XIV Нац. конф. по росту кристаллов НКРК-2010*, том 2, Москва, ИК РАН, с.57, (2010)
- [3] В.В. Попов и др. *ЖЭТФ*, том **140**, в.4(10), стр.783–785, (2011)
- [4] З.У. Борисова, Е.А.Бычков и др. *Взаимодействие металлов с халькогенидными стеклами*, (Л., Изд. ЛГУ), 252 с. (1991)

ДЕВИТРИФИКАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНОГО GeSe_2 С ПОЗИЦИЙ ДСК

В.С. Минаев¹, Е.В. Александрович², С.П. Тимошенко¹, Д.Ж. Мукимов¹.

¹ Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

² Институт механики УрО РАН, 426067, Ижевск, Россия

тел: (499) 720-87-68, факс: (499) 720-87-62, эл. почта: viktor118@mail.ru

Под словом «девитрификация» мы понимаем превращение стекла в жидкое или кристаллическое состояние в результате внешнего воздействия, в частности, температуры. Девитрификация позволяет глубже понять процесс стеклования, который с ее помощью как бы «выворачивается наизнанку». В основе анализа положен процесс дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследуемого стекла (рис. 1).

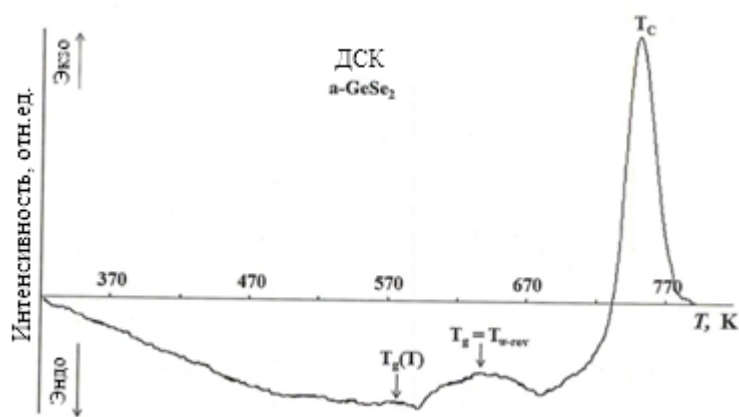


Рис. 1. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии стекла GeSe_2 при скорости нагрева 10 К/мин (обозначения в тексте).

В качестве объекта исследования взят отожженный ниже T_g стеклообразный селенид германия GeSe_2 , способный находиться в двух различных полиморфных модификациях (ПМ) — высоко (β) и низкотемпературной (α) (ВТПМ и НТПМ), имеющих свои разновидности [1, с.45].

Известно, что стекло и стеклообразующая жидкость представляют собой в различной степени деполимеризованный сополимер нанофрагментов структуры (полиморфоидов) ВТПМ и НТПМ, не имеющих трансляционной симметрии (дальнего порядка), но обладающих ближними и промежуточными порядками [2]. Процесс стеклования (и обратный ему процесс девитрификации) представляет собой процесс взаимопревращения полиморфоидов ВТПМ \leftrightarrow НТПМ, направление которого зависит от устойчивости этих ПМ в рассматриваемом интервале температур. Выше температуры превращения кристаллических ВТ- и НТПМ, T_{tr} , устойчива ВТПМ и протекает процесс превращения полиморфоидов НТПМ в полиморфоиды ВТПМ. Ниже T_{tr} устойчива НТПМ и протекает обратный процесс: ВТПМ \rightarrow НТПМ. В стекле аналогом T_{tr} является температура T_g (вязкость $\eta \sim 10^{12,3}$ Па·с), неправоммерно заменившая температуру изгиба кривой «свойство-температура», T_w (winding (нем.) – изгиб), предложенную Тамманом [3]. Как показано в [2] эта температура есть ничто иное как температура реверса направления взаимопревращения, T_{w-rev} , полиморфоидов ВТПМ \leftrightarrow НТПМ. Ниже T_{w-rev} протекает процесс превращения полиморфоидов ВТПМ \rightarrow НТПМ. Этот процесс особенно усиливается при нагревании стекла при приближении температуры

к $T_w = T_g = T_{w-rev}$, что отражено на рисунке экзотермическим максимумом в области 630–650 К.

Этому максимуму предшествует эндотермический максимум превращения твердого хрупкого стеклообразного состояния в вязкотекучее жидкое состояние, сопровождающегося разрывом химических связей в твердом стекле, требующим дополнительной энергии. Этот эффект характеризуется истинной температурой стеклования (размягчения), предложенной Тамманом, $T_{g(T)}$ (вязкость $\eta \sim 10^{15} - 10^{16} \text{ Pa}\cdot\text{s}$).

Сразу за экзотермическим максимумом превращения полиморфоидов ВИПМ в полиморфоиды НТПМ в вязкой стеклообразующей жидкости начинается эндотермический эффект превращения полиморфоидов НТПМ в полиморфоиды ВТПМ. За ним следует экзотермический максимум кристаллизации стекла – как следствие объединения накопившихся полиморфоидов ВТПМ.

Таким образом, процесс девитрификации складывается из процесса превращения твердого хрупкого стекла в вязкотекучую жидкость при $T_{g(T)}$, следующего за ним процесса увеличения концентрации полиморфоидов НТПМ, затем процесса их превращения выше $T_w = T_g = T_{w-rev}$ в полиморфоиды ВТПМ, заканчивающегося кристаллизацией ВТПМ при T_c . Дальнейший нагрев приведет к плавлению сформировавшейся ВТПМ, как последней стадии девитрификации.

Литература

- [1] Д.И. Блецкан. *Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавов на их основе*. Т. 1. (Ужгород: ВАТ «Видавництво» Закарпаття) 292 с. (2004)
- [2] V. Minaev, S. Timoshenkov, V. Kalugin. *J. Optoelectron. Adv. Materials*. **13**, N. 11-12, 1393 (2011)
- [3] G.A. Tamman. *Der Glaszustand* (Leipzig) 140S. (1933)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕЗОНАНСОВ В ПЛЕНОЧНЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУРАХ ОПАЛ/Ge₂Sb₂Te₅

А.Б. Певцов, М.М. Воронов, С.А. Яковлев, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев

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

тел: (812) 292-7958, факс: (812) 297-1017, эл. почта: pevtsov@gvg.ioffe.ru

Гибридные фотонно-кристаллические структуры — новый класс пространственно-периодических систем сформированных, в простейшем случае, из 3D фотонного кристалла, покрытого тонким слоем материала с высоким показателем преломления [1]. Оптический отклик гибридных структур можно перестраивать как за счет вариации их пространственного периода, так и посредством изменения толщины и величины диэлектрической проницаемости поверхностного покрытия, что существенно расширяет функциональные возможности фотонных кристаллов. В частности, в поверхностном слое могут возникать высокодобротные квазиволноводные моды, распространение которых, с учетом рассеяния/дифракции на 2D периодической решетке этого слоя, приводят к появлению в спектрах отражения и пропускания света резонансных дифракционных аномалий (так называемых аномалий Вуда).

Рассматриваемые в данной работе гибридные структуры опал/Ge₂Sb₂Te₅ являются достаточно хорошими системами для наблюдения аномалий Вуда, поскольку дополнительный слой (пленка сложного халькогенида Ge₂Sb₂Te₅ на поверхности опала) выполнен из материала с большим значением показателя преломления (>4), что создает благоприятные условия для формирования квазиволноводных мод. Кроме того, изменение толщины пленки приводит к заметному частотному сдвигу максимумов вудовской аномалии, т.к. при этом существенно изменяется величина эффективного показателя преломления 2D-периодического поверхностного волноводного слоя и, как следствие, дифракционное условие для возникновения вудовской аномалии [2, 3]. При определенных параметрах гибридной структуры максимум вудовской аномалии может оказаться в спектральном диапазоне существования полосы (область фотонной стоп-зоны опала), обусловленной 3D брэгговской дифракцией света на многослойной опаловой пленке. В результате возникает эффект антипересечения этих спектральных линий. При этом, в зависимости от параметров структуры, антипересечение может иметь как ярко выраженный характер (при сильном взаимодействии вудовского и брэгговского резонансов), так и очень слабый (при слабом взаимодействии резонансов), напоминающая обычное пересечение (суперпозицию) линий/энергетических уровней. Различие в степени взаимодействия этих мод связано с различными условиями распространения и рассеяния света в волноводном слое гибридной структуры, то есть фактически с условием фазового синхронизма в отношении волновых векторов, отвечающих вудовской аномалии и 3D брэгговской дифракции.

Образцы исследованных гибридных структур представляли собой пленки опала (30 монослоев сфер α-SiO₂ диаметром ~640 нм), на поверхность которых методом термического испарения в вакууме были осаждены аморфные слои Ge₂Sb₂Te₅ разной толщины (40 и 150 нм). Спектрально-угловые зависимости интенсивности отраженного от гибридных структур света представлены на рис.1. В спектрах присутствуют две основные особенности: 1) 3D брэгговский пик, сдвигающийся в длинноволновую область по мере увеличения угла падения света, 2) пик, интерпретируемый как аномалия Вуда, спектральное положение которого смещается в коротковолновую сторону с увеличением угла падения света. Экспериментальные данные ясно демонстрируют, что в зависимости от толщины слоя Ge₂Sb₂Te₅ в области перекрытия вудовского и брэгговского резонансов может наблюдаться как

слабое взаимодействие (практически суперпозиция) этих линий, рис.1а, так и сильное взаимодействие (антипересечение), рис. 1б. В последнем случае величина расщепления достигает ~ 70 мэВ.

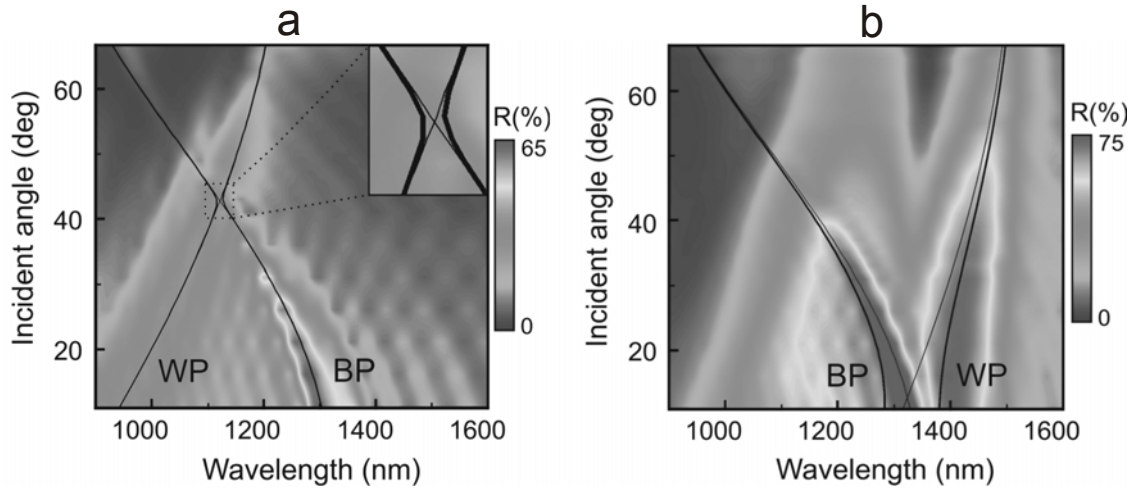


Рис.1. Спектрально-угловые зависимости интенсивности света отраженного от гибридной структуры опал/ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с толщиной слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 40 нм (а) и 150 нм (б), соответственно. Тонкими сплошными линиями показаны теоретические спектральные зависимости 3D брэгговского (BP) и вудовского (WP) резонансов от угла падения света, построенные без учета их взаимодействия. Толстые сплошные линии — теоретические зависимости, построенные с учетом взаимодействия 3D брэгговского и вудовского резонансов.

Теоретический анализ экспериментальных данных проведен на основе уравнения для двух связанных мод, учитывающего приближение эффективного показателя преломления при описании поверхностного волноводного слоя гибридной структуры [4]:

$$[\omega - \omega_{BP}(\theta)][\omega - \omega_{WP}(\theta)] = \delta,$$

где $\omega_{BP}(\theta) = 2\pi c/\lambda_{BP}(\theta)$ и $\omega_{WP}(\theta) = 2\pi c/\lambda_{WP}(\theta)$ – частоты 3D брэгговского и вудовского резонансов, соответственно; θ – угол выхода излучения, который в наших экспериментах равен углу падения света на гибридную структуру; δ – параметр взаимодействия пропорциональный величине расщепления между резонансами.

Из сравнения экспериментальных и теоретических результатов определены эффективные параметры квазиволноводной моды, ответственной за возникновение аномалий Вуда, а также величина коэффициента взаимодействия (δ) между вудовским и 3D брэгговским резонансами. Отметим, что развитый в настоящей работе подход носит достаточно общий характер и может быть применен к широкому классу пространственно-периодических систем, в которых возникают дифракционные аномалии.

Литература

- [1] S. G. Romanov, A. Regensburger, A. V. Korovin, U. Peschel. *Adv. Mater.* **23**, 2515 (2011)
- [2] A. B. Pevtsov, A. N. Poddubny, S. A. Yakovlev, D. A. Kurdyukov, V. G. Golubev. *J. Appl. Phys.* **113**, 144311 (2013)
- [3] M. M. Voronov, A. B. Pevtsov, S. A. Yakovlev, D. A. Kurdyukov, V. G. Golubev. *Phys. Rev. B* **89**, 045302 (2014)
- [4] A. Yariv and P. Yeh. *Optical Waves in Crystals: Propagation and Control of Laser Radiation* (Wiley, New York), 589p. (1984)

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ЭЛЕКТРОДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Д.А. Явсин, В.М. Кожевин, С.А. Гуревич, С.А. Яковлев, Б.Т. Мелех, А.Б. Певцов

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

тел: (812) 292-7392, факс: (812) 297-1017, эл. почта: yavsin@mail.ioffe.ru

Халькогенидное соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ относится к классу материалов с фазовой памятью и уже успешно применяется в перезаписываемых оптических дисках формата DVD и Blu-Ray, а также в энергонезависимых ячейках фазовой памяти (Phase-Change Memory-PCM cells) [1]. Известно, что для синтеза соединений системы Ge–Sb–Te в виде объемного стекла нужно охладить расплав за несколько десятков наносекунд, т. е. скорость охлаждения должна быть $> 10^{10}$ К/с. Такие скорости недостижимы в методах ампульного синтеза. В тоже время аморфные слои соединений системы Ge–Sb–Te можно синтезировать, используя различные методы получения тонких пленок, такие как магнетронное распыление, термическое осаждение в вакууме, газофазное осаждение металлоорганических соединений (MOCVD) [2]. В настоящей работе для получения аморфных наноструктурированных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ мы применили метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [3], в основе которого лежит процесс лазерной абляции. Первое применение метода ЛЭД для получения аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и детали технологического процесса представлены ранее в [4]. Отметим характерную особенность метода, которая заключается в том, что подложка не участвует в процессе формирования наночастиц халькогенида, поэтому ни тип материала подложки, ни класс обработки ее поверхности практически не влияют на структурные параметры получаемых пленок

Основная цель настоящей работы — экспериментальное доказательство наноструктурированности пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученных методом ЛЭД. Формирование наноструктурированных халькогенидных материалов рассматривается как один из путей улучшения рабочих характеристик (понижение порога переключения, уменьшение поддерживающего напряжения, увеличение оптического контраста) устройств фазовой памяти. В таких пленках напряжение и ток концентрируются в отдельных высокопроводящих наноканалах, сформированных из нанозерен, выстроенных поперек пленки, что приводит к существенной модификации механизма токопереноса [5]. Влияние наноканалов на переключающие свойства различных материалов теоретически исследуется с 1973 г. (см. например, [6]). Однако экспериментальному изучению особенностей транспорта носителей в наноструктурированных халькогенидах системы Ge–Sb–Te посвящено лишь несколько работ, в которых объектами исследования служили нанопроволоки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [7]. Возможной причиной этого факта являются технологические трудности, возникающие при синтезе наноструктурированных аморфных халькогенидных пленок.

На рис. 1а приведена, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микрофотография наноструктуры $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, сформированной на начальной стадии нанесения (время нанесения 10 сек). На изображении отчетливо видны отдельные частицы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (черные точки), которые из-за малого времени процесса электродиспергирования еще не образовали сплошную пленку. Статистический анализ изображения показывает, что структура состоит из наночастиц $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ со средним размером $(3,4 \pm 0.1)$ нм (рис. 1б).

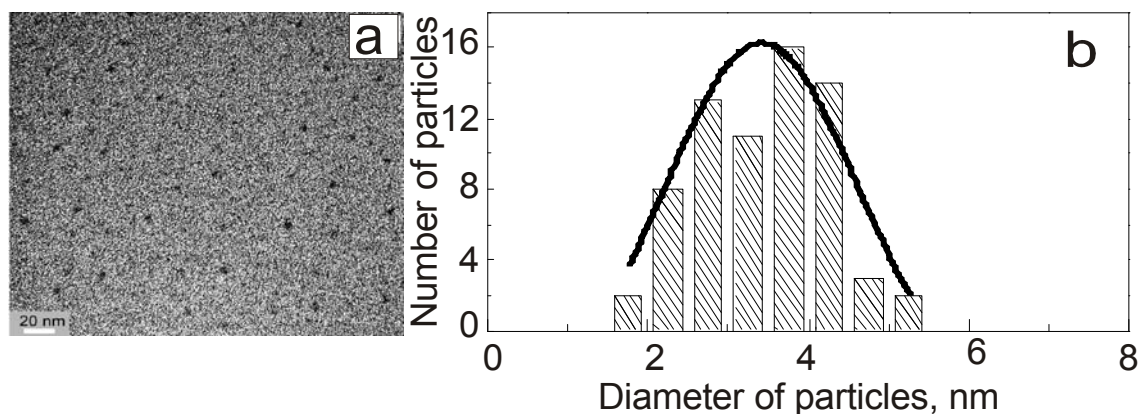


Рис.1. **a** — микрофотография пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ полученная с помощью ПЭМ (наночастицы выделены черным цветом); **b** — гистограмма распределения наночастиц $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ по размерам. Сплошная линия — гауссово распределение.

Измерения ВАХ пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ осуществлялись на специальных тестовых образцах, для изготовления которых на поверхности подложек из окисленного кремния (толщина окисла ~ 0.5 мкм) вначале методом взрывной литографии по слою Cr (толщиной 60 нм) формировались пары контактных площадок размером 400×400 мкм. Зазор между парой площадок варьировался в пределах одного образца от 5 мкм до 200 мкм. Затем на поверхность подложки (в зазоры между площадками) методом ЛЭД наносилась пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Как было показано в [8], ВАХ наноструктурированной пленки описывается выражением:

$$i = u \exp[\beta(u - 1)], \quad (1)$$

где $\beta = edU_{\max}/LkT$, e — заряд электрона, d — средний диаметр наночастиц в пленке, kT — тепловая энергия, L — величина зазора между контактами. Из (1) следует, что кривизна ВАХ в координатах (i, u) зависит от единственного параметра β , который есть отношение максимальной работы, совершаемой внешним полем при переходе электрона на соседнюю частицу, к тепловой энергии электронов. Установлено, что экспериментальные ВАХ хорошо описываются теоретической зависимостью при значениях параметра β в диапазоне 0,15–0,20. Исходя из этих значений параметра β , можно оценить размер наночастиц в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ $d = (2,1 \pm 0,3)$ нм, что находится в разумном согласии с результатами структурных исследований, представленных на рис. 1.

Литература

- [1] S. Raoux, W. Welnic, D. Ielmini. *Chem. Rev.*, **110**, 240 (2010)
- [2] G.W. Burr, M.J. Breitwisch et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, 223 (2010)
- [3] V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov et al. *J. Vac. Sci. Techn. B*, **18**, 1402 (2000)
- [4] С.А. Гуревич, Д.А. Явсин, В.М. Кожевин, С.А. Яковлев, М.А. Яговкина, Б.Т. Мелех, А.Б. Певцов. *Труды VIII Межд. конф. “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”*, 2-5 июля, Санкт-Петербург, 243-244 (2012)
- [5] M. Nardone, M. Simon, I.V. Karpov, V.G. Karpov. *J. Appl. Phys.* **112**, 071101 (2012)
- [6] M. Pollak, J.J. Hauser. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1304 (1973)
- [7] S-W. Nam, H-S. Chung, Y. Chieh et al. *Science*, **336**, 1561 (2012)
- [8] V.M. Kozhevin, D A. Yavsin, I P. Smirnova, M M. Kulagina, S A. Gurevich. *Physics of the Solid State*, **45**, 1993 (2003)

АНАЛИЗ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СТЕКЛА AgGeAsSe_3

Е.Н. Зинченко¹, К.Б. Алейникова¹, Н.В. Мельникова², А.В. Саввин¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург

тел: (473) 220-8805, факс: (473) 220-8363, эл. почта: zinchenko@phys.vsu.ru

Повышенный интерес к полупроводниковым стеклам сложного состава, содержащих серебро, селен и стеклообразующие элементы – мышьяк и германий, объясняется их высокой ионной проводимостью, что делает их перспективными для новых элементов памяти. Стеклообразный AgGeAsSe_3 получали прямым сплавлением компонент с последующей закалкой расплава в ледяной воде. Однородность полученных стекол проверяли на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSV6390LA с анализатором JED-2300. Микроскопия подтвердила однородность стекол, а спектральный анализ показал незначительное колебание состава в разных точках образца.

Дифракционная картина, полученная в режиме пошаговой регистрации (шаг $0,2^\circ$ в интервале $8-140^\circ$ по 2θ , экспозиция 15 и 25 сек) на автоматическом дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Cu $K\alpha$ -излучение с графитовым монохроматором на вторичном луче), оказалась характерной для полупроводниковых стекол. После введения поправки на поляризацию обработку кривых интенсивности и построение экспериментальной функции радиального распределения атомов (ФРРА) проводили в соответствии с методикой подробно изложенной в [1]. На экспериментальной ФРРА в области до 1 нм присутствуют шесть хорошо образованных максимумов, положения которых соответствуют 2,5; 3,8; 4,8; 5,9; 6,8 и 7,6 Å.

Интерпретацию экспериментальной ФРРА проводили в рамках фрагментарной модели [1–2], согласно которой в стекле могут находиться фрагменты структур всех кристаллических фаз, образование которых не противоречит элементному составу стекла. В этом многокомпонентном стекле возможно образование фрагментов структур не только двойных, но и тройных соединений, что значительно усложняет задачу.

Следует отметить, что из всех возможных соединений наиболее ярко выраженной ионной проводимостью обладает Ag_2Se с объемно-центрированной кубической решеткой ($\text{Im-}3\text{m}$ $a = 5.006$ Å). Согласно [3] оцк решетку строят атомы селена, а атомы серебра статистически занимают в ней из двенадцати тетраэдрических и шести октаэдрических пустот только 4. Авторы [3] установили, что при различных температурах существуют структуры, в которых атомы металла статистически располагаются только в тетраэдрических пустотах; три атома серебра занимают тетраэдрические пустоты, а один – октаэдрическую; половина катионов находится в тетраэдрических, а другая половина — в октаэдрических пустотах. Модельную ФРРА невозможно построить без точных значений координат атомов Ag. Для решения поставленной задачи использовали два подхода.

В рамках первого подхода предположили, что реальная структура кристалла может быть описана некоторой «суперячейкой», состоящей из нескольких оцк ячеек, в каждой из которых атомы серебра заполняют октаэдрические и тетраэдрические пустоты по-разному. При заполнении позиций катионов в суперячейке руководствовались тремя правилами. Первое: в тетраэдрических и октаэдрических пустотах должно находиться определенное количество атомов, но общее количество атомов серебра и селена, приходящихся на одну суперячейку должно соответствовать формульному составу Ag_2Se . Второе: в структуре не должно быть коротких межатомных расстояний, т.е. расстояний меньших суммы ионных ра-

диусов элементов. Такими расстояниями являются расстояние между соседними тетраэдрической и октаэдрической пустотами равное $a/4 = 1,25 \text{ \AA}$ и кратчайшее расстояние между тетраэдрическими пустотами $a\sqrt{2}/4 = 1,77 \text{ \AA}$. Третье: суперячейка должна удовлетворять условиям трансляции в трех направлениях. Выполнение этих правил позволяет определить число независимых атомов в созданной суперячейке, кратности их позиций и провести расчет межатомных расстояний для каждого независимого атома в интервале до 1,5 нм. Были построены модельные ФРРА для пяти вариантов структуры с разным количеством атомов Ag в тетраэдрических и октаэдрических пустотах: все атомы занимают только тетраэдрические или только октаэдрические пустоты; три атома занимают тетраэдрическую пустоту, а один – октаэдрическую, и наоборот; в тетраэдрических и октаэдрических пустотах находятся по 2 атома серебра.

В рамках второго подхода была построена модельная ФРРА для структуры Ag_2Se с равномерным заполнением катионами всех пустот, т. е. в каждую тетраэдрическую и октаэдрическую пустоту поместили $2/9$ атома Ag. Для этого провели расчет межатомных расстояний, заполнив катионами все пустоты в исходной оцк ячейке. Полученный набор межатомных расстояний соответствовал структуре Ag_9Se . Из этого набора исключили короткие расстояния Ag–Ag. Используя при расчете парных функций Ag–Ag и Ag–Se в качестве рассеивающей способности атомов серебра $2/9$ от их нормальной величины, получили модельную ФРРА для структуры Ag_2Se .

Модельная ФРРА Ag_2Se с равномерным заполнением катионами всех пустот хорошо коррелировала с модельными кривыми, рассчитанными для структур с преимущественным заполнением тетраэдрических пустот (различия в положениях максимумов не превышали $0,05 \text{ \AA}$). Эти модельные кривые существенно отличались от экспериментальной ФРРА по положениям первых трех максимумов (первый максимум моделей $2,8 \text{ \AA}$, а в эксперименте — $2,5 \text{ \AA}$), но имели положения максимумов близкие к экспериментальным в интервале $5 \text{ \AA} < r < 8 \text{ \AA}$. Первый максимум ($2,77 \text{ \AA}$) модельной ФРРА структуры с одинаковым количеством атомов серебра в тетраэдрических и октаэдрических пустотах также значительно превышал первый максимум эксперимента. Кроме того при $r > 4 \text{ \AA}$ максимумы этой модельной ФРРА приходились на минимумы экспериментальной кривой. Только модельная кривая структуры, в которой атомы серебра занимали только октаэдрические пустоты, совпадала по положению первого максимума с экспериментальной ФРРА, но этим и ограничивалась корреляция этих функций. Таким образом, ни одна из рассмотренных модельных ФРРА не соответствовала экспериментальной кривой по положению максимумов во всей области упорядочения. Это позволило сделать вывод, что фрагментов структуры ионнопроводящей фазы Ag_2Se в стекле AgGeAsSe_3 нет.

Лучше всего положение первых трех максимумов экспериментальной ФРРА описывала модельная ФРРА, построенная по структурным данным алмазоподобного AgSe . Это позволяет утверждать, что координация атомов в стекле преимущественно тетраэдрическая. Одинаковый ход экспериментальной ФРРА и модельной ФРРА кристалла-аналога GeAsSe говорит о том, что упаковка тетраэдров в стекле максимально близка к структуре соединения GeAsSe .

Литература

- [1] К.Б. Алейникова и др. *ФХС* **38** 98 (2012)
- [2] К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко *ЖСХ. Приложение* **50** S100 (2009)
- [3] M. Oliveria, R.K. McMullan, B.J. Wuensch *Solid State Ionics* **28-30** 1332 (1988)

ИЗМЕНЕНИЕ ЗНАКА ЭФФЕКТИВНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Н.А. Богословский¹, К.Д. Цэндин

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

эл. почта: nikitabogoslovskiy@gmail.com

Известно, что во многих некристаллических полупроводниках существуют состояния в запрещенной зоне, для которых эффективная энергия корреляции электронов U отрицательна из-за сильного электрон-фононного взаимодействия. Такие состояния называют U-минус центрами. Наличие в материале значительной концентрации U-минус центров приводит к тому, что уровень Ферми оказывается закрепленным между уровнями первой и второй ионизации центров. Тем самым U-минус центры определяют проводимость материала [1].

В сильном электрическом поле благодаря туннельной ионизации U-минус центров уменьшается эффективная энергия ионизации электрона и квазиуровень Ферми для электронов сдвигается к верхней границе запрещенной зоны. В настоящей работе расчет вероятности ионизации центров проведен по схеме, описанной в [2]. При расчете учитывалась туннельная ионизация центра, вероятность которой рассчитана в квазиклассическом приближении. Вычисления проведены в 1-мерной модели, которая соответствует случаю, когда энергия центра существенно зависит только от одной моды локальных колебаний решетки.

Обозначим центр в положительно заряженном состоянии без электрона D^+ , центр в нейтральном состоянии с одним собственным электроном D^0 и центр в отрицательно заряженном состоянии с двумя электронами D^- . Адиабатические потенциалы центра в соответствующих состояниях могут быть описаны следующими выражениями: адиабатический потенциал центра в положительно заряженном состоянии $U^+(x) = \frac{k_3 x^2}{2}$, нейтральном состоянии $U^0 = \frac{k_2 (x + x_{23})^2}{2} - \varepsilon_2$ и отрицательно заряженном состоянии $U^- = \frac{k_1 (x + x_{12} + x_{23})^2}{2} - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$.

Для U-минус центра энергия первой ионизации больше, чем энергия второй ионизации $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$. Для того чтобы в сильном электрическом поле эффективная энергия корреляции электронов стала положительной необходимо чтобы эффективная энергия первой ионизации в электрическом поле убывала быстрее, чем эффективная энергия второй ионизации. Если адиабатические потенциалы U^0 и U^- пересекаются высоко над точкой минимума U^0 , то вероятность первой ионизации $D^- \rightarrow D^0 + e$ и соответствующее сечение захвата электрона на нейтральный центр малы. В сильном электрическом поле вероятность ионизации будет экспоненциально возрастать благодаря туннелированию электрона, в то же время вероятность захвата зависит от электрического поля только степенным образом [2]. Поэтому эффективная энергия первой ионизации в электрическом поле будет убывать [1]. Аналогично эффективная энергия второй ионизации $D^0 \rightarrow D^+ + e$ будет слабо зависеть от электрического поля, если адиабатические потенциалы U^0 и U^+ пересекаются около минимума потенциала U^+ . При выполнении этих условий эффективная энергия корреляции электронов на центре в электрическом поле может стать положительной.

Энергия, при которой пересекаются адиабатические потенциалы U^0 и U^- , увеличивается при уменьшении жесткости k_1 адиабатического потенциала U^- . На рис. 1 показаны численно рассчитанные первая ε_1 и вторая ε_2 эффективные энер-

гии ионизации в зависимости от электрического поля. Первая энергия ионизации рассчитана для различных значений жесткости k_1 . Из рис. 1 видно, что чем меньше значение жесткости k_1 , тем быстрее уменьшается эффективная энергия первой ионизации в электрическом поле.

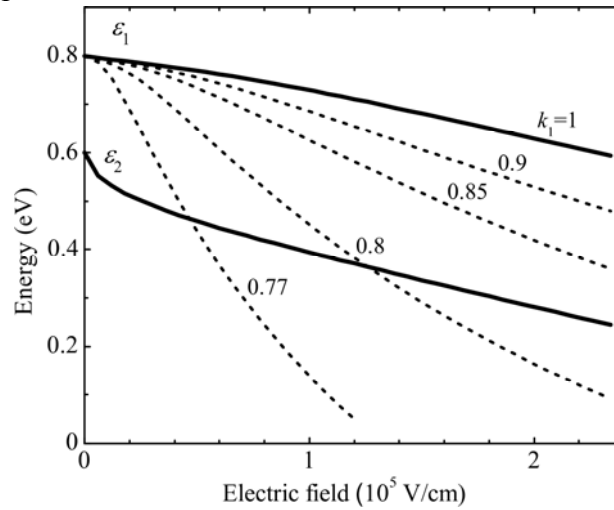


Рис. 1. Зависимость ε_1 и ε_2 от электрического поля для различных значений жесткости k_1 . Значения k_1 в относительных единицах указаны около кривых.

Аналогично энергия, при которой пересекаются адиабатические потенциалы U^0 и U , увеличивается при уменьшении сдвига минимумов адиабатических потенциалов x_{12} . Поэтому чем меньше x_{12} , тем быстрее уменьшается эффективная энергия первой ионизации в электрическом поле. Таким образом показано, что в сильном электрическом поле эффективная энергия корреляции электронов может изменить знак и стать положительной. В результате центры за время порядка времени ионизации переходят из заряженных состояний в нейтральное $D^+ + D^- \rightarrow 2D^0$. При этом уровень Ферми сдвигается, что приводит к значительному изменению проводимости материала. Оценки показывают, что для характерных значений параметров проводимость возрастает приблизительно в 10^5 раз. Поэтому переход из состояния с отрицательной корреляционной энергией электронов в состояние с положительной корреляционной энергией приводит к переходу по проводимости из полупроводникового в металлоподобное состояние.

По нашему мнению увеличение проводимости благодаря этому переходу является существенным фактором для записи информации в памяти с изменяемым фазовым состоянием на основе халькогенидов. Значительное увеличение проводимости позволяет, благодаря выделению Джоулева тепла, достичь температуры, при которой происходит запись информации, то есть фазовый переход стеклокристалл. Этот вывод позволяет по-новому взглянуть на проблему оптимизации процесса записи. По нашему мнению эта оптимизация должна заключаться в том, чтобы температура фазового перехода по проводимости должна совпадать с температурой кристаллизации материала. Поэтому физическими принципами оптимизации процесса записи должен быть поиск материалов, в которых эти две температуры близки.

Литература

- [1] Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин *ФТП* **46** 577 (2012)
- [2] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Яссиевич *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб: Изд-во ПИЯФ) 376 с. (1997)

СОСТАВ И СТРУКТУРА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As_xS_{100-x} ($x=52-60$)

В.Х.Кудоярова¹, С.А.Козюхин², А.Н.Смирнов¹, В.В.Соколов¹, А.И.Варгунин²

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

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

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

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) системы As-S обладают рядом уникальных свойств и широко используются, например, в качестве оптических фильтров и сред для голографии [1]. Установлено, что в данной системе существует две области стеклообразования [2]: стекла в интервале составов от 20 до 50 ат.% As исследованы достаточно подробно, известно, что они весьма устойчивы к кристаллизации, при содержании серы более 80 ат.% стекла пластичны и легко кристаллизуются. Стекла во второй области стеклообразования (51–66 ат.% As) изучены менее подробно, что связано с трудностями получения объемных стекол из-за их высокой кристаллизационной способности уже при комнатной температуре. Поскольку на равновесной диаграмме состояния имеется эвтектический состав в районе 56 ат.% As и известно, что эвтектики проявляют повышенную стеклообразующую способность, то в данной работе были синтезированы составы, близкие к эвтектическому, с целью получения объемных стекол и изучены их свойства.

Синтез проводился в вакуумированных кварцевых ампулах с удлинненным конусным концом. Температура синтеза составляла 850–900 С, время синтеза при максимальной температуре составляло 5–6 ч. С целью гомогенизации расплава осуществлялось многократное перемешивание. Охлаждение расплавов проводилось в режиме закалки на воздух (скорость охлаждения 50–70 К/мин, масса навески 10 г). Это позволило оценить стеклообразующую способность расплава по величине диаметра (D) сечения конуса, в котором образовывалось стекло [3]. Состав образцов системы As-S анализировался методом количественного рентгеноспектрального микроанализа (электронно-зондовый микроанализ) на установке "САМЕВАХ" фирмы САМЕСА Франция. Установлено, что с точностью 1,5% составы синтезированных стекол соответствуют расчетным. Плотность составов измерялась на гелиевом пикнометре Ассурис1330.

Структура образцов исследовалась с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС объемных образцов системы $As_{1-x}S_x$ исследовались в диапазоне 50–650 cm^{-1} при облучении лазером длиной волны $\lambda=532nm$ при комнатной температуре. Диаметр сфокусированного пятна составлял 2–3 мкм. При проведении исследований принимался во внимание тот факт, что в этих соединениях наблюдаются фотоструктурные изменения (перестройка структуры под действием излучения), а также возможен отжиг образцов в процессе измерения. Поэтому предварительно были измерены спектры при разных мощностях (от 2 мкВт до 2 мВт) и временах измерений (от 1с до 90с), результаты приведены на рис. 1. Анализ спектров, измеренных при мощности $P=20$ мкВт и $t = 60$ с (аморфное состояние) показывает наличие 3-х основных полос при 235 cm^{-1} , 272 cm^{-1} и 351 cm^{-1} (рис. 2). Полосу 235 cm^{-1} можно приписать структурной единице As_4S_4 , а 351 cm^{-1} пирамиде AsS_3 . Что касается острой полосы при 272 cm^{-1} , то ее можно связать с кристаллической фазой As_4S_4 . Увеличение мощности излучения при снятии спектров приводит к сужению полос, делает их более острыми, а также приводит к появлению дополнительных полос в области от 150–250 cm^{-1} , которые могут быть приписаны колебаниям молекулы $S_2As-AsS_2$ (рис. 3). Исследование плотности образцов от состава приведено на рис. 4. Видно, что плотность

изменяется от 2,85 до 3,25 г/см³, достигая максимальных значений для образцов близких по составу к эвтектическому составу.

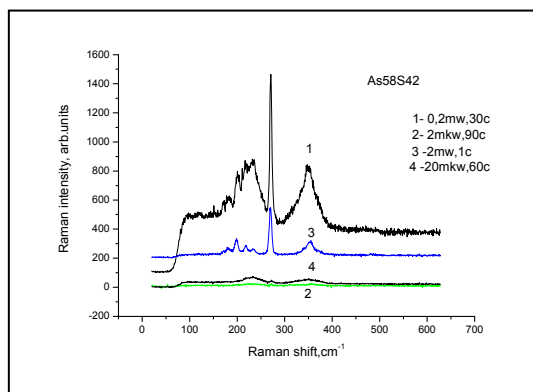


Рис.1. Спектры КРС для состава As₅₈S₄₂, измеренные при разных мощностях облучения.

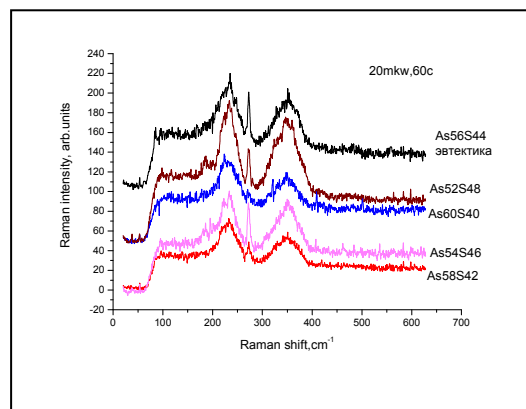


Рис.2. Спектры КРС для всех составов, измеренные при одинаковых условиях: при мощности P=20 мВт, время t=60 сек.

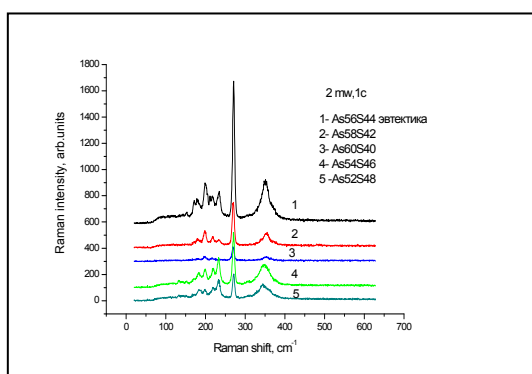


Рис.3. Спектры КРС для всех составов, измеренные при одинаковых условиях: мощность P=2 мВт, время t=1 сек.

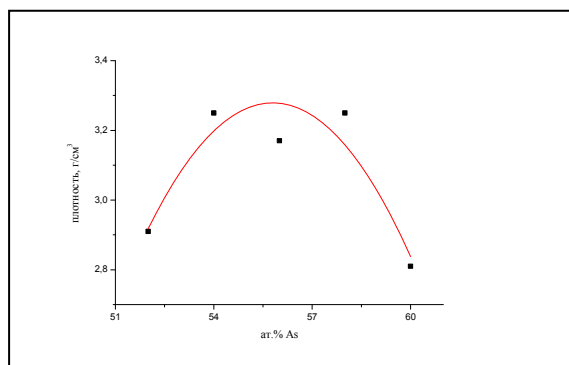


Рис.4. Концентрационная зависимость плотности.

Литература

- [1] Г.З.Виноградова Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах(М:Наука) 34–39с.(1984)
- [2] A.A.Hruby. *J.Non-Cryst.Solids* **128** 139 (1979)
- [3] С.А. Грудинкин, В.И. Бахарев, В.М. Егоров, Б.Т. Мелех, В.Г. Голубев. *ФТП* **45** 1520 (2011).
- [4] G.Lucovsky et al. *Cambridge* 127 (1977)
- [5] S.A.Solin, G.N.Papatheodorou. *Phys.Rev.B* **15** 2084 (1977)

INFLUENCE OF GLASS COMPOSITION ON THE FORMATION OF NANOCRYSTALS CuCl IN FLUOROPHOSPHATE GLASSES

M. Abdelghany, E.V. Kolobkova, M.M. Sychov

St-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

E-mail: ph_abdelghany@yahoo.com

Glasses doped with noble metal and copper are of interest for solar power engineering, biosensors and light conversion in white LEDs. The current interest in the study of copper halides is primarily associated with their wide field of applications, including the use in fabrication of integrated circuits [1] and new efficient solar cells [2]. New glass system containing $\text{NaPO}_3\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3$ in addition to CuCl has been synthesized in which CuCl nanocrystals were formed in as prepared glass without. The synthesis was performed in a glassy carbon crucible by the crucible-in-crucible method at a temperature ranging between 900°C and 1050°C , depending on the glass composition for 30 min followed by annealing at $350\text{--}450^\circ\text{C}$ and characterization by UV-Vis and Near-IR spectroscopy (Spectrophotometer SF-56). Figure 1 shows the absorption spectra of glass samples with the same CuCl content but different Na:Ba ratio and indicate small shoulder in range $350\text{--}400\text{ nm}$ at high Na:Ba ratio glass sample. At the same time, glasses exhibit a broad absorption band in the region of $600\text{--}1100\text{ nm}$, which related to the presence of Cu^{+2} ions [3].

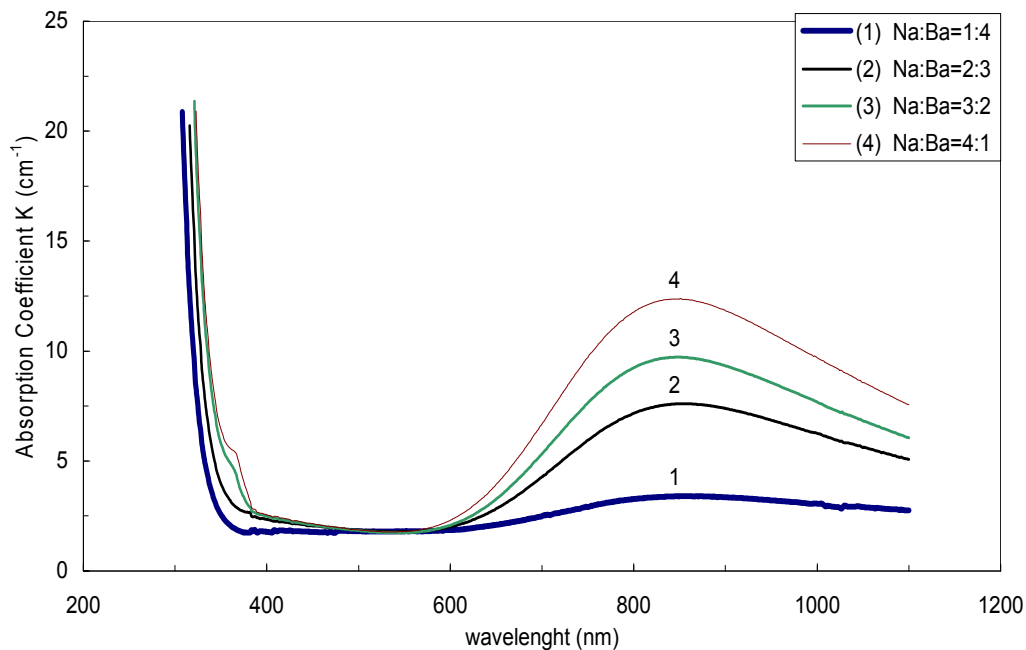


Fig. 1. Absorption spectra of glass containing $\text{NaPO}_3\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3$ and 1,72 mol% CuCl with different Na:Ba ratios at room temperature.

Figure 2 shows the room temperature UV-Vis absorption spectra of the higher Na:Ba ratio glass containing CuCl after heat treatment at different times at constant temperature 400°C . In these spectra, the glass without and with heat treatment reveal both high and low energy excitonic bands historically called the $Z_{1,2}$ and Z_3 excitons, respectively. It is known that the band structure of CuCl is in reverse order to what is typically observed in semiconductors [4]. The top of the valance band is the split-off hole (Γ_7), roughly 60 meV away from the degenerate heavy-hole and light-hole (Γ_8) bands. The $Z_{1,2}$ and Z_3 excitons originate from the coupling of the lowest conduction-band state Γ_6 to both the uppermost valance band holes Γ_8 ($Z_{1,2}$) and Γ_7 (Z_3), respectively. At

room temperature for all glass samples the free exciton Z_3 absorption peak at ≈ 380 nm (≈ 3.26 eV) and the free exciton $Z_{1,2}$ peak at ≈ 369 nm (≈ 3.36 eV), which absorption intensity increases with increasing time of heat treatment. These results are due to formation of nanocrystals CuCl in fluorophosphate glass and growth with increasing heat treatment time, which are in agreement with previous published data [for example, 5].

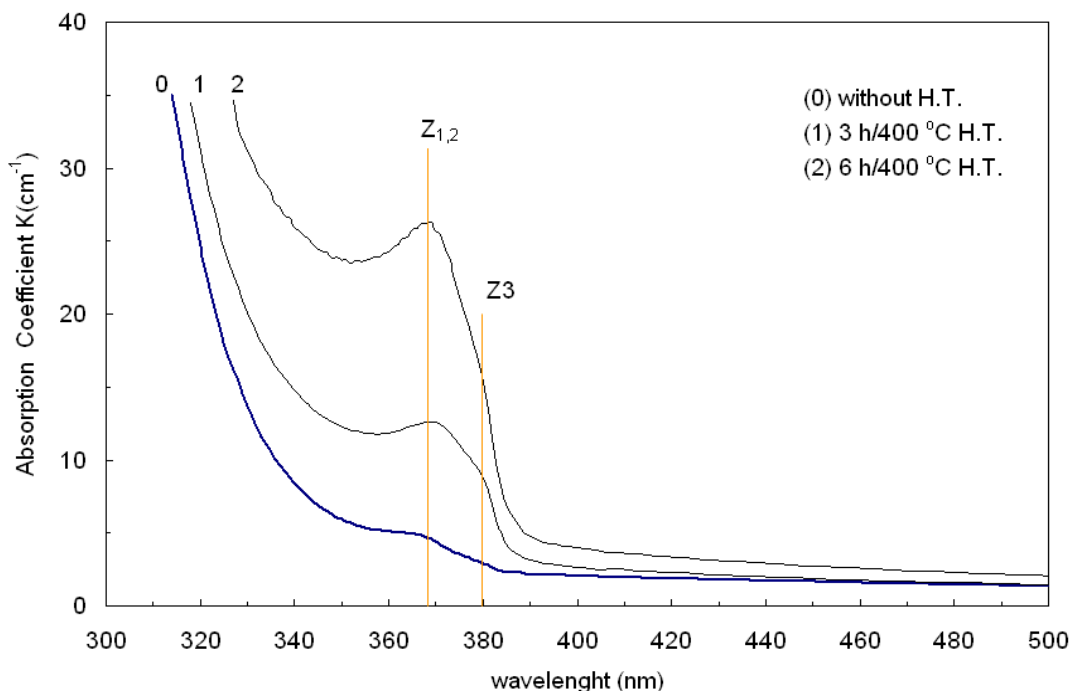


Fig. 2. UV-Vis absorption spectra in range 300-500 nm of heat treated high Na:Ba fluorophosphate glass at room temperature.

Conclusion

CuCl nanocrystals in fluorophosphate glass have been successfully formed during glass preparation process and also during heat treatment. The room temperature absorption spectra of CuCl nanocrystals in fluorophosphate glass exhibit two exciton bands, namely, $Z_{1,2}$ and Z_3 , due to the spin-orbit splitting of the valence band with increasing intensity with long time heat treatment.

References

- [1] N. T. M. Hai, S. Huemann, R. Hunger, W. Jaegermann, K. Wandelt, and P. Broekmann, *J. Phys. Chem. C* **111**, 14768 (2007)
- [2] A. R. Zainun, M. H. Mamat, U. M. Noor, and M. Rusop, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **17**, 012009 (2011)
- [3] A. A. Kim, N. V. Nikonorov, A. I. Sidorov, V. A. Tsekhomskii, and P. S. Shirshnev, *Technical Physics Letters*, 2011, Vol. **37**, No. 5, pp. 401–403
- [4] O'Reilly L, Natarajan G, McNally P J, Cameron D, Lucas O F, Martinez-Rosas M, Bradley L and Reader A, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **16** (2005) 415
- [5] I. Kh. Akopyan, V. V. Golubkov, O. A. Dyatlova, B. V. Novikov, and A. N. Tsagan-Mandzhiev, *Physics of the Solid State*, 2008, Vol. **50**, No. 7, pp. 1352–1356

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В АМОРФНЫХ СЛОЯХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

В.А. Бордовский¹, Г.И. Грабко², Р.А. Кастро¹, А.А. Кононов¹

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

²Забайкальский государственный университет, Чита

тел: (981) 787-0145, эл. почта: rakot1991@mail.ru

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), по своим электрофизическим свойствам (высокое удельное сопротивление и повышенная светочувствительность) являются модельным объектом для изучения особенностей протекания электронных процессов в неупорядоченных материалах [1–4]. Целью данной работы явилось исследование влияния освещения на дисперсию диэлектрической проницаемости ϵ стекол состава As_2Se_3 в области инфранизких частот.

Частотные зависимости диэлектрических параметров в образцах As_2Se_3 были сняты в области частот $f = (10^{-3} - 10^{-1})$ Гц, с варьированием условий поляризации (при разных температурах и значениях поляризующего поля) в темноте и при освещении. Образцы имели сэндвич конфигурацию, и их толщина d составляла 1,0 мкм. Расчет составляющих комплексной диэлектрической проницаемости проводился по значению тока регистрируемого электрометром, методом эллиптической развертки:

$$\epsilon' = \frac{I_0}{\omega U_0 \epsilon_0 (S/d)}; \quad \epsilon'' = \frac{I_{\pi/2}}{\omega U_0 \epsilon_0 (S/d)} \quad (1)$$

здесь S — площадь электродов, d — толщина слоя ХСП, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, I_0 и $I_{\pi/2}$ — значения тока в момент, когда фаза подаваемого сигнала равна 0 и $\pi/2$ соответственно.

На рис. 1 представлена частотная зависимость диэлектрической проницаемости при разных значениях поляризующего поля.

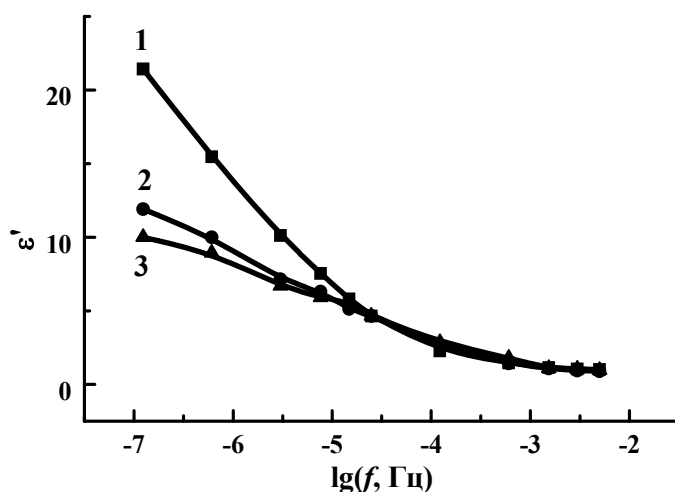


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости образцов As_2Se_3 д. 1 — $U = 0,1$ В, 2 — $U = 0,5$ В, 3 — $U = 1,0$ В.

Как видно из рис. 1 зависимости $\epsilon'(f)$ при разных напряжениях характеризуются резким увеличением при уменьшении частоты. В работе [5] предполагается,

что данное поведение является результатом прыжкового обмена электронов между нейтральными соседними дефектами, что приводит к дополнительной поляризации и росту диэлектрической проницаемости.

При освещении образцов интегральным и монохроматическим светом разной длины волны, наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости, по сравнению с ее темновыми значениями (рис. 2), что может быть связано с увеличением числа поляризационных центров, возникших в результате заполнения электронами флуктуационных уровней.

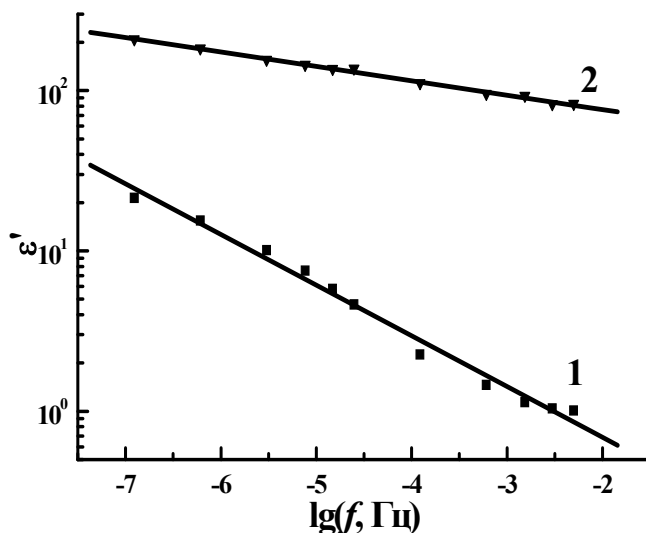


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости в As_2Se_3 , в темноте (1) и при освещении монохроматическим светом ($\lambda = 650$ нм) (2).

Литература

- [1] V.T. Avanesyan, G.A. Bordovskii, R.A. Castro *Relaxation dark currents in As-Se glasses* (Glass Physics and Chemistry **26**. № 3) 257–259 с. (2000)
- [2] G.A. Bordovskii, R.A. Kastro *Photoinduced changes in optical and contact properties of chalcogenide glasses* (Optics and spectroscopy **90**. № 6) 884–886с. (2001)
- [3] В.А. Бордовский, Р.А. Кастро, Г.И. Грабко, Т.В. Татуревич *Особенности релаксационных процессов в пленках As_2Se_3 , полученных разными методами* (Физика и химия стекла **32**. № 2) 246–250с. (2006)
- [4] R.A. Castro, V.A. Bordovsky, N.I. Anisimov, G.I. Grabko *Spectra of charged defects in glassy $Ge_{0.285}Pb_{0.15}S_{0.565}$ thin layers* (Semiconductors **43**) 365–367с. (2009)
- [5] N.I. Anisimova, G.A. Bordovsky, V.A. Bordovsky, R.A. Castro *Defect influence on charge transport in chalcogenide glasses* (Radiation Effects and Defects in solids (REDS) V. **156** p. 359–363 (2001)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ПРИ ПОСТОЯННОМ И ИМПУЛЬСНОМ НАПРЯЖЕНИЯХ

П.И. Лазаренко¹, С.А. Козюхин², А.А. Шерченков¹, С.П. Тимошенко¹,
М.С. Михайлова¹

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград

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

тел: (925) 205-2226,, эл. почта: aka.jum@gmail.com

Фазовая память (PCM—phase change memory), управляемая электрическим импульсом, является одним из основных претендентов на память нового поколения. Наиболее перспективными материалами PCM считаются материалы квазибинарного разреза $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$, в частности $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Однако, несмотря на прогнозируемый коммерческий успех электрической фазовой памяти, многие фундаментальные и практически важные вопросы, связанные с эффектами переключения и памяти до сих пор остаются открытыми. Это затрудняет возможности совершенствования технологии и целенаправленной оптимизации состава и свойств материалов фазовой памяти. В связи с этим целью данной работы было исследование эффекта памяти в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на постоянном и импульсном напряжении.

Исследование эффекта памяти проводилось на структурах с вертикальным расположением электродов на основе тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Нижний электрод структуры представлял собой сплошной слой алюминия, толщиной 0,7 мкм, а верхний электрод — прижимной зонд, выполненный из золота и обладающий внутренней амортизирующей пружиной. Осаждение тонких пленок ХСП проводилось методом взрывного вакуумно-термического испарения синтезированного материала. Толщины пленок варьировались в диапазоне 120–150 нм.

Согласно данным рентгеновской дифракции (Rigaku D/MAX) на дифрактограммах осажденных пленок наблюдалось аморфное гало, что свидетельствует об аморфной структуре. Исследования методом обратного резерфордовского рассеяния показали, что составы пленок близки к составу испаряемого материала [1].

Измерение ВАХ структур на постоянном напряжении проводилось при помощи двухэлектродной схемы на основе блока управления напряжением NI USB-6008 и пикоамперметра KEITHLEY 6486. Напряжение на структуре изменялось от 0 до 10 В с шагом 0,1 В и скоростью 0,1 В/с.

Исследование поведения тонких пленок GST225 при подаче прямоугольных импульсов напряжения проводилось на исследовательском комплексе, в состав которого входят генератор импульсов Г5-61 и цифровой запоминающий осциллограф LeCroy WaveRunner 44Xi с полосой пропускания 400 МГц.

На рис. 1 (а) представлена ВАХ структуры для постоянного напряжения. На ВАХ можно выделить четыре диапазона с общими закономерностями.

1. Диапазон А–Б. Высокоомное состояние (ВС). Активная область тонкой пленки GST225 обладает высоким сопротивлением (~10 МОм). На ВАХ наблюдается три участка с различными зависимостями $I \sim U$, обусловленные преобладанием различных механизмов проводимости [2].

2. Диапазон Б–В. Электрическое переключение. При достижении порогового значения напряжения $U_{th} = 3,6$ В ($E \approx 3 \cdot 10^5$ В/см) происходит электрическое переключение из высокоомного состояния в низкоомное. Переключение сопровождается резким увеличением тока, протекающего через структуру, и уменьшением сопротивления активной области с 2 МОм до 0,2 кОм. При этом на ВАХ наблюдается область отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС).

3. Диапазон В-Г. Низкоомное состояние (НС). При дальнейшем увеличении напряжения наблюдается зависимость, близкая к линейной.

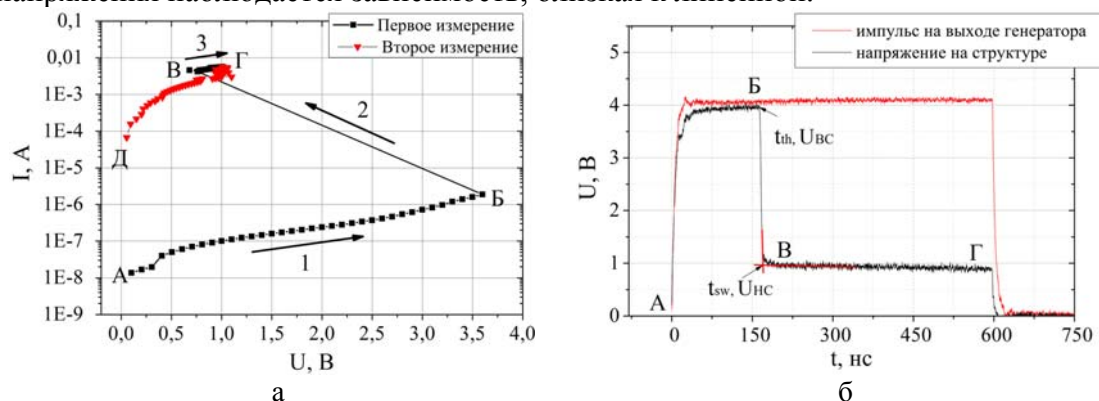


Рис. 1. Эффект памяти тонкой пленки GST225 при воздействии: (а) постоянным напряжением; (б) импульсным напряжением.

4. Диапазон Г-Д. После снятия напряжения, проводилось повторное измерение ВАХ, показавшее, что активная область сохранила низкоомное состояние с сопротивлением ~ 200 Ом.

Сопоставляя особенности полученных ВАХ с температурными зависимостями удельного сопротивления, представленными в [2], а также учитывая результаты повторных измерений, можно предположить, что наблюдаемое электрическое переключение сопровождается переходом материала из аморфного состояния в кристаллическое и уменьшением сопротивления на четыре порядка.

Основываясь на результатах электрического переключения на постоянном напряжении, амплитуда подаваемого одинарного прямоугольного импульса была выбрана, равной 4 В. Продолжительность импульса задавалась, равной 600 нс.

На рис. 1 (б) представлены формируемый импульс напряжения на выходе с генератора и изменение напряжения на исследуемой тонкопленочной структуре, фиксируемые запоминающим осциллографом. На рис. 1 (б) можно выделить три характерных диапазона.

1. А–Б. Тонкая пленка GST225 находится в ВС.

2. Б–В. По прошествии ~ 160 нс с момента подачи импульса на структуру на ВАХ структуры наблюдается область ОДС, связанная с переходом исследуемой тонкой пленки из ВС в НС. Продолжительность перехода составляет ~ 10 нс.

3. В–Г. Тонкая пленка GST225 находится в НС и после снятия напряжения сохраняет его, что было подтверждено подачей повторного импульса напряжения.

Падение напряжения на тонкой пленке GST225 наблюдалось через 160 нс с момента подачи импульса. Данное падение напряжения связано с переходом от ВС ($0,02$ МОм) в НС ($0,2$ кОм). Время перехода составляет 10 нс, время нахождения в НС ~ 430 нс. Повторное измерение показало, что тонкая пленка сохраняет НС, что подтверждает сохранение информации после снятия напряжения со структуры. Таким образом время записи логической «1» составляет 170 нс, что значительно меньше, чем время записи информации в флэш-памяти ($\sim 10\ 000$ нс).

Работа выполнена в рамках НИР ФЦП Министерства образования и науки РФ, а также при поддержке проектов РНФ, РФФИ (13-03-00314) и ФСР МП НТС (№ 169867).

Литература

[1] A. Sherchenkov, S. Kozyukhin, A. Babich, P. Lazarenko *Journal of Non-Crystalline Solids* **377** 26–29 (2013)

[2] П.И. Лазаренко, С.А. Козюхин, А.А. Шерченков, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин, Х.Ф. Нгуен, Е.Н. Редичев *Вестник РГРТУ* **46** 83-87 (2013)

О МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИИ В СИСТЕМЕ СПЛАВОВ (SnSe)_{1-x}(DySe)_x

Дж.И. Гусейнов¹, М.И.Мургузов¹, Ш.С.Исмаилов¹, Э.М.Годжаев²

¹Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку

²Азербайджанский технический университет, Баку

[e-mail: cih_58@mail.ru](mailto:cih_58@mail.ru)

В ряде образцов системе (SnSe)_{1-x}(DySe)_x (x=0,005; 0,01 и 0,02) при низких температурах наблюдается отрицательное магнитосопротивления в магнитном поле. Сделан анализ и проведены дополнительные эксперименты, из полученных результатов выбранного состава построены графики (рис. 1) зависимостей $\frac{\Delta\rho}{\rho}(H)$.

Эксперименты проведены в интервале температур T=(77+450 К). Магнитосопротивление измерялось при различной ориентации образца в магнитном поле с погрешностью ≈2,7 %.

Обнаружено, что при малых напряженностях магнитного поля магнитосопротивление становится отрицательным и с повышением H наблюдается переходы $\frac{\Delta\rho}{\rho}(H)$ в положительное значение образцах № 2 и № 3 с концентрациями соответственно имеющие № 2— $n=6,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; №3— $n=9,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при T=77 К (у образца № 1— $n=9,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Во измеренных образцах при низкой температуре обнаруживается максимум постоянной Холла вблизи температур T= 105 К, который связан с примесной зоной. Обнаружено, что магнитосопротивления становится отрицательным только при температурах, лежащих ниже максимума R, т.е. когда начинает преобладать проводимость в примесной зоне. В слабых полях $(\frac{\Delta\rho}{\rho}) \sim H^2$ с ростом поля стремится к насыщению. Однако действительное насыщение достигается в разных образцах при разных значения магнитного поля и абсолютные значения величин насыщений убывает меняя знак на положительной.

По видимому изменение $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ происходит, благодаря хаотическому расположению примесей атомов в образцах имеются определенные изолированные атомы, электроны с определенным направлением спина. Поле этих спинов в целом хаотично, что приводит к рассеюнию электронов, движущихся в примесной зоне. При наложении магнитного поля при низких температурах локализованные спины упорядочиваются и сопротивление образца уменьшается.

В результате эксперимента получены следующие выводы:

1. Отрицательное магнитосопротивление в исследуемых образцах возникает в слабых магнитных полях с температурой T ≥ 105 К.
2. Сравнение экспериментальных результатов с теорией показывает некоторые различие связанное с подвижностью носителей заряда.

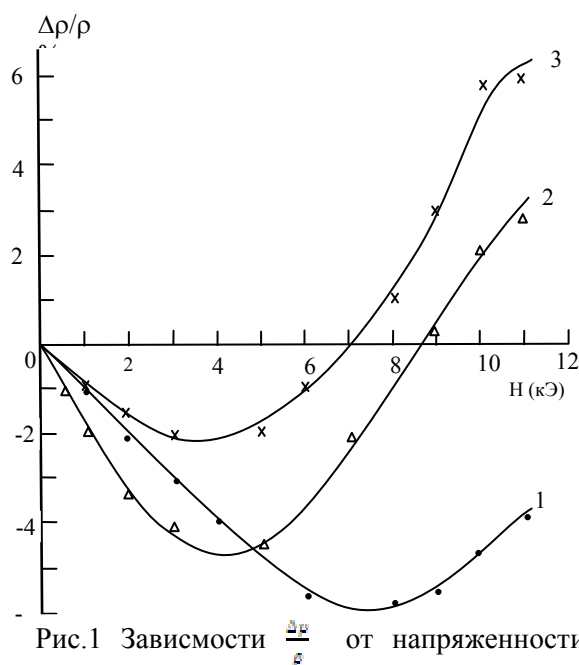


Рис.1 Зависимости $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ от напряженности магнитного поля в системе (SnSe)_{1-x}(DySe)_x при T=105 К. 1 — x=0,005; 2 — x=0,01; 3 — x=0,02

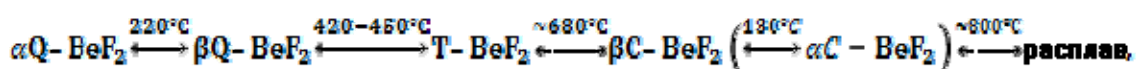
ТЕМПЕРАТУРОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ СТЕКЛОБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ ГАЛОГЕНИДОВ $A^{II} B_2^{VII}$

В.С. Минаев¹, С.П. Тимошенко¹, В.В. Калугин¹, Д.Ж. Мукимов¹, Т. Кремерова¹,
А. Лисевская¹.

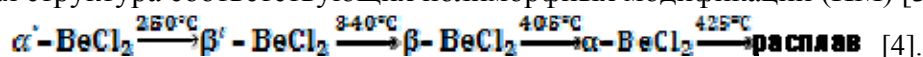
¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва
тел: (499) 720-87-68, факс: (499) 720-87-62, эл. почта: viktor118@mail.ru

Известно 4 простых галогенида $A^{II} B_2^{VII}$, способных находиться в стеклообразном состоянии [1]: BeF_2 , $BeCl_2$, $ZnCl_2$ и $ZnBr_2$.

В соответствии с положением о генетической взаимосвязи стеклообразного, жидкого и кристаллического состояний [2, с. 1397] для выявления особенностей образования стекла и стеклообразующего расплава полезно рассмотреть процесс полиморфных превращений в кристаллическом состоянии, например:



где Q – кварцеподобная структура, T – тридимитоподобная и C – кристобалитоподобная структура соответствующих полиморфных модификаций (ПМ) [3];



В работе Петровского [5] говорится о наличии в сплаве BeF_2 участков кварце- и кристобалитоподобных структур, характерных для кристаллических ПМ. Процесс субмикроструктуризации стекла состоит из двух этапов: индукционного (предкристаллизационного) периода и, собственно кристаллизации. Оба этапа осуществляются путем переключения ковалентных связей. Если предположить, что в стекле BeF_2 связи в кварцеподобных участках переключаются в связи, характерные для кристобалитоподобных участков, и наоборот, в зависимости от теплового потока (нагревание или охлаждение), то это уже будет полное приближение к концепции полимерно-полиморфоидного строения стекла [1]. В основе концепции лежит идея о взаимопревращении нанофрагментов (полиморфоидов) структуры различных ПМ, не имеющих трансляционной симметрии.

В работе [6] говорится о том, что сравнение спектральных особенностей кристаллов, стекол и расплавов показывает сеточную структуру стекол и расплавов, состоящую из тетраэдров $ZnX_{4/2}$ ($x = Br, Cl$), связанных друг с другом вершинами и краями этих фрагментов галогенидов. То есть фактически и здесь мы имеем дело с нанофрагментами различных ПМ. Эти данные можно расценивать как подтверждение полимерно-полиморфоидной концепции строения стекла.

На рисунке 1 [7] приводится КР-спектр жидкости $BeCl_2$ при $470^\circ C$, а также (на вставке) температурная зависимость соотношения интенсивностей полос высокотемпературной I^{V^E} (328 см^{-1}) и низкотемпературной I^{V^B} (274 см^{-1}) полиморфных модификаций (ВТПМ и НТПМ) в стекле и стеклообразующей жидкости. Это соотношение в интервале от температуры жидкого азота до температуры девитрификации ($\sim 200^\circ C$) изменяется незначительно, указывая на примерно равные количества в стекле полиморфоидов ВТПМ и НТПМ. В результате плавления закристаллизовавшейся при нагревании ВТПМ соотношение интенсивностей становится равным ~ 3 , то есть примерно $\frac{1}{4}$ вещества превращается в полиморфоиды НТПМ, а $\frac{3}{4}$ остается в виде полиморфоидов ВТПМ. При увеличении температуры расплава соотношение ВТПМ:НТПМ возрастает до ~ 4 .

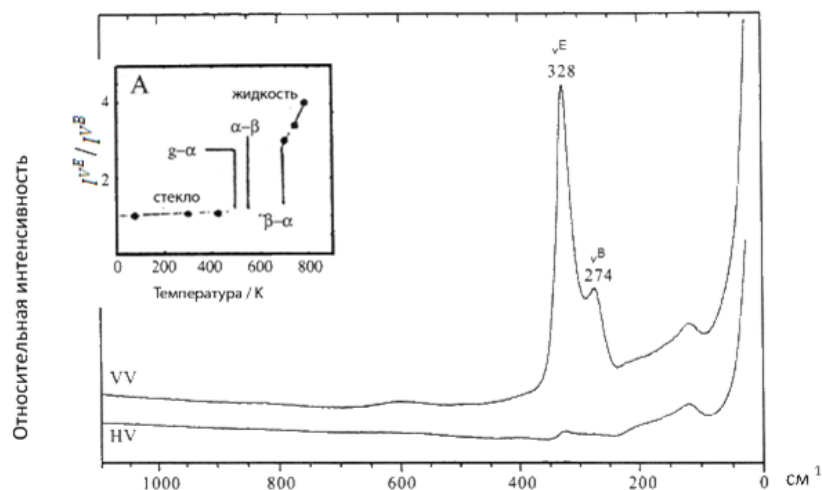


Рис.1. КР-спектр (Ar – лазер, $\lambda_0 = 514,5\text{nm}$) стеклообразующей жидкости BeCl_2 при 470°C (пояснения в тексте) [7].

Данный эксперимент может быть взят за основу для разработки количественной нанодиагностики структуры некристаллического вещества.

Литература

- [1] В.С. Минаев, С.П. Тимошенко, В.В. Калугин. *Наногетероморфная структура и релаксация некристаллического вещества* (Москва, МИЭТ) 144 с. (2010)
- [2] V. Minaev, S. Timoshenkov, V. Kalugin. *J. Optoelectronics and Adv. Materials* **13**, N. 11-12, 1393 (2011)
- [3] Ю.М. Корнев, Ю.П. Симанов, А.В. Новоселова. *Доклады АН СССР* **147** 896 (1962)
- [4] О.Н. Кувыркин, О.Н. Бреусов, А.В. Новоселова, К.Н. Семенов. *ЖФХ* **34**, 160 (1960)
- [5] Г.Т. Петровский. Труды ГОИ **58** вып. 192, кн. 2, 143 (1985)
- [6] S.N. Yannopoulos, A.G. Kalampounias, A. Chrissanthopoulos, C.N. Papatheodorou. *J. Chem. Phys.* **118** 3197 (2003)
- [7] E.A. Pavlotou, G.N. Papatheodorou. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 1035 (2000)

ДЛИННОВОЛНОВЫЕ ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ СОСТАВА $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ В СТЕКЛООБРАЗНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

В.А. Рыжов¹, Д. Арсова²

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

²Институт физики твердого тела БАН, София

тел: (812) 292-7172, факс: (812) 297-1017, эл. почта: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

В настоящее время уделяется пристальное внимание к халькогенидным стеклам системы Ge–Sb–Te (GST), представляющим полупроводниковый материал с фазовой памятью [1]. Состав $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ системы GST уже давно используется для оптически перезаписываемого хранения данных и в ближайшей перспективе может стать основой для энергонезависимой электронной памяти [2].

Главная особенность системы GST в способности к быстрым и обратимым переходам между аморфным и кристаллическим состоянием под действием низкоэнергетических внешних воздействий, сохраняя при этом высокий оптический и электронный контраст между этими состояниями. Этот контраст в оптических и электрических свойствах двух фаз сопоставляют с изменением координационного числа и резонансным связыванием, с большой концентрацией дефектов и искажением Пайерлса в октаэдрическом окружении атомов Ge [3].

В исследованиях локальной атомной структуры и взаимодействий используются самые современные методы, такие как EXAFS, XRD, XRS, ESCA, а также спектроскопии рассеяния нейтронов (NS) и Раман-рассеяния (RS). Интересно, что ИК-спектроскопия используется редко [4]. Насколько мы знаем, совсем не известны ИК-спектры поглощения материалов системы GST на тех же частотах, как и в Раман-спектрах, на которые, в основном, опираются заключения о молекулярном механизме фазового перехода в этой системе.

Привлечение ИК спектроскопии, имеющей солидный опыт в интерпретации колебательных спектров кристаллических и аморфных веществ (в том числе халькогенидов) [5] в рамках данных исследований было бы совершенно естественным, как для определения структуры ближнего порядка, так и для изучения динамики отдельных структурных единиц и их взаимосвязи. Особенно на низких частотах, где проявляется многофононное поглощение в группах ближнего порядка, а также решеточное поглощение в кристалле и поглощение индуцированное беспорядком в стекле («бозонный пик» по терминологии Раман-спектроскопии) [6].

В настоящей работе были получены и проанализированы ИК-спектры пропускания поликристаллического и стеклообразного материала системы GST состава $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ (далее GST70) в интервале $20 \div 400 \text{ см}^{-1}$. Сделанное отнесение полос поглощения и выявленные различия в спектрах позволяют увереннее конкретизировать возможный молекулярный механизм перехода кристалл-стекло систем GST.

Длинноволновые ИК-спектры записывались на двух спектрометрах: в интервале $20 \div 100 \text{ см}^{-1}$ на спектрометре, разработанном в ЛГУ, с разрешением $1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$; в интервале $70 \div 400 \text{ см}^{-1}$ на FIS-21 Hitachi с разрешением $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$. Образцы для съёмки изготавливались в виде таблеток с частицами GST70 размером до 10 мкм, запрессованными в полиэтилен в весовом соотношении 1: 100. Зарегистрированные спектры представлены на рис. 1. В интервале длин волн от 25 до 500 мкм они представляют собой почти бесструктурное плато, на фоне которого можно выделить лишь несколько пиков перекрывающихся полос поглощения. Наиболее интенсивные из них имеют частоты $\sim 60, 95, 129, 158, 220 \text{ см}^{-1}$ в спектре стекла и $45, 56, 65, 82, 92, 100, 127, 157, 217 \text{ см}^{-1}$ в спектре кристалла.

Идентификация этих полос проводилась на основании расчета, в котором сплав типа GST рассматривался как пространственно трехмерный неорганический полимер. Его состав был выражен в виде двух ковалентно построенных структурных единиц областей ближнего порядка - тетраэдров GeTe_4 и тригональных пирамид Sb_2Te_3 . Тесная связь между колебательными спектрами простых молекул и спектрами твердых тел, содержащих те же или аналогичные структурные группы, оправдывает такой подход.

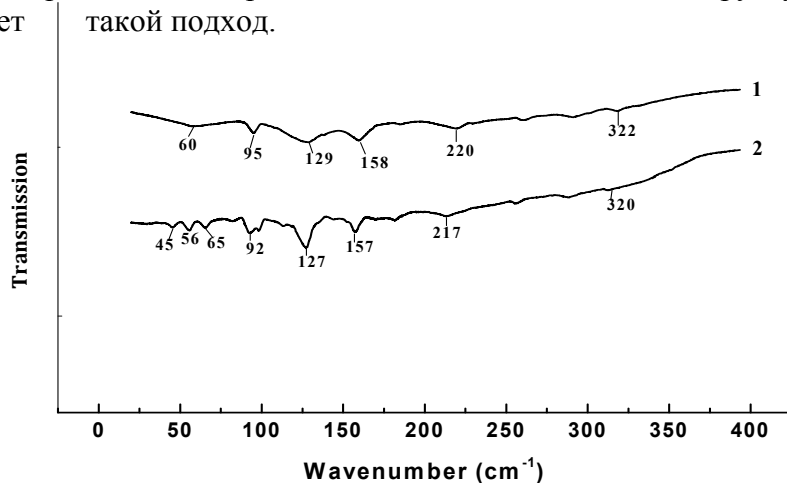


Рис. 1. Длинноволновые ИК-спектры GST70 в аморфном (1) и кристаллическом состоянии (2).

В таблице 1 приведены частоты внутримолекулярных мод для GeI_4 [7] в сравнении с частотами, полученными в данной работе для GeTe_4 , а также сделанное на основании этих данных отнесение полос в спектре кристаллического c-GST70.

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$	$\nu_R(F_1)$
GeI_4	159	60	264	80	
GeTe_4	125	86	217	75	64
c-GST70	127	92	214	80	65

Рассчитанные частоты пирамидального Sb_2Te_3 и частоты основных мод в спектре хлористой сурьмы SbCl_3 [8] представлены в таблице 2. Здесь же даны частоты полос поглощения, которые могут быть отнесены к Sb-Te связям в c-GST70.

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$	$\nu_R(F_1)$	$\nu_T(F'_2)$
SbCl_3	360	165	320	134	56 [9]	
Sb_2Te_3	161	110	148	108	49	
c-GST70	157	125	217	100	56	45

Выполненное отнесение полос поглощения в спектре кристаллического GST70 далее было использовано для отнесения полос в спектре этого сплава в аморфном состоянии. Действительно, из сравнения спектров 1 и 2 видно, что длинноволновые ИК-спектры GST70 в кристаллическом и аморфном состоянии не сильно отличаются друг от друга, особенно при $\nu > 100 \text{ cm}^{-1}$. Отметим лишь, что поглощение в аморфном образце несколько меньше, чем в кристаллическом и оно смещено к высоким частотам, но полуширины полос в обоих спектрах практически одинаковы. Это говорит о том, что при фазовом переходе ближний порядок в GST, структура его тетраэдров и пирамид сохраняется. И появление новой полосы при $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$ в Раман-спектре кристаллического GST225, которое связывают со смещением моды A_1 (125 cm^{-1}) GeTe_4 при изменении тетраэдрической координации атома Ge на октаэдрическую (и с основным механизмом фазового перехода [10]), на самом деле может отражать лишь рост интенсивности полосы деформационного колебания связи Ge-Te при 95 cm^{-1} (мода E) и её сдвиг на 3 cm^{-1} при кристаллизации. Такие же небольшие коротковолновые смещения испытывают, как уже отмечалось, и другие «внутримолекулярные» моды: $A_1(\text{Ge-Te}) 127 \rightarrow 129 \text{ cm}^{-1}$;

$A_1(\text{Sb-Te})157 \rightarrow 158 \text{ см}^{-1}$; $E(\text{Sb-Te})125 \rightarrow 127 \text{ см}^{-1}$; $F_2(\text{Ge-Te})217 \rightarrow 220 \text{ см}^{-1}$ при аморфизации.

Основные изменения в ИК-спектре GST70 при фазовом переходе происходят на частотах ниже 100 см^{-1} , где проявляется поглощение, обусловленное внешними трансляционными и либрационными степенями свободы структурных единиц кристалла; их крутильные и трансляционные колебания на «межмолекулярных» связях. В спектре кристаллического GST70 здесь отчетливо видны 3 такие фононные моды при $\sim 45, 56$ и 65 см^{-1} . В спектре аморфного GST70 вместо этих полос есть только одна аномально широкая полоса поглощения, представляющая так называемое поглощение индуцированное беспорядком или бозонный пик (БП). В Раман-спектре аморфного GST225 БП найден при $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ [10], а в спектре GeTe, допированном азотом, при $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ [11].

Итак, сравнение длинноволновых ИК-спектров аморфного и кристаллического GST70 показывает, что фазовый переход практически не повлиял на локальную структуру сплава. Небольшой высокочастотный сдвиг полос при $\nu > 100 \text{ см}^{-1}$ действительно может быть вызван выравниванием жесткости химических связей в структурных единицах GST при аморфизации. Появление БП в спектре аморфного GST70 вследствие размытия тонкой структуры решеточного спектра - это свидетельство того, что коллективные колебательные возбуждения или система связанных осцилляторов-фононов оказалась нарушенной. Сохранилась лишь ограниченная (на масштабах среднего порядка) коррелированность колебательного, в данном случае, в основном, либрационного, движения структурных единиц GST.

В целом, спектральные изменения на низких оптических частотах позволяют представить следующий сценарий фазового перехода в системе GST70. Локальные искажения присущие «тетрагональным» и «пирамидальным» структурным единицам GST, облегчающие образование Ge-Ge и Ge-Sb связей, а также коррелированные крутильные (либрационные) колебания этих структур при существенной доле вакансий, формируют средний (цепеподобный) порядок в системе. Его свидетельством является присутствие БП в спектрах. Для перехода такой системы в упорядоченную метастабильную не требуется перестройки локальных структур, достаточно переориентации имеющихся кластеров (цепочек). По существу, переход типа порядок-беспорядок в данном случае является релаксационным переходом по механизму быстрой β -релаксации Джохари-Гольдштейна [12]. Такой переход требует минимальных энергозатрат и имеет наносекундное время релаксации.

Литература

- [1] Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин *ФТП* **46** 577 (2012)
- [2] S. Raoux, W. Welnic, D. Lelmini *Chem. Rev.* **110** 240 (2010)
- [3] A.V. Kolobov, J. Tominaga *Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena* (Berlin: Springer-Verlag) 278 p. (2012)
- [4] A. Mendoza-Galván and J. González-Hernández *J. Appl. Physics* **87** 760 (2000)
- [5] K. Möller, W. Rothchild *Far Infrared Spectroscopy* (N.Y.: Wiley) 797 p. (1971)
- [6] В.С. Лиов *Оптический журнал* №8 с.3 (1996)
- [7] G. Herzberg *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (London: D. Van Nostrand) p. 164 (1945)
- [8] W. Richter, A. Krost et al. *Z. Phys. B - Condensed Matter* **49** 191 (1982)
- [9] M. Fontana, G. Maisano, P. Migliardo et al. *Optica Acta* **27** 1087 (1980)
- [10] K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, G.A. Voyiatzis, A.V. Kolobov, M. Ribes and J. Tominaga *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 956 (2006)
- [11] J. Raty, P. Noe, C. Bichara, F. Hippert *Phys. Rev. B* **88** 014203 (2013)
- [12] G.P. Johari *J. Non-Crystalline Solids* **307-310** 114 and 317 (2002)

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Х.Ф. Нгуен¹, М. Вереш², В.Х. Кудоярова³, С.А. Козюхин¹

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

²Институт физики твердого тела и оптики ВАН, Будапешт, Венгрия

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

тел: (8905) 722-9070, факс: (495)954-1279, эл. почта: huuphucl984@gmail.com

Тонкопленочные материалы на основе соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) интенсивно исследуются в последнее время, что обусловлено их применением в устройствах «фазовой памяти», в частности, оптических дисках хранения информации форматов DVD±R/RW ($\lambda=650$ нм) и BRD ($\lambda=400$ нм), и ячейках энергонезависимой памяти с произвольным доступом (Phase Change Random Access Memory или PC-RAM) [1]. Введение легирующих примесей является одним из способов оптимизации оптических, электронных и термических свойств материалов фазовой памяти. Данная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния примесей, изоморфных с основными компонентами, на оптические свойства тонких пленок GST225.

Тонкопленочные структуры были получены методом термического напыления в вакуумной камере на подложки из монокристаллического Si (100) и стекла К8. В качестве исходного состава для напыления использовался поликристаллический GST225, синтезированный из элементов полупроводниковой степени чистоты, и аналогичный материал, легированный Bi, In, Sn. Кристаллические пленки получены путем отжига аморфных пленок в инертной атмосфере (Ar) при $T = 170^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Для исследования структурных особенностей использовался метод комбинационного рассеяния света (КРС) (Renishaw 100, диодный лазер $\lambda=785$ нм). Оптические спектры пропускания измерялись при комнатной температуре на спектрофотометре «Cary 5000» в диапазоне 400–2500 нм, с разрешением 0,05 нм. Определение оптических констант проводилось методом спектральной эллипсометрии (ЭЛЛИПС-1881А в диапазоне 380–1050 нм при угле падения света 75°).

Выполненный элементный анализ (обратное резерфордское рассеяние и рентгеновский микроанализ (РСМА САМЕВАХ)) показал, что количество висмута, индия и олова в тонких пленках практически соответствует его содержанию в исходном материале. Анализ рентгенограмм (РФА Bruker D8 Advance, Cu K_α $\lambda=0,15481$ нм) выявил, что свеженапыленные пленки являются аморфными, а после отжига переходят в гранецентрированную кубическую (ГЦК) фазу. Полученные спектры КРС аппроксимировались распределением Гаусса при критерии согласия не хуже, чем $R^2=0,996$. Анализ спектров КРС аморфных пленок GST225 выявил три основных пика в районе 78, 125 и 153 cm^{-1} и один слабый дополнительный пик вблизи 300 cm^{-1} . Легирование приводит к смещению полос 125 и 153 cm^{-1} . Сравнение полученных экспериментальных данных с литературными данными для соединений Bi_2Te_3 , In_2Te_3 и SnTe позволило нам сделать вывод о том, вводимые примеси могут занимать позиции сурьмы или германия, соответственно.

На основе экспериментальных данных по оптическому пропусканию и оптическим константам была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) и характеристическая энергия Урбаха (E_0) (концентрационные зависимости представлены на рис. 1), а также вычислена такая характеристическая для материалов фазовой памяти величина как оптический контраст (рис. 2 и 3).

Как видно из рис. 1, при замещении сурьмы индием или висмутом наблюдаются нелинейные концентрационные зависимости, причем в случае Bi имеет место антибатное поведение величин E_g и E_0 , что является нетипичным для аморфных полупроводников. При замещении германия оловом наблюдается монотонное уменьшение E_g с ростом концентрации олова.

Введение висмута вызывает увеличение оптического контраста тонкой пленки: при $\lambda = 400$ нм увеличение составляет около 30%, и 15–40% при длине волны $\lambda = 650$ нм в зависимости от концентрации висмута (рис. 2). Аналогичное поведение наблюдалось для случая легирования оловом: при $\lambda = 400$ нм увеличение составляет около 18% и варьируется в диапазоне 12–54% в зависимости от концентрации олова при длине волны $\lambda = 650$ нм (рис. 3). Несколько неожиданный результат получился для тонких пленок, легированных индием: оптический контраст был существенно хуже по сравнению с нелегированной пленкой.

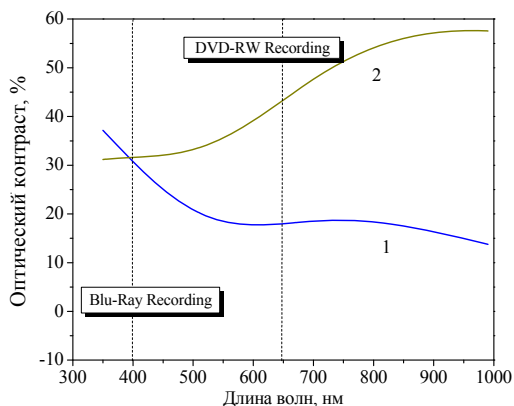


Рис. 2. Оптический контраст для пленок GST225, легированных висмутом: 1 — GST225+1%Bi, 2 — GST225+3%Bi.

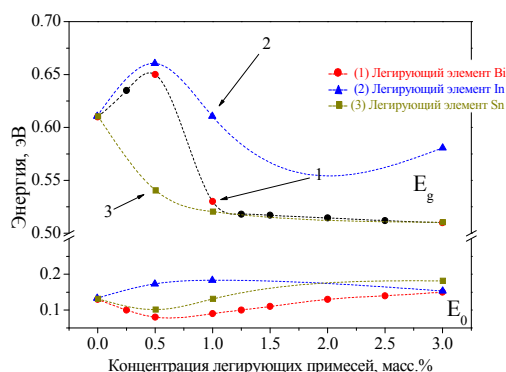


Рис. 1. Концентрационные зависимости E_g и E_0 аморфных тонких пленок GST225, легированных Bi, Sn, In.

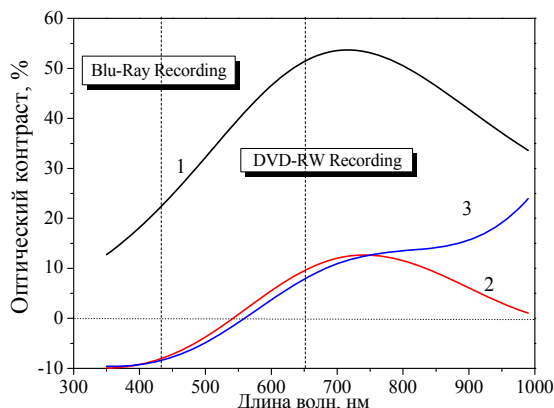


Рис. 3. Оптический контраст для пленок GST225, легированных Sn: 1 — GST225+0.5%Sn, 2 — GST225+1%Sn, 3 — GST225+3%Sn.

Для объяснения наблюдаемых зависимостей мы проанализировали изменения в структуре ближнего порядка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, обусловленные изменением величины химической связи при замещении атомов Ge на Sn или Sb на Bi или In, соответственно, а также параметров кристаллической решетки. Известно, что при изоморфном замещении сурьмы на висмут или германия на олово происходит увеличение параметров решетки (ближнего порядка), т.к. увеличивается ковалентный радиус атома (с $1,40\text{\AA}$ для Sb до $1,51\text{\AA}$ для Bi или $1,41\text{\AA}$ для Sn, соответственно), а также меняется и энергия связи, например, она уменьшается для связи Bi–Te по сравнению со связью Sb–Te с $277,4$ кДж/моль до $232,3$ кДж/моль или увеличивается для связи Sn–Te до $319,2$ кДж/моль [2].

Работа поддержана РФФИ (проект 13-03-00314) и Программой Президиума РАН №24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

Литература

- [1] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, et. al. *J. Appl. Phys.* **69** 2849 (1991)
 [2] CRC Handbook *Chemistry and Physics*, 90th Edition 2009

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ МИКРОМОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДИСУЛЬФИДА МЕДИ–ХРОМА

А.А. Жохова¹, Г.М. Абрамова², А.С. Крылов^{1,2}, А.В. Шабанов²,
А.С. Александровский^{1,2}

¹СФУ, Красноярск

²Институт Физики им. Л. В. Киренского, Красноярск

тел: (913)174-5612, факс: (391)243-8923, эл. почта: aazhokhova@gmail.com

Халькогениды переходных металлов представляют интерес для солнечной энергетики, а также спинтроники и других современных направлений микро- и наноэлектроники. В связи с этим большой интерес для микро- и наноэлектроники представляет формирование на поверхности халькогенидов областей с различной структурой и, следовательно, различными транспортными свойствами. Наиболее простым способом такого воздействия является оптическое воздействие, широко используемое в современной нанолитографии. В таком случае контроль состояния поверхностного слоя может осуществляться также оптическими методами, в частности, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), обеспечивающим требуемую локальность диагностики.

Эксперименты выполнены на конфокальном микроскопе, сопряжённом со спектрометром Horiba Jobin-Yvon T64000. Излучение аргонового лазера Spectra Physics Stabilite 2017 на длине волны 514,5 нм фокусировалось с помощью объектива с числовой апертурой 0,75 в пятно с размером порядка нескольких микрометров на поверхности образца. В первом эксперименте использовался поликристаллический образец CuCrS_2 с поверхностью, отшлифованной непосредственно перед воздействием лазерным излучением, с целью удаления поверхностного слоя, содержащего продукты взаимодействия с атмосферными газами. С одного и того же участка образца последовательно измерялись несколько спектров КР, причём мощность лазера первоначально повышалась в каждом последующем измерении, после чего снимался контрольный спектр при мощности, заведомо меньшей, чем в первом измерении. Время съёмки отдельного спектра составляло порядка 40 минут. Стартовый уровень мощности выбирался таким образом, чтобы обеспечить приемлемое качество спектра образца в исходном состоянии. Стартовые спектры отличались достаточно слабым сигналом КР с заметным уровнем шума. Наиболее ярко выраженными пиками в стартовых спектрах являются пики на 250 cm^{-1} (одиночный пик, близкий к расчётному значению частоты фононной E-моды 257 cm^{-1} в кристаллической структуре $R\bar{3}m \text{ CuCrS}_2$ [1]), на 320 cm^{-1} (двойной пик с высокоэнергетическим сателлитом, близкий по частоте к расчётному значению A_1 моды на 307 cm^{-1}). Кроме того, наблюдается широкая полоса в области $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$. При превышении некоторого значения мощности лазера наблюдается понижение уровня шума и модификация КР спектров. В низкочастотной части спектра возникают линии на 215 (расчётная E мода на 211), 196 (расчётная A_1 мода на 198), 187, 145, 106, 95 (расчётная E мода на 98) cm^{-1} . При более высоких частотах становятся хорошо разрешимыми линии на 410, 520 and 620 cm^{-1} . В контрольном спектре изменения, достигнутые при надпороговом режиме воздействия, сохраняются. Таким образом, локальная модификация структуры поверхности CuCrS_2 , вызванная лазерным воздействием, существует не в течение времени облучения, а является необратимой.

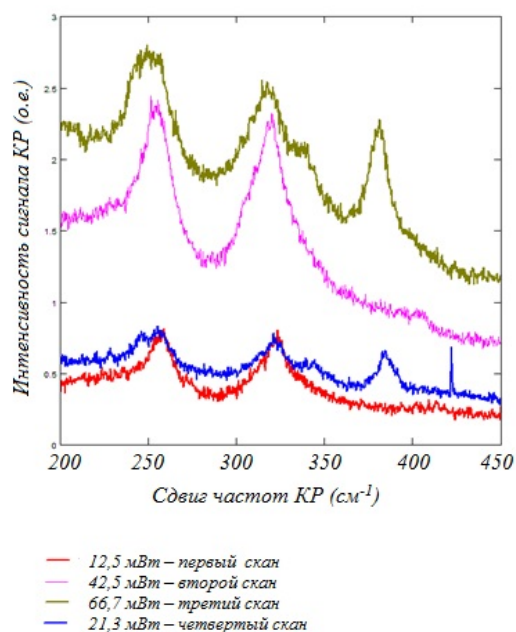


Рис. 1. КР спектры CuCrS_2 на разных уровнях мощности облучения.

спектров, регистрируемых в процессе модификации. По окончании модифицирующего воздействия снят последний спектр при мощности 12,5 мВт, который демонстрирует сохранение модифицированной структуры по окончании действия мощного излучения.

Исследования химического состава поверхности образца выполнены на электронном микроскопе Hitachi TM3000. В необлученной области состав хорошо соответствует соотношению атомов меди, хрома и серы 1:1:2, в то время как в облученной области это соотношение составило 1:1,4:2,6. При более высоких уровнях облучения получено более сильное изменение химического состава, при котором соотношение меди, хрома и серы приближается к 1:2:4. Данному соотношению соответствует химическое соединение CuCr_2S_4 , для которого известна кристаллическая структура шпинели. Данный материал имеет металлический тип проводимости и является ферромагнетиком при комнатной температуре.

Наблюдаемое явление можно объяснить тепловым механизмом с привлечением известного для дисульфида меди-хрома свойства ионной проводимости, обусловленного подвижностью ионов меди в имеющейся в кристаллической структуре этого материала так называемой щели Ван дер Ваальса. Заметная ионная проводимость наблюдается при повышенных температурах. Другим важным обстоятельством является наличие температурного градиента, обусловленного локальностью нагрева при действии сфокусированного лазерного излучения. Следует полагать, что в таких условиях ионы меди покидают облучаемую область высоких температур и распределяются в её окрестности по достаточно большой площади. Данный эффект может быть использован для создания пространственно-модулированных структур с заданными транспортными свойствами в области СВЧ.

Литература

- [1] G.M. Abramova, G. A. Petrakovskiy, A. N. Vtyurin, J. C. E. Rasch, A. S. Krylov, J. V. Gerasimova, D. A. Velikanov, V. M. Boehm and V. Sokolov *J. Raman Spectrosc.* **41** 1775 (2010)

Во втором эксперименте использовался образец CuCrS_2 , полученный методом газового транспорта. Его структуру можно считать близкой к монокристаллической с ориентацией оси C_3 перпендикулярно поверхности. На рис. 1 приведены 4 КР спектра, полученных в процессе воздействия лазерным излучением на один и тот же участок поверхности. Как видно, спектр зарегистрированный при мощности на выходе лазера 66.7 мВт имеет отчётливые признаки структурной модификации: появление интенсивной дополнительной моды в области 380 cm^{-1} и расщепление мод в области 250 и 315 cm^{-1} . Отметим, что структурная модификация, очевидно, связана с действием лазерного излучения, и, таким образом, данный спектр представляет собой результат усреднения по времени

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА АТОМНУЮ СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$

Н.В. Мельникова¹, О.Л. Хейфец¹, Е.А. Долгих¹, К.В. Курочка¹, Н.И. Кадырова²

¹Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, Екатеринбург

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

тел: (343) 261-7441, факс:(343)261-6885, эл. почта: nvm.melnikova@gmail.com

Проанализирована структура стеклообразных ионных проводников $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$ на основе данных рентгеновской спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии. Исследовано влияние постоянного и переменного электрического поля на электрические свойства материалов.

Введение

Ионные проводники на основе халькогенидов серебра перспективны в качестве материалов для резисторов с функциональной зависимостью электросопротивления от времени, в микроэлектронной аппаратуре с малыми значениями токов и напряжений, где требуются переключения в течение различных промежутков времени, для металлизированных ячеек памяти. Цель работы — исследовать влияние состава на структуру и электрические свойства синтезированных стеклообразных материалов $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$, $x = -0.1; 0; 0.1; \dots 0.9$, установить наличие ионного переноса, проанализировать релаксацию электропроводности.

Материалы и методы исследования

Синтез объемных стеклообразных материалов $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$ осуществляли закаткой кварцевых ампул с расплавом в ледяную воду. Синтезированные материалы при толщине менее 0,7 мм прозрачные на просвет, имеют красноватый оттенок, раковистый излом. По данным микроскопических исследований и энергодисперсионного анализа (сканирующий электронный микроскоп JEOL – JSM6390LA с анализатором JED–2300), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (система конфокальной рамановской и атомно-силовой микроскопии ALPHA300AR) стекла являются однородными при $x > 0.3$. При значениях x от 0 до 0.3 материалы так же, как и при $x > 0.3$, являются рентгеноаморфными, но при этом они представляют собой матрицу, обедненную серебром, в которую погружены шарообразные включения, обогащенные серебром. Для построения экспериментальной функции радиального распределения атомов (ФРПА) однородных стекол использовали информацию о рентгеновском рассеянии в большом диапазоне углов (*Shimadzu XRD 7000*, Cu-K_α , $8-140^\circ$ по 2Θ), для выявления ближнего и среднего порядка применяли метод, основанный на сравнении экспериментальной ФРПА с расчетной [4, 5]. Микротвердость стекол оценивали с помощью цифрового микротвердомера HVS-1000. Плотность измеряли с использованием гелиевого пикнометра Ассурус II 1340. Электрические свойства материалов исследовали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 0,1 Hz - 30 MHz с использованием универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A. Исследования на постоянном токе проводили в ячейке Solartron 12962 с помощью комплекса Solartron Analytical Modulab.

Результаты и их обсуждение

На рентгенограммах материалов наблюдали несколько гало в тех же областях углов, что и для стеклообразных материалов систем Cu-Ag-Ge-As-Se и

Ag–Ge–As–Se [1–4]. На рентгенографических картах, полученных с помощью энергодисперсионного анализа, распределение всех элементов равномерное, что свидетельствует об однородности стекол $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$ при $x > 0.3$. Спектры КРС и ФПРА исследуемых материалов аналогичны спектрам КРС и ФПРА стеклообразного GeAsS [5, 6] Если предположить, что основу сетки однородных стекол, также, как и в случае стеклообразных материалов системы Ag–Ge–As–Se [2], составляют слоистые упаковки хаотично чередующихся тетраэдрически координированных атомами халькогена и мышьяка атомов германия и серебра, и упаковка тетраэдров в стекле близка к структуре GeAsS, то высокая ионная проводимость, обнаруженная в исследуемых соединениях, объясняется следующим. Атомы в стеклообразных материалах в области до 1 нм упорядочены в структуре, наиболее близкой к структуре слоистого GeAsS, где в слоях из упаковок тетраэдров связи ковалентные, а межслоевые образуют S–S и As–As, и между слоями ионы Ag^+ могут участвовать в электропереносе. Это предположение подтверждается анализом структуры с помощью методов комбинационного рассеяния света. На спектрах КРС присутствуют максимумы интенсивности при 230 и 340 см^{-1} , что соответствует колебаниям связей Ge–S (тетраэдры с четырехкоординированным атомом германия в центре) и As–S (пирамидки AsS_3) соответственно [7].

Импедансные исследования и измерения на постоянном токе позволили установить, что доля ионной проводимости в исследованных материалах не менее 0.95. Значения электропроводности коррелируют со значениями плотности и микротвердости материалов. Функциональные зависимости силы тока от времени при постоянной разности потенциалов на ячейке для всех исследованных материалов хорошо аппроксимируются суммой двух убывающих экспонент с разными

постоянными времени $\sigma_i = a + b \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + c \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}$, т.е. в процесс установления тока вносят вклад как релаксация, связанная с особенностями атомной структуры (медленный процесс), так и релаксационные процессы, связанные с поляризацией в приэлектродных слоях образца (более быстрый процесс). Аппроксимация всего процесса одной экспонентой и анализ величины эффективного времени затухания позволили оценить величину вкладов каждой из составляющих: эффективное время затухания близко к времени более быстрого процесса, что свидетельствует о росте вклада более быстрого процесса по сравнению с медленным.

Выражаем благодарность УЦКП "Современные нанотехнологии" за проведение ЭДА и измерения спектров КРС. Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-02-00633-а и 13-02-96033 р_урал_a.

Литература

- [1] N. Melnikova, O. Kheifets, A. Babushkin et al. *EPJ, WoC* **15** 03004 (2011)
- [2] E.N. Zinchenko, K.B. Aleinikova, N.V. Melnikova. *AMS. St.-Petersburg.* 215 (2012)
- [3] N.V. Melnikova, K.B. Aleinikova, A.N. Babushkin. *AMS. St.-Petersburg.* 187 (2012)
- [4] O. L. Kheifets, E. F. Shakirov, N. V. Melnikova, et al. *Semiconductors.* **46** 943 (2012)
- [5] Ю.Г. Полтавцев. УФН. **120** 581 (1976)
- [6] K. Palanjyan, S. H. Messaddeq, Y. Messaddeq, et al. *Optical Materials Express* **3** 671 (2013)
- [7] D. Arsova, E. Skordevat, D. Nesheva et al. *Glass Phys. and Chem.* **26** 247 (2000)

ОСОБЕННОСТИ БАРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАК СРЕДСТВО ОЦЕНИВАНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ДАВЛЕНИЯ

Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин

Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, Екатеринбург
тел: (343) 261-7441, факс:(343)261-6885, эл. почта: nvm.melnikova@gmail.com

Показана возможность использования особенностей барических зависимостей вещественной и мнимой частей импеданса ячеек с аморфными и кристаллическими материалами на основе халькогенидов меди и серебра в качестве физической основы новых способов оценивания величины давления при проведении исследований конденсированных фаз в условиях высоких давлений.

Введение

Одной из особенностей халькогенидных материалов является их способность значительно изменять электрические параметры под действием приложенных давлений в широком интервале частот электрического поля [1-3]. Это обстоятельство позволяет использовать материалы в качестве рабочих тел датчиков давления. В ходе исследований свойств новых аморфных и кристаллических высокоомных халькогенидов (из систем Ag–Cu–Ge–As–Se, Ag–Ge–As–S и др.) методом импедансной спектроскопии при высоких давлениях выявлены специфические особенности поведения электрических характеристик, которые могут служить физической основой для создания новых способов оценивания величины давления.

Материалы и методы исследования

Объемные стеклообразные материалы получали закалкой из расплава. Для синтеза монокристаллических образцов использовали метод направленной кристаллизации. Аттестацию материалов проводили с помощью дифрактометров *Shimadzu XRD 7000, Stadi-P*, сканирующего электронного микроскопа (JEOL – JSM6390LA с анализатором JED – 2300), системы конфокальной рамановской и атомно-силовой микроскопии ALPHA300AR. Для построения экспериментальной функции радиального распределения атомов (ФРРА) стеклообразных материалов использовали информацию о рентгеновском рассеянии в большом диапазоне углов, для выявления ближнего и среднего порядка применяли метод, основанный на сравнении экспериментальной ФРРА с расчетной [4, 5]. Высокие давления до 50 GPa создавали в камере высокого давления (КВД) с наковальнями из искусственных алмазов типа «карбонадо», которые являются хорошими проводниками, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД [6]. Электрические свойства материалов во всем изученном интервале давлений исследовали методом импедансной спектроскопии при частотах 0,1 Hz–30 MHz с использованием универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что если с ростом давления, при фиксированной частоте электрического поля, экспоненциально растут диэлектрические потери $tg\delta(P) = t_0 + Be^{\frac{P}{P_0}}$ и вещественная часть проводимости $ReY(P) = y_0 + Ae^{\frac{P}{P_0}}$, то на барической зависимости вещественной части импеданса $ReZ(P)$ наблюдается максимум (появление его обосновано аналитически в [2]) при определенном дав-

лении P_{\max} , график мнимой части импеданса ($-\text{Im}Z(P)$) пересекается с графиком $\text{Re}Z(P)$ при $\text{tg}\delta = 1$ (рис. 1 а).

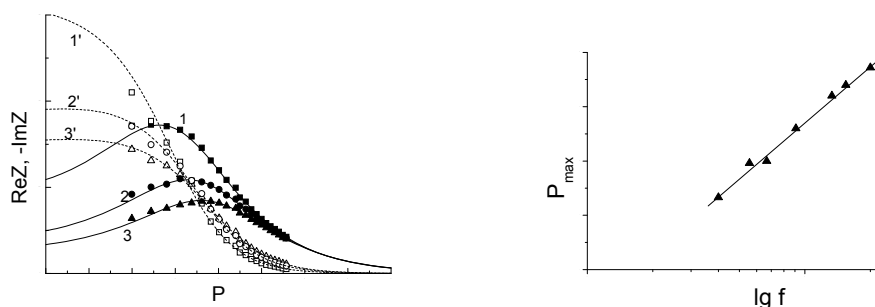


Рис.1. а — Общий вид графиков функций $\text{Re}Z(P)$ (эксперимент — черные точки, аппроксимация — сплошные линии) и $-\text{Im}Z(P)$ (эксперимент — светлые точки, аппроксимация — пунктирные линии) для ячейки с исследуемым халькогенидным материалом, при частотах электрического поля — f_1 (1), f_2 (2), f_3 (3), где $f_1 < f_2 < f_3$;

б — общий вид зависимости давления P_{\max} , при котором достигается максимум $\text{Re}Z(P)$, от частоты электрического поля f . Рассматриваются частоты f , при которых исключается влияние электродных процессов на измеряемые параметры.

Способ оценки величины давления на основе указанных особенностей может быть реализован устройством, где халькогенидный материал используется в качестве рабочего материала датчика давления. Устройство может состоять из моста переменного тока и датчика давления, который снабжен преобразователем. Преобразователь предоставит возможность сканирования величины сопротивления в окрестности определенного давления. Аналитическая аппроксимация зависимости $\text{Re}Z(P)$ и дифференцирование этой функции по давлению обеспечит более точное определение значения P_{\max} , при котором производная по давлению вещественной части импеданса обращается в ноль, и одновременно производная по давлению мнимой части импеданса принимает максимальное значение. Используя линейность зависимости $P_{\max}(f)$ (рис. 1 б), изменяя частоту f электрического поля в определенных пределах частот, можно обеспечить величину давления из определенного интервала.

Выводы

Предложен новый способ оценивания величины давления, основанный на особенностях поведения барических зависимостей вещественной и мнимой частей импеданса ячеек с аморфными и кристаллическими халькогенидами, которые характеризуются экспоненциальными барическими зависимостями электропроводности и тангенса угла потерь, принимающего внутри исследуемого интервала давлений единичное значение.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-02-00633-а.

Литература

- [1] G.K. Solanki, P.D Patel., M.K. Agarwal et al. *High Pressure Research* **21** 15 (2001)
- [2] N.V. Melnikova, A.N. Babushkin, O. L. Kheifets et al. *BRAS. Phys.* **77** 252 (2013)
- [3] З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк *ЖТФ* **83** 137 (2013)
- [4] К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко, Н.И. Лихач *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* **71** 27 (2005)
- [5] К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко, М.В. Лесовой *Кристаллография* **52** 354 (2007)
- [6] L.F. Vereshchagin et al. *High Temperatures - High Pressures* **6** 499 (1974)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, ЛЕГИРОВАННЫХ Bi и Ti

А.А. Шерченков¹, С.А. Козюхин², Д.Г. Громов¹, А.В. Бабич¹

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

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

тел: (916) 508-3423, эл. почта: drent@yandex.ru

В последнее время большой интерес вызывают устройства фазовой памяти на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников. Это объясняется рядом преимуществ таких устройств по сравнению с широко распространенной на сегодняшний день флэш-памятью.

Принцип работы электрической фазовой памяти основан на обратимых фазовых переходах между аморфным и кристаллическим состояниями, электрическое сопротивление которых отличается на несколько порядков. В этом случае кинетика кристаллизации определяет времена переключения и хранения информации в устройствах памяти. В связи с этим знание кинетических параметров фазового перехода позволяет прогнозировать поведение материалов при определенных температурных условиях, что важно с практической точки зрения, поскольку появляется возможность целенаправленно оптимизировать свойства материалов и характеристики приборов.

Перспективными материалами для фазовой памяти являются материалы тройной системы Ge-Sb-Te , прежде всего $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Однако для дальнейшего совершенствования технологии фазовой памяти необходимо иметь возможность варьировать свойства материала, что можно сделать, например, с помощью введения добавок в материал. Несмотря на то, что легирование халькогенидных стеклообразных полупроводников является сложной задачей, ранее нами было показано, что добавление таких примесей, как Bi , Ti , In способно существенно повлиять на термические свойства материала.

В связи с вышесказанным целью данной работы было исследование кинетики кристаллизации в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, легированных различным количеством (0; 0,5; 1; 3 масс. %) Bi и Ti с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Главной задачей исследования кинетики являлось нахождение кинетического триплета: модели реакции, эффективной энергии активации, предэкспоненциального фактора.

Для нахождения этих параметров по результатам неизотермических экспериментов имеется целый ряд методов, которые можно разделить на безмодельные (model-free) и модельные (model-fitting). Безмодельные методы не требуют знания модели, описывающей процесс, и позволяют находить зависимость энергии активации от степени преобразования (прореагировавшей доли). С другой стороны модельные методы позволяют найти модель реакции, предэкспоненциальный фактор и энергию активации, но дают только усредненные значения последних двух параметров по всем значениям степени преобразования.

Нами была разработана методика, которая позволила с высокой точностью найти модель реакции, и зависимости энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени преобразования. Суть данной методики заключается в использовании зависимости энергии активации от степени преобразования, найденной с помощью безмодельных методов, для расчета предэкспоненциального фактора модельными методами.

В случае сложных накладывающихся пиков нами предложено разделять их с помощью Гауссовых распределений.

Анализ ДСК результатов показал, что примеси влияют на термические свойства материала, в частности на температуру и величину пика кристаллизации. Введение висмута в большей мере влияет на температуру кристаллизации, наблюдается сильное ее увеличение для составов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+0,5$ и 3 масс. % Вi на 22,4 и 34,4°C по сравнению с нелегированным материалом.

Энергия активации на начальном этапе кристаллизации для большинства материалов составляет порядка 1,6–2,0 эВ. Для составов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+0,5$ масс. % Вi и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+0,5$ масс. % Тi энергия активации в начале кристаллизации отличается от остальных составов и составляет порядка 4,0 и 1,3 эВ соответственно. Для нелегированного материала и состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+0,5$ масс. % Тi наблюдается непрерывное уменьшение энергии активации с самого начала реакции.

Был проведен анализ научно-технической литературы, который позволил выделить 19 классических моделей, описывающих различные процессы, которые были опробованы для определения модели кристаллизации в исследуемых материалах. Установлено, что кристаллизацию во всех исследуемых материалах наилучшим образом описывают модели второго и третьего порядка реакции.

Для проверки найденных кинетических параметров было проведено моделирование экспериментальных зависимостей степени преобразования от температуры, которое показало хорошее совпадение.

Найденные кинетические параметры использовались для расчета времени кристаллизации, что позволило оценить возможные времена записи и хранения информации в устройствах фазовой памяти на основе изучаемых материалов. Кристаллизация исследуемых пленок сопровождается изменением проводимости на 3–4 порядка. Однако по мере изменения структуры проводимость изменяется постепенно в зависимости от содержания аморфной и кристаллической фаз. Допуская, что логические «0» и «1» в ячейке памяти различаются на порядок величины, можно рассчитать по данной формуле, что переход от «0» к «1» происходит при значении степени преобразования 0,3.

Для этого значения степени преобразования были оценены времена кристаллизации при разных температурах, по которым можно судить о возможных временах записи и хранения информации. Показано сильное отличие значений для состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+0,5$ масс. % Вi. Для него наблюдается значительное уменьшение времени кристаллизации при температурах выше 150°C и увеличение при комнатных температурах, что позволит обеспечить наилучшие показатели времени записи и хранения информации по сравнению с другими исследуемыми материалами.

Таким образом, в данной работе была исследована кинетика кристаллизации в тонких пленках материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, легированного различным содержанием Вi и Тi. Было показано, что введение таких легирующих примесей способно повлиять на термические процессы в материале и их кинетические параметры. Оценены возможные времена записи и хранения информации в ячейках фазовой памяти на основе исследованных материалов. Показано, что $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+0,5$ масс. % Вi обладает наилучшими характеристиками из изученных в данной работе материалов.

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВОВ

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$

Д.И. Исмаилов, Н.К. Керимова, А.Ч. Мамедова

Институт физики Национальной Академии Наук Азербайджана, AZ-1143, Баку, Азербайджан, пр.Г. Джавида 33

тел: (+994) 12 539 51 40, эл. почта: amamedova@inbox.ru

Впервые установлены условия образования фаз в тонкопленочном состоянии в системах $\text{Cu} - \text{In}(\text{Ga}) - \text{Se}$. Определены условия формирования твердых растворов на основе тройных соединений составов $\text{CuGa}_5(\text{In}_x)_5\text{Se}_8$. Тонкопленочные материалы систем $\text{Cu} - \text{In}(\text{Ga}) - \text{Se}$, пригодные для электронографических исследований, получали термическим напылением двойных соединений Cu_2Se и Ga_2Se_3 , In_2Se_3 в соотношении 1:5 одновременным и последовательным испарением. Следует указать, что более распространенными методами получения CIGS слоев, отличающиеся друг от друга в зависимости от способа доставки вещества в зону кристаллизации являются методы двухступенчатого отжига базовых слоев $\text{Cu} - \text{In} - \text{Ga}$ в селенсодержащей атмосфере и согласованного испарения. Однако, процесс получения CIGS пленок методом селенизации является сложной технологической задачей, обусловленное различными скоростями реакции формирования соединений систем $\text{Cu} - \text{In}(\text{Ga}) - \text{Se}$. В связи высокой стоимости второго метода он также мало пригоден.

Показано, что аморфные пленки, формирующиеся в очень узкой области плоскости конденсации непосредственно под источниками испарения In_2Se_3 и Ga_2Se_3 с $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 19,4; 32,4; 54,0; 65,0 \text{ нм}^{-1}$ и $20,30; 34,10; 54,30 \text{ нм}^{-1}$ кристаллизуются в гексагональной и кубической решетках с периодами $a = 1,60; c = 1,924 \text{ нм}$ α – модификации In_2Se_3 и Ga_2Se_3 со структурой цинковой обманки соответственно.

Периоды кристаллических решеток твердых растворов, на основе $\text{CuGa}_5(\text{In}_x)_5\text{Se}_8$, характерной особенностью, которых является сложное молекулярное строение структуры данных соединений образующиеся путем прямого обмена – замещения атомов местами представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные характеристики тройных соединений $\text{Cu}_2\text{In}_5(\text{Ga}_x)\text{Se}_8$ и твердых растворов на их основе

При одновременном, а также послойном осаждении Cu_2Se , Ga_2Se_3 и In_2Se_3 независимо от порядка напыления выделяющиеся соединения образуются в аморфном состоянии. Аморфные слои тройных соединений составов $\text{CuGa}_5(\text{In}_x)_5\text{Se}_8$ и твердые и растворы образующиеся на их основе стабильны при комнатной температуре и кристаллизуются в интервале температур 383–393 К. CuIn_5Se_8 при температуре 423 К претерпевает полиморфное превращение.

№	Твердые растворы различных составов	a, nm	c, nm
1.	CuIn_5Se_8	0,572	1,162
2.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,1}\text{In}_{0,9})_5\text{Se}_8$	0,569	1,151
3.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,8})_5\text{Se}_8$	0,567	1,141
4.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,3}\text{In}_{0,7})_5\text{Se}_8$	0,564	1,139
5.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,4}\text{In}_{0,6})_5\text{Se}_8$	0,562	1,134
6.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5})_5\text{Se}_8$	0,559	1,125
7.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,4})_5\text{Se}_8$	0,557	1,121
8.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3})_5\text{Se}_8$	0,554	1,110
9.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2})_5\text{Se}_8$	0,552	1,101
10.	$\text{Cu}(\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,1})_5\text{Se}_8$	0,551	1,097
11.	CuGa_5Se_8	0,5483	1,094

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК YbAs_4S_7 С РАЗЛИЧНОЙ СУБСТРУКТУРОЙ

Э.Ш.Гаджиев

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана Az – 1143,
пр. Г. Джавида, 33 г. Баку, Азербайджан
тел: (994) 12 539 51 40, эл. почта: elmanhaji@mail.ru

Стеклообразные полупроводники систем $\text{Ln-As-S}(\text{Ln-Sm, Yb})$ характеризуются высокими значениями коэффициента акустооптического качества и прозрачны в ИК-области спектра при $\lambda=0,6-1,2\text{ мкм}$. Эти материалы рекомендованы для использования в системах оптической обработки информации. Знание закономерностей и механизмов фазовых, ориентационных, структурных и субструктурных превращений необходимо для управления процессом роста пленок в различных сочетаниях пар подложка-пленка, для получения пленок с наперед заданными структурными и субструктурными характеристиками для разработки способов и определения условий получения монокристаллических пленок различных материалов.

В данной работе рассматривается образование фаз YbAs_4S_7 с различной субструктурой. Пленки соединений состава YbAs_4S_7 осажденные на подложки из NaCl , KCl , NaBr , LiF , KJ находящиеся при комнатной температуре имели аморфную структуру. Аморфные фазы YbAs_4S_7 , электронограммы, от которых содержали диффузные кольца со значениями $S=4\pi\sin\theta/\lambda=25,33; 41,70; 62,50; 84,20; 95,6 \text{ нм}^{-1}$, на монокристаллических подложках образуются вплоть до $T_{\text{п}}=473 \text{ К}$. Последующая кристаллизация пленок, сформированных в аморфном состоянии, приводит к образованию поликристаллических пленок с периодами ЭЯ кристаллических решеток ромбических сингонии с периодами элементарных ячеек $a=1,192; b=1,445; c=0,403 \text{ нм}$. При осаждении YbAs_4S_7 с $T_{\text{п}}=473 \text{ К}$ образуются поликристаллические пленки. Иная картина наблюдается на электронограммах снятых от образцов полученных на подложках NaCl , KCl подогретых выше 473 К . На электронограммах помимо основных рефлексов, характерных для известных решеток YbAs_4S_7 , появляются и новые сателлитовые дифракционные отражения. В области температур подложек LiF от 573 до 613 К формируется смесь поликристаллических образцов с мозаичным монокристаллом. С повышением температуры интенсивности линий дифракционного поля, соответствующих поликристаллом уменьшаются, а точечных рефлексов, свидетельствующих об образовании монокристаллических блоков, возрастают. На электронограммах от этих смесь также проявляются слабые сателлитовые рефлекссы.

Дальнейшее повышение температур подложек до 633 К приводит к образованию мозаичного монокристалла YbAs_4S_7 . Индексирование всех рефлексов электронограммы от YbAs_4S_7 , включая дополнительные слабые, удается при параметрах, $a=2,382; b=2,891 \text{ нм}$. Период "с" оказался равным $0,806 \text{ нм}$. Обращают на себя внимание простые соотношения между периодами решеток: $a\approx 2a_0; b\approx 2b_0; c=2c_0$.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА

$\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Er}$

Г.П. Яблонский¹, М.С. Леоненя¹, Б.Г. Тагиев², О.Б. Тагиев^{1,3}, Т.Г. Нагиев², С.Г. Асадуллаева²

¹Институт физики имени Б.И.Степанова НАН Беларуси, Пр. Независимости, 68, 220072, г.Минск, Республика Беларусь

²Институт Физики НАН Азербайджана, Баку AZ1143, пр. Г. Джавида 33.

³Филиал МГУ им. М.В.Ломоносова в г. Баку, Баку, Бинагадинский р., пос. Ходжасан, ул. Университетская 1

эл. почта: tural@nagiyev.net

В последнее время ведутся исследования свойств смешанных соединений $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{--M}'\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{M}'=\text{Ba}$ —щелочноземельные элементы), активированных РЗЭ

В данной работе для синтеза соединений $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{--M}'\text{Ga}_2\text{S}_4$ были взяты бинарные компоненты $\text{Ca}(\text{Ba})\text{S}$ и Ga_2S_3 .

Бинарные соединения BaS , CaS , Ga_2S_3 помещались в кварцевую ампулу, которая затем откачивалась до $10^{-4}\div 10^{-5}$ мм.рт.ст и запаивалась. Активация редкоземельными ионами Eu^{2+} , Er^{3+} осуществлялось добавлением в шихту синтезируемых твердых растворов соединения EuF_3 и ErF_3 . Синтез был выполнен в эвакуированной кварцевой ампуле при 1000°C в течение одного часа. Затем температура постепенно снижалась до 800°C и прореагировавшие продукты подвергались отжигу в течение 10 часов, после окончания которого печь выключалась и охлаждалась вместе с ампулой.

Представлены спектр возбуждения при комнатной температуре кристалла $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Er}$ и излучения интервале температура $10\div 300\text{K}$. В спектре ФЛ $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Er}$ в исследуемом интервале температур наблюдается максимум 530 нм (2,34 эВ), который обусловлен переходом $4f^65d\rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ ионов Eu^{2+} . Введение иона эрбия в $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ приводит к появлению слабых пиков в спектрах ФЛ линий в области $650\div 675$ нм, которые соответствуют переходы $4F_{9/2}\rightarrow 4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} .

Результаты исследований кинетики ФЛ при возбуждении образцов импульсным излучением наносекундной длительности при комнатной температуре. Увеличение концентрации Ca от 0.1 до 0.5% в полупроводниковой матрице $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ приводит к росту времени возбужденного состояния τ_e от 232 до 291 нс.

С ростом температуры интенсивность полосы излучения с максимумом 530нм уменьшается, а полуширина увеличивается. Температурная зависимость максимумов в спектрах ФЛ $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Er}$ анализирована на основе формулы Мотта.

Представлены зависимость $\lg(I_0/I-1)$ от $10^3/T$ является линейной для $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Er}$. Эта зависимость имеет два линейного участка, которым соответствует энергии активации 0.10 и 0.16эВ ловушек, участвующих в процессе люминесценции. Экстраполяцией этих участков к $10^3/T\rightarrow 0$ оценили значение произведения $\tau_e A_1$ и $\tau_e A_2$ которые оказались равными $\sim 0,36$ и $-0,5$. Используя значения $\tau_e = 291\text{нс}$ можно оценить величины A_1 и A_2 для двух участков которые для исследуемого кристалла оказались равной $A_1 = 10^7 \text{c}^{-1}$ и $A_2 = 10^6 \text{c}^{-1}$.

Анализ экспериментальных данных о температурной зависимости полуширины $\Gamma(T)$ спектра ФЛ $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Er}$ показывает, что в интервале $15\div 100 \text{K}$

произведение интенсивности максимумов на полуширину ($I_{\max} \cdot \Gamma(T)$) почти не зависит от температуры. Увеличение полуширины спектра ФЛ $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu},\text{Er}$ при повышении температуры объясняется моделью, связывающей формирование спектра люминесценции с процессом фононного взаимодействия с матрицей.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-BGM-2-BRFTF-1-2012/2013-07/02/1.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{2+}

М. С. Леоненя¹, Г. П. Яблонский¹, Т. Г. Нагиев², О. Б. Тагиев²

¹Институт физики НАН Беларуси, Минск

²Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку

тел: +375 17 284 14 19, факс: +375 17 284 08 79, эл. почта: max.leonenya@gmail.com

Разработка устройств визуализации и освещения, конкурентоспособных с традиционными системами, требует получения высокоэффективных люминофоров. Перспективными люминофорами являются халькогенидные полупроводники BaGa_2S_4 и CaGa_2S_4 , активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Такие соединения отличаются от бинарных (GaS , Ga_2S_3) стойкостью к гидролизу и хорошей внедряемостью ионов РЗЭ в кристаллическую решетку. Будучи активированным ионами Eu^{2+} , соединения BaGa_2S_4 и CaGa_2S_4 становятся эффективными люминофорами в сине-зеленой (около 500 нм) и желтой (около 555 нм) областях спектра, соответственно [1, 2]. Они обладают температурной стабильностью излучательных свойств (спектра и интенсивности фотолюминесценции (ФЛ)), демонстрируют высокую устойчивость положения и формы спектра и линейность интенсивности ФЛ в широком интервале уровней импульсного оптического возбуждения вплоть до 10^4 Вт/см² [3]. Наличие в спектрах возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ интенсивной полосы в фиолетово-синей спектральной области делает их перспективными для эффективного возбуждения излучением коммерческих InGaN светодиодов. Спектральное положение излучения $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ позволяет использовать его для сглаживания провала в спектре излучения белых светодиодов между полосами излучения чипа и люминофора и повышения индекса цветопередачи [3]. С целью изменения длины волны свечения в пределах сине-зеленой–зеленой области спектра были синтезированы новые люминесцентные среды $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, в которых часть ионов бария в процессе роста была замещена ионами кальция.

Синтез халькогенидных полупроводников $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ с заданными значениями параметра x в пределах 0,1–0,5 осуществлялся твердофазной реакцией из взятых в стехиометрических соотношениях бинарных соединений BaS , CaS , Ga_2S_3 в откачанных до уровня 10^{-4} мм рт. ст. кварцевых ампулах. Активация ионами Eu^{2+} до уровня в 5 ат.% проводилась путём внесения в шихту перед синтезом рассчитанных порций фторида европия. Синтез осуществлялся при 1000°C в одно-температурной печи в течение одного часа с последующим 4-х часовым отжигом при 800°C .

Полученные люминофоры $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ обладают эффективной ФЛ в сине-зеленой–зеленой области спектра (рис. 1, кривые 1–5) при комнатной температуре. Излучательная рекомбинация в этих люминофорах обусловлена электронными переходами $4f^65d \rightarrow 4f^7$ в ионах европия. Спектры ВФЛ твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, измеренные при возбуждении монохроматизированным излучением ксеноновой лампы, охватывают интервал от ближнего ультрафиолета до синей области спектра (рис. 1, кривые 1'–5'). С ростом содержания ионов Ca в халькогенидных полупроводниках $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ положение максимума спектров ВФЛ неизменно и приходится на длину волны $\lambda_{\text{возб}} = 367$ нм, которая попадает в спектральную полосу излучения коммерческих GaN светодиодов. При значениях $x = 0,4; 0,5$ наблюдается увеличение эффективности возбуждения ФЛ твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ излучением фиолетово-синей области спектра

(400 – 450 нм). Падение сигнала ФЛ (относительно максимума при $\lambda_{\text{возб}} = 367$ нм) при возбуждении на 405 нм (InGaN светодиоды и лазерные диоды) составляет не более 24% (рис. 1, кривые 1'–5').

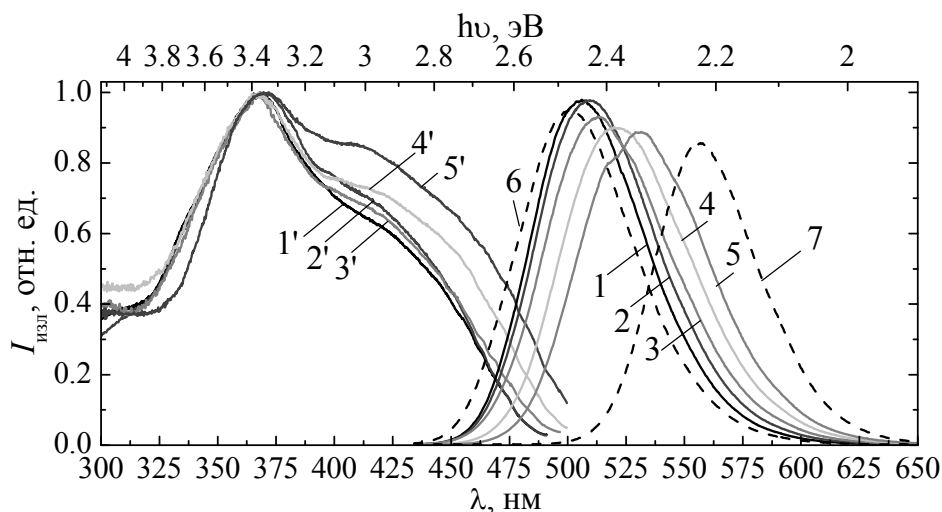


Рис. Спектры ФЛ (кривые 1 – 5) и ВФЛ (кривые 1' – 5') образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ при значениях $x = 0.1$ (1, 1'), 0.2 (2, 2'), 0.3 (3, 3'), 0.4 (4, 4'), 0.5 (5, 5') и спектры ФЛ образцов $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (6) и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (7). Длина волны возбуждения: 367 нм; длины волн регистрации: 1' — 506 нм, 2' — 509 нм, 3' — 514 нм, 4' — 521 нм и 5' — 531 нм.

Синтезированные образцы $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ со значениями параметра x в пределах $0.1 - 0.5$ при комнатной температуре и возбуждении непрерывным излучением GaN светодиода в окрестности длины волны 367 нм показали высокие значения интегральных интенсивностей ФЛ на уровне люминофоров $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ с таким же процентным содержанием ионов Eu^{2+} (рис. 1, кривые 1–7). Для $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ получены положения пика фотолюминесценции $\lambda_{\text{ФЛ}} = 506, 509, 514, 521$ и 531 нм и значения ширины спектра на полувысоте $\Delta\lambda_{\text{ФЛ}} = 57, 60, 63, 64$ и 65 нм, соответственно (рис. 1, кривые 1–5). Таким образом, увеличение доли Ca в твердых растворах $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ приводит к смещению спектра ФЛ в зеленую область и его незначительному уширению, при этом падение интегральной интенсивности составляет всего 5%.

Наличие в спектрах ВФЛ образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ интенсивной полосы, охватывающей диапазон длин волн 360–405 нм, а также изменение положения максимума спектра ФЛ в интервале длин волн 504–531 нм за счет вариации состава матрицы люминофора без значительных потерь в интегральной интенсивности излучения позволяют утверждать, что данные халькогенидные полупроводники перспективны для эффективного возбуждения в них люминесценции в синезеленом – зеленом диапазоне излучением коммерческих GaN и InGaN светодиодов и лазерных диодов и создания устройств на их основе.

Литература

- [1] H. S. Yoo, W. B. Im, S. Vaidyanathan, B. J. Park, D. Y. Jeon. *J. Electrochem. Soc.* **155** p. 66–70 (2008)
- [2] M. Nazarov, D. Y. Noh, H. Kim *Materials Chemistry and Physics* **107** p. 456–464 (2008)
- [3] V. Z. Zubialevich, E. V. Lutsenko, A. V. Danilchik, E. V. Muravitskaya, G. P. Yablonskii, A. M. Pashaev, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev and S. A. Abushov *Journal of Applied Spectroscopy* **78** p. 234–239 (2011)

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$

О.Б. Тагиев^{1,2}, С.А. Абушов¹, Е.Г. Асадов¹.

¹Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку AZ1143, пр. Г. Джавида 33

²Филиал МГУ им. М.В.Ломоносова в г. Баку,
e-mail: oktay58@mail.ru, elsenesedov@gmail.com

В настоящее время люминофоры II-(III_xIII_{1-x})VI₄:PЗИ привлекают внимание исследователей, так как они обладают качествами, востребованными для сравнительно новых технологий плоских экранов, экранов неорганических электролюминесцентных устройств, в том числе цветных телевизоров и источников света.

В этом аспекте перспективными являются щелочно-земельные халькогенидные полупроводники типа II(III_xIII_{1-x})₂VI₄:PЗИ (II-Ca, Sr, Ba; III-Ga, Al; VI-S, Se), активированные редкоземельными элементами.

В данной работе проведено исследование по рентгенофазовому анализу и излучательным свойствам соединений $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$.

Соединение $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ синтезировалось из компонент CaS, Al₂S₃ и Ga₂S₃ взятых в стехиометрических соотношениях. Синтез был выполнен в вакуированной кварцевой ампуле при 1100°C в течение одного часа и проводилась отжиг при 800°C в течение 4 часов.

Для проведения фазового анализа образцы, синтезированные нами, подвергались рентген дифрактометрическим исследованиям. Анализ рентгеновской дифракции соединений $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ показал, что они имеют орторомбическую структуру с одновременным наличием двойникования и сверхструктуры с пространственной группой $D_{2h}^{24} - Fddd$. Ионы кальция находятся в двух разных кристаллических положениях. ($\text{Eu}^{2+} - r = 1,25 \text{ \AA}$, $\text{Ca}^{2+} - r = 1,12 \text{ \AA}$). Поскольку редкоземельные активаторы замещают именно эти катионы, они тоже должны находиться в двух разных положениях в указанной матрице.

В работе представлены спектры возбуждения ФЛ и излучения кристаллов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. Спектр возбуждения ФЛ $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ представляет собой широкую полосу, которая перекрывается в широком интервале 480÷550нм длин волн со спектром излучения. Спектр излучения представляет собой полосу с максимумом при 2,25 эВ и полушириной 0,22 эВ при 300 К. Из спектров ФЛ и возбуждения ФЛ определены стоксов сдвиг ($\Delta S = 0,32 \text{ эВ}$). При этом переход осуществляется от более низкого возбужденного уровня $4f^6 5d$ к основному $4f^7 (^8S_{7/2})$ уровню. С увеличением концентрации ионов Eu^{2+} (От 5% до 7%) интенсивности ФЛ растет почти в три раза.

Из анализа спектров ФЛ следует, что при увеличении значения с увеличением концентрации алюминия в матрице происходит смещение пика в коротковолновую сторону. Смещение положения спектра в коротковолновую область с увеличением x может быть объяснено уменьшением параметров решетки.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-BGM-2-BRFTF-1-2012/2013-07/02/1

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ZnSe/Al₂O₃

А.А. Дедюхин, П.Н. Крылов

Удмуртский государственный университет, Ижевск

тел: (3412) 916-133, эл. почта: fit@udsu.ru

В последнее время уделяется большое внимание мультислойным наноразмерным структурам полупроводник-диэлектрик. Из-за различных показателей преломления у полупроводника и диэлектрика такие мультислойные структуры обладают нелинейными оптическими свойствами. Перспективным является метод импульсного лазерного напыления (ИЛН). Метод ИЛН обеспечивает сохранение исходного состава мишени при напылении многокомпонентных веществ. Наличие большой доли возбужденных атомов и ионов, а также высокая скорость зарождения зародышей позволяют напылять сплошные пленки толщиной менее 100 нм.

Наноразмерные структуры ZnSe/Al₂O₃ получали «Step-by-step» методом, включающим в себя периодическую смену мишени в едином технологическом цикле, в прогреваемой сверхвысоковакуумной установке лазерного напыления [1]. Образцы представляют собой структуру из 18 чередующихся слоев оксида алюминия и 18 слоев селенида цинка. Режим напыления имеет следующие характеристики: длина волны лазера – 248 нм, рабочее давление – $2 \cdot 10^{-7}$ Па, частота следования импульсов – 15 Гц, длительность импульса – 20 нс, температура подложек и мишени – 20⁰С. Между подложкой и структурой напылен буферный слой оксида алюминия толщиной 500 Å. В качестве подложек использовались кварц и кремний-60ЭКЭФ.4,5(100)-400. В работе рассмотрены две партии образцов, отличающихся толщиной прослойки селенида цинка. Так, в одной из них толщина слоев ZnSe составляла 20 Å, а во второй — 40 Å. Образцы были отожжены в вакуумной камере при давлении $p = 10^{-2}$ Па в течение одного часа при температурах 600, 700, 800, 900, 1000⁰С.

Для исследований скоростей роста, структуры и свойств пленок использовали интерференционный микроскоп МИИ-4, спектрофотометр СФ-26, просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125, дифрактометр ДРОН-3, атомно-силовой микроскоп Solver P47-PRO, Centaur.

Повышение температуры отжига в диапазоне от 600 до 900⁰С сдвигает край поглощения в сторону более длинных волн, кроме того, уменьшается прозрачность структур (рис. 1). Вероятно, это связано с влиянием температуры отжига на кристаллизацию селенида цинка и образованием новой кристаллической модификации. Структуры ZnSe/Al₂O₃ из разных партий, но отожженных при одинаковых температурах не имеют отличий в характере поведения зависимости спектра пропускания и ярко выраженных экстремумов.

Рост кристаллов селенида цинка с образованием кристаллической модификации гексагонального типа подтверждается рентгеноструктурным анализом. На дифрактограммах, полученных от образцов из партии с большей толщиной прослойки ZnSe, соответствующие пики имеют более высокую интенсивность.

Внутренние изменения структуры наблюдаются и при исследовании их на пропускание в среднем инфракрасном диапазоне. Так с увеличением температуры отжига появляется возрастающий провал в спектре пропускания на частоте 690 см⁻¹ в обеих партиях.

Методом просвечивающей электронной микроскопии отдельно рассмотрены пленки селенида цинка, оксида алюминия и самой структуры. Получены следующие результаты: пленки селенида цинка поликристаллические, сплошные и

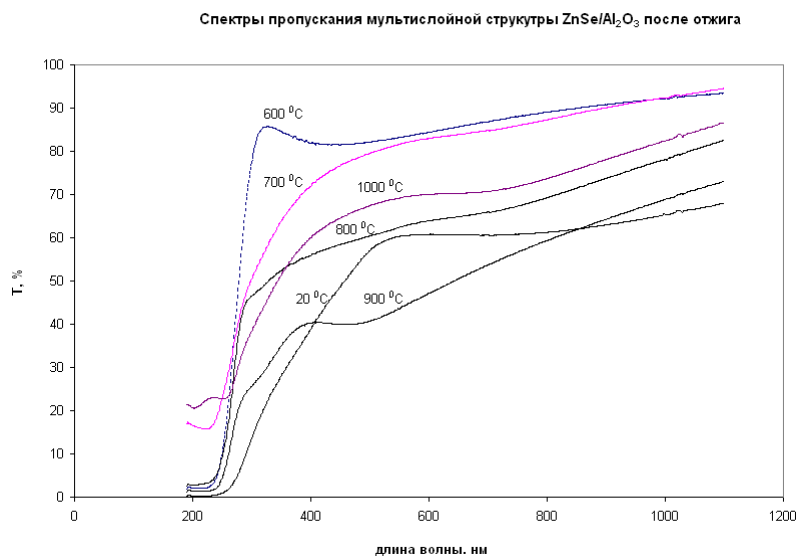


Рис.1. Спектры пропускания мультислойной структуры ZnSe/Al₂O₃ (толщина прослойки селенида цинка 40 Å) после отжига при температурах 600, 700, 800, 900, 1000⁰С и комнатной температуре.

имеют неоднородности, эффективный диаметр которых порядка 50 Å; пленки Al₂O₃ сплошные без включений (рис. 2). Рассчитанные межплоскостные расстояния по электронограммам совпадают со справочными данными. Расшифровкой электронограмм мультислойной структуры показано, что в таких образцах присутствует отдельно и ZnSe, и Al₂O₃.

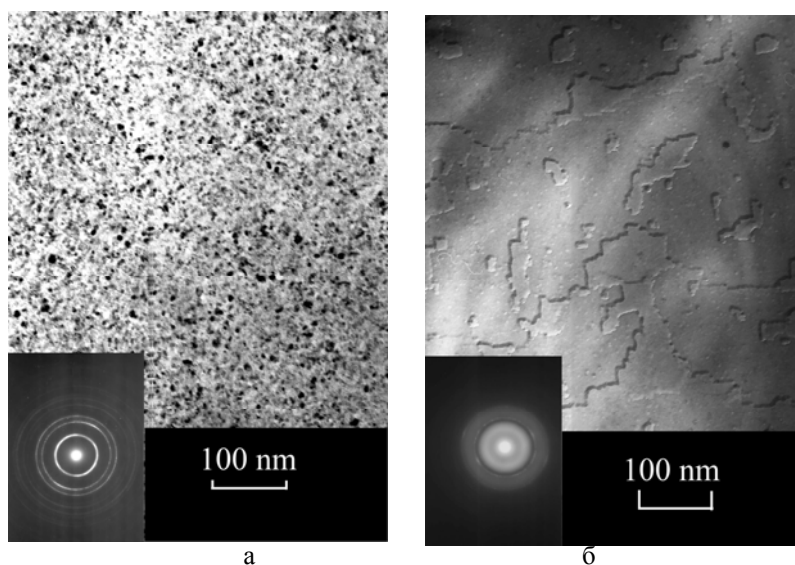


Рис. 2. Изображение ПЭМ пленок ZnSe(а) и Al₂O₃(б)

Литература

[1] А. А. Дедюхин, П. Н. Крылов, И. В. Федотова. Сверхвысоковакуумная установка для формирования наноразмерных пленочных структур методом импульсного лазерного напыления. *Вакуумная техника и технология* 2010, т.20, №1, с. 9–12

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В EuGa_2S_4

О.Б. Тагиев^{1,2}, Ф.А. Казымова¹, Т.Ш. Ибрагимова¹

¹Институт Физики НАН Азербайджана, Баку AZ1143, Азербайджан

²Филиал МГУ им. М.В.Ломоносова в г.Баку

эл. почта: *oktay@physics.ab.az*

Явление электролюминесценции широкозонных полупроводников, в котором энергия электрического поля преобразуется в свет, используется в различных приборах полупроводниковой оптоэлектроники.

В настоящей работе представлены результаты исследований электролюминесценция в кристаллах EuGa_2S_4 .

Значение возбуждающего напряжения, приложенного к «электролюминесцентный конденсатор», зависит от толщины люминесцентного слоя, типа люминофора и необходимой яркости. В нашем случае получался слой люминофора толщиной 50-70мкм. Для получения необходимой яркости к панели прикладывалось напряжение 400-500В, чтобы получить напряженность электрического поля в слое порядка $3 \cdot 10^4$ В/см.

Экспериментальные точки дают прямую линию в координатах $\ln I \sim 1/\sqrt{U}$, т.е. интенсивность излучения экспоненциально растет с напряжением. Линейная зависимость $\ln I \sim 1/\sqrt{U}$ дает основание считать, что механизм ЭЛ в наших материалах обусловлен ударной ионизацией примесных центров носителями заряда, ускоренными электрическим полем. ЭЛ наблюдалась при электрических полях порядка $4 \cdot 10^4 \div 1,1 \cdot 10^5$ В/см.

Для подтверждения механизма ударной ионизации ЭЛ нами проанализирован механизм прохождения тока в зависимости от напряжения. Поэтому экспериментальные значения тока и напряжения построены в различных координатах. Так как в рассматриваемых структурах между электродом и активным материалом не использованы специальные диэлектрические прослойки, считаем, что прохождение тока обусловлено механизмом термополевой эмиссии. На поверхности материала имеются потенциальные барьеры, способствующие созданию сильного электрического поля, которое может ускорить носители заряда до оптических переходов. Выполнение вышеуказанных закономерностей дает нам возможность заключить, что механизм возбуждения ЭЛ обусловлен неупругими столкновениями горячих электронов с Eu^{2+} , образующих решетку EuGa_2S_4 . Согласно теории ударной ионизации интенсивность излучения определяется не только полевой зависимостью числа свободных носителей, но и полевой зависимостью вероятности ударной ионизации α . Показано, что α пропорциональна $\exp(-nb/E^n)$, где n изменяется от 1 до 2 и b – постоянная величина. Для такого механизма ЭЛ величина $\lg(J/I)$ изменяется линейным образом в зависимости от U^{-n} .

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развитая науки при Президента Азербайджанской Республики –Грант №EIF-BGM-2- BRFTF- 1-2012/2013-07/02/1120

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СТЕКЛООБРАЗНОМ GeSe₂ ПРИ ЕГО ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ НИЖЕ И ВЫШЕ T_g

Е.В. Александрович¹, В.С. Минаев², С.П. Тимошенко²

¹Институт механики УрО РАН, Ижевск, 426067, Россия

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, 124498, Россия

эл. почта: evalex@udman.ru

В данной работе методами Рамановского рассеяния и рентгеновской дифракции в температурном диапазоне 300–800 К изучено влияние температуры отжига ниже и выше T_g (635 ± 2 К) на структурные и фазовые изменения в порошках стекла GeSe₂.

Опытные образцы в виде мелкодисперсного порошка стекла GeSe₂ (частицы с $\langle d \rangle \sim 150$ мкм), компактированного на кварцевом стекле, вносили в разогретую до определённой температуры (593–753) ± 1К диффузионную трубчатую печь IR-07 (Bruker). Каждый образец был подвергнут изотермическому отжигу в атмосфере азота в течение 20 мин при различной температуре, после чего вынесен из печи и охлажден до комнатной температуры.

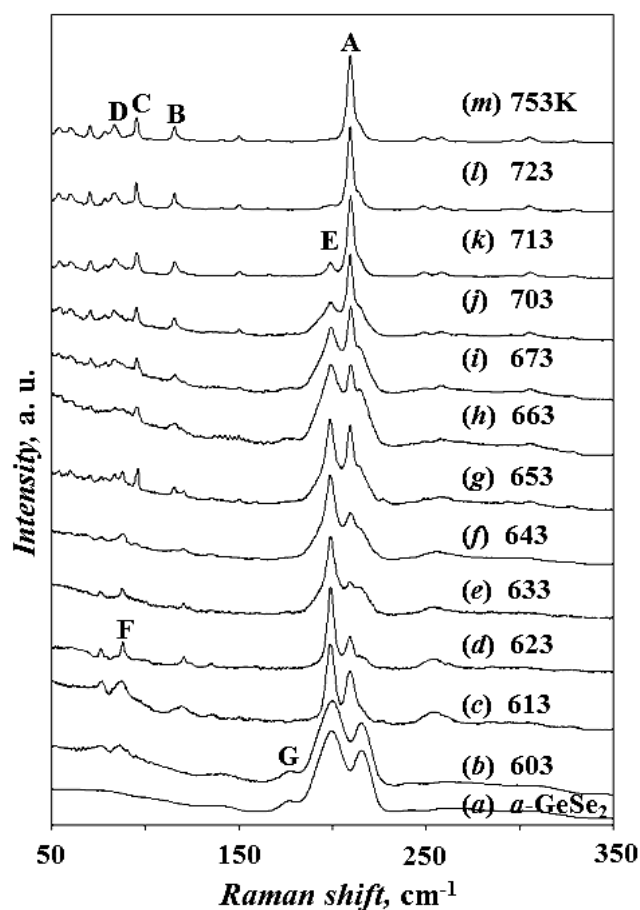
Все отожжённые образцы прошли исследования на спектрометре Horiba LabRam HR800 при возбуждении излучением He-Ne лазера с $\lambda = 632,8$ нм и мощностью излучения ~ 20 мВт. Плотность потока энергии составляла не более ~ 0,06 кВт·ч/см². Все полученные Раман-спектры были расшифрованы с помощью программы PeakFit путём разложения их на гауссовские компоненты.

Фазовый состав отожжённых порошкообразных образцов был определён по данным рентгенофазового анализа на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) (излучение – CuK_α, длина волны $\lambda = 0,1548$ нм).

В результате проведённых исследований на спектрах Рамана в спектральном диапазоне 150–350 см⁻¹ замечены наиболее интенсивные колебательные моды: 178 (A_G — пик G), 199–200 (A₁ — пик E), 216 (211) (A₁^C — пик A) см⁻¹ (рис.). Мода A_G характеризует слабую связь Ge–Ge, а мода A₁ — колебания тетраэдров GeSe_{4/2} в низкотемпературной (НТ) фазе GeSe₂ с обобщёнными вершинами (3D-форму) [1]. A₁^C-мода представляет собой 2 моды: сильную моду 211 см⁻¹, относящуюся к колебаниям цепочек тетраэдров GeSe_{4/2}, связанных общими вершинами, и слабую моду 216 см⁻¹, относящуюся к колебаниям мостиковых битетраэдров Ge₂Se_{8/2}, как в высокотемпературной (ВТ) фазе GeSe₂ (2D-форме) [2–3]. Данные, представленные на рисунке, свидетельствуют о наличии в стеклообразном GeSe₂ фрагментов полиморфных модификаций (ПМ), не имеющих дальнего порядка, (полиморфоидов) двух кристаллических форм GeSe₂ — НТ и ВТ (моды A₁ и A₁^C).

При T_{отж.} → T_g (635 ± 2К) полиморфоиды 3D-формы (мода A₁) начинают доминировать над полиморфоидами 2D-формы (мода A₁^C) в большей степени, чем в неотожжённом образце. Показано, что при этом соотношение интегральных интенсивностей мод I(A₁) / I(A₁^C), нормализованное на подобное соотношение при T = 293К, становится больше 1. На Рамановских спектрах появляется линия F, приписываемая НТ фазе (3D-форме) (рис. 1, с–е). Установлено, что концентрация полиморфоидов НТПМ резко увеличивается за счёт распада неустойчивых при этих температурах полиморфоидов ВТПМ и превращения ВТПМ → НТПМ.

Замечено, что на дифрактограммах данных порошкообразных образцов в угловом диапазоне 2θ = 5–100° на фоне аморфного галло появляются линии отражения близкие к линиям отражения от кристаллической фазы орторомбиче-



ского НТ
 α -GeSe₂ (Pmnm, $a = 6.953 \text{ \AA}$,
 $b = 12.22 \text{ \AA}$, $c = 23.04 \text{ \AA}$ [PDF 00-016-0080]).

Рис. 1. Рамановские спектры порошков стёкол GeSe₂, отожжённых при различных температурах ниже (b–e) и выше (f–m) $T_g = 635 \pm 2 \text{ K}$ в течение 20 мин, (a) — спектр Рамана неотожжённого порошка стекла GeSe₂. Температуры отжига показаны на рисунке. Спектры получены в частотном диапазоне $50\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре и нормализованы на максимальный пик.

Линии А, В, С, D относятся к ВТ фазе со слоистой структурой (2D-форме), а линии Е и F — к НТ фазе GeSe₂ (3D-форме) [1].

Установлено, что при отжиге образцов выше T_g имеет место обратная трансформация полиморфоидов НТПМ \rightarrow ВТПМ, приводящая к доминированию в стеклообразном GeSe₂ полиморфоидов ВТПМ β -GeSe₂ (2D-формы) (рис., g–m), и их кристаллизация. На Рамановских спектрах появляются линии В, С, D, приписываемые [2] к ВТ β -GeSe₂. Обнаружено, что температурная зависимость нормализованного соотношения интегральных интенсивностей $I(A_1) / I(A_1^C)$ (концентрационное соотношение полиморфоидов НТПМ / ВТПМ) в стекле является немонотонной. При $T_{\text{отж.}} > T_g$ нормализованное отношение $I(A_1) / I(A_1^C) < 1$. На дифракционных картинах отожжённых образцов GeSe₂ появляются отражения от моноклинного ВТ β -GeSe₂ (P21/c, $a = 7.016 \text{ \AA}$, $b = 16,796 \text{ \AA}$, $c = 11,831 \text{ \AA}$, $\beta = 90,65^\circ$ [PDF 01-071-0117]).

Проведённые исследования свидетельствуют о том, что в стеклообразном GeSe₂ при отжиге ниже и выше T_g происходят отличающиеся друг от друга трансформации и взаимопревращения фрагментов ВТ и НТ полиморфных форм, не имеющих дальнего порядка. Высокая концентрация в стекле полиморфоидов НТПМ или ВТПМ и их стабилизация при отжиге ниже или выше T_g способствуют упорядочению и появлению областей когерентного рассеяния от НТ или ВТ GeSe₂.

Литература

- [1] K. Inoue, K. Kawamoto and K. Murase *J. Non-Cryst. Solids* **95–96** 517 (1987)
 [2] P.M. Bridenbaugh, G.P. Espinosa, J.E. Griffiths, J.C. Phillips and J.P. Remeika *Phys. Rev. B* **20** 4140 (1979)
 [3] Z.V. Popovic and H.J. Stolz *Phys. Status Solidi B* **108** 153 (1981)

RELIEF FORMATION IN $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}\text{-Se}$ NANOMULTILAYERS

O. Paiuk¹, A. Meshalkin², A Stronski¹, E. Achimova², A. Prisacar²,
G. Triduh², O. Lytvyn¹

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine

²Institute of Applied Physics AS of Moldova, Chisinau, Moldova

мел: (044)525-6040, факс: (044)525-8342, эл. пошта: stronski@isp.kiev.ua

The chalcogenide vitreous semiconductors as materials for recording media application are possessing unique characteristics such wide range of optical transparency, high refractive index and photostructural transformations, accompanied by the change of optical and chemical properties. The number of different photo-induced effects are characteristic for thin films of chalcogenide glasses. Depending on the composition, their physical properties vary in a wide range. The possibility of direct relief formation on $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$ nanomultilayers was shown by Kikineshi [1]. In present work the direct one-step relief formation with the use of amorphous chalcogenide multilayers of new composition based on $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}\text{-Se}$ was studied.

Amorphous $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}\text{-Se}$ nanomultilayers were prepared by computer driven cyclic thermal vacuum deposition from two isolated boats with $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ and Se on constantly rotated substrate at room temperature in one vacuum deposition cycle. The technology allows depositing thin films with thicknesses from 0.005 up to 3.0 μm . The control of the thickness was carried out in-situ during the thermal evaporation. Overlapping part of samples contains alternating nanolayers of $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ with thickness of 7nm and Se with thickness of 10 nm. The total number of nanolayers was 200. Outside and internal rings of layers on the substrate contain pure compositions of Se and $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ consequently.

Thickness of the resulting $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}\text{-Se}$ multilayer structure was ~ 1760 nm with the composition modulation period 17 nm. Optical transmission was measured in 200–900 nm optical range in order to determine the refractive index, thickness and optical band-gap energy of pure $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ and Se layers and $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}\text{-Se}$ multilayers composite. Optical properties of the layers were analyzed within the frame of single-oscillator model.

Holographic diffraction gratings with 1 μm period were recorded by two laser beams with *s-s* polarization (DPSS green laser, $\lambda=532$ nm and power 100 mW) with synchronous diffraction efficiency measurement by red laser ($\lambda=650$ nm) in first diffraction order. Due to formation of surface relief grating the diffraction efficiency of the grating recorded in $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}\text{-Se}$ multilayers is about ten times as much as obtained in pure $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ layers. In the $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}\text{-Se}$ system diffraction efficiency of 18% in absolute value was obtained at $\lambda = 0.65$ μm illumination wavelength. The surface relief of the gratings was investigated by atomic force microscopy (AFM). The application of $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}\text{-Se}$ multilayers lead to decrease in the time of holographic recording, i.e. to increase of holographic sensitivity by two times in comparison with $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$ multilayers under similar conditions of holographic recording. Due to the changes in transmission, reflection, and in thickness under the influence of laser irradiation (without etching processes), $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}\text{-Se}$ multilayers may be used for the fabrication of surface-relief optical elements.

The research was supported by the project FP-7 SECURE-R21

Литература

[1]. A. Kikineshi Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **3** 377 (2001)

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ХИМИЧЕСКИХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

И.В. Боднар¹, И.В. Викторов², Л.В. Котковец¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

²ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»

Монокристаллы соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ выращивали методом химических газотранспортных с использованием йода в качестве переносчика. Исходными веществами служили поликристаллические слитки, которые синтезировали одно-температурным методом.

Процессы переноса и рост монокристаллов проводили в кварцевых ампулах внутренним диаметром $\sim 18\text{--}20$ и длиной ~ 180 мм, которые предварительно травили в смеси кислот $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$, промывали в дистиллированной воде и отжигали в вакууме при 1273 К.

Первоначально ампула состояла из двух секций. В одну из них загружали соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ в виде порошка, в другую - капилляр с йодом, предварительно откачанный и запаянный. Концентрация переносчика составляла ~ 5 мг/см³. Ампулу откачивали до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па, а затем с помощью “магнитного” молотка вскрывали капилляр с йодом, который перегоняли в секцию с исходным соединением. Подготовленную ампулу размещали в печи, установленную под углом $\sim 20^\circ$.

Нагрев печи с ампулой вели таким образом, что температура зоны реакции, где находился порошок соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, была на ~ 100 К ниже, чем зоны кристаллизации. Это необходимо для протекания реакции между кристаллами $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и йодом с образованием йодидов металлов и для очистки зоны от возможных неконтролируемых центров кристаллизации. Через определенное время температуру в зонах выравнивали и устанавливали 970 К, а затем повышали температуру в зоне реакции до создания градиента температур между зонами $80\text{--}110$ К.

При перепаде температур между зонами $100\text{--}110$ К, внутреннем диаметре ампул ~ 18 мм, длине 170 мм и концентрации йода $\sim 4\text{--}5$ мг/см³ растут игольчатые монокристаллы (рис. 1).

Увеличение внутреннего диаметра ампул до 20 мм, при перепаде температур между зонами $70\text{--}80$ К, концентрации йода ~ 5 мг/см³ приводит к росту пластинчатых и призматических кристаллов (рис. 2).

Состав выращенных кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке “Самса - MBX 100” Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$.

Структуру и параметры элементарной ячейки кристаллов устанавливали рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором.

Данные микрозондовых рентгеноспектральных измерений показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах составляет $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{Se}=25,66:12,14:12,95:49,25$, что удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{Se}=25,00:12,50:12,50:50,00$.

Результаты рентгеновских исследований что на всех записанных дифрактограммах присутствуют максимумы отражения, характерные для тетрагональной структуры. По измеренным значениям углов дифракции были рассчитаны меж-

плоскостные расстояния для различных плоскостей отражения, по которым методом наименьших квадратов определяли параметры элементарной ячейки. Для исследуемого соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ они равными - $a = 5,682 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 11,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$.



Рис. 1. Игольчатые монокристаллы соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

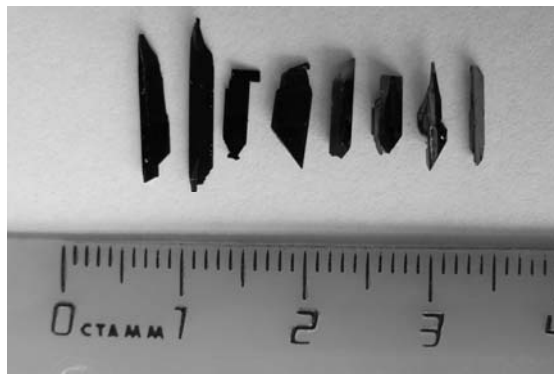


Рис. 2. Пластинчатые и призматические монокристаллы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Рентгеновские данные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

2θ , град эксп.	2θ , град расч.	hkl	I, %
17.54	17.42	101	4
22.05	22.05	102	4
27.14	27.11	112	100
28.3	28.19	103	5
35.33	35.29	210	7.3
36.14	36.18	211	7.7
42.91	42.75	213	5
45.11	45.09	220	56
48.71	48.69	301	5
53.42	53.41	312	42
65.57	65.67	400	11
68.65	68.54	411	5
72.34	72.42	332	16
83.15	83.14	424	16
83.55	83.60	335	21
85.92	85.87	431	4.5

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (№ X13МЛД-002) и фонда Marie Curie-IRSES project (PVICOKEST, GA: 269167).

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{--CuIn}_5\text{S}_8$

И.В. Боднар¹, И.В. Викторов², М.А. Жафар¹, С.В. Труханов

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

²ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»

Монокристаллы соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ выращивали методом Бриджмена из поликристаллических слитков, полученных двухтемпературным методом. В этом методе элементарные компоненты (железо, медь и индий), полупроводниковой степени чистоты, взятые в соотношениях, соответствующих составу соединения или определенному составу твердого раствора, загружали в кварцевые лодочки, которые располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находилась сера, взятая с избытком от стехиометрии, необходимым для создания давления ее паров над расплавом $\sim 2,0$ атм. После откачки ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее отпаивали от вакуумной системы и располагали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, чтобы лодочка с металлическими компонентами находилась в “горячей” зоне печи, а сера — в “холодной” зоне. Температуру “горячей” зоны устанавливали $\sim 1400\text{--}1420$ К. Температуру “холодной” зоны повышали со скоростью ~ 100 К/ч до $680\text{--}700$ К и выдерживали в течение 2 ч. (для протекания реакции между металлическими компонентами и парами серы). Для более полного протекания этой реакции температуру с такой же скоростью повышали до 950 К с повторной выдержкой в течение 1 ч. По истечении указанного времени проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры в зоне, где находились металлические компоненты со скоростью ~ 50 К/ч до 800 К и печь отключали от сети.

Синтезированные слитки измельчали и помещали в двойные кварцевые ампулы, причем внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. После вакуумирования ампул их помещали в вертикальную однозонную печь. Температуру в печи повышали со скоростью ~ 100 К/ч до $1400\text{--}1420$ К и для гомогенизации расплава выдерживали при этой температуре 2 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру со скоростью ~ 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при ~ 1020 К в течение 300 ч. Выращенные монокристаллы имели диаметром ~ 16 мм и длину ~ 40 мм.

Состав выращенных кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. Результаты проведенных измерений показали, что содержание компонент в выращенных монокристаллах соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

Данные рентгеновских исследований показали, что на дифрактограммах как соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 , так и твердых растворах $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на указанных дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны $a = 10,612 \pm 0,005$ Å для FeIn_2S_4 и $a = 10,682 \pm 0,005$ Å для CuIn_5S_8 . Изменение указанных параметров с составом x осуществляется в соответствии с законом Vegarda (рис. 1) и описывается следующим соотношением:

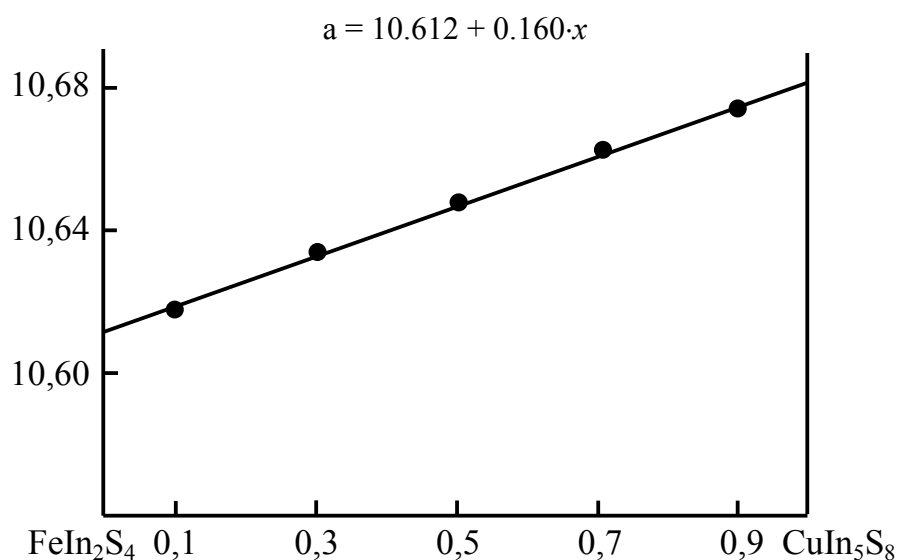


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки a для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

На выращенных монокристаллах проведены измерения электрических свойств в интервале температур 130–300 К. Все исследованные образцы демонстрируют активационный характер электрического сопротивления, которое непрерывно возрастает с уменьшением температуры.

Не наблюдалось каких-либо аномалий на зависимости электросопротивления во всем исследованном температурном интервале. Наибольшим значением удельного электросопротивления при комнатной температуре (300 К) обладает образец с $x=0,3-1,5 \cdot 10^4$ Ом·см, наименьшим - образец с $x=0,7-1,4 \cdot 10^3$ Ом·см. С понижением температуры для образца $x=0,7$ наблюдается увеличение удельного электросопротивления – на 3 порядка, в то время как для остальных – только на 2 порядка. Магнитосопротивление для всех образцов коррелирует с отсутствием каких-либо аномалий электросопротивления при переходе в магнитоупорядоченное состояние и постепенно возрастает, достигая при низкой температуре своего максимального значения $\sim 1\%$ в поле 5 Тл. Для всех образцов при комнатной температуре магнитосопротивление практически отсутствует. Такое поведение магнитосопротивления обусловлено туннельным характером зарядового транспорта.

Следует отметить, что удельное электросопротивление образцов из рассматриваемого интервала удовлетворительно описывается уравнением $\ln \rho \sim T^{-1}$. На зависимостях $\ln \rho(T^{-1})$ выделяется два линейных участка с разным углом наклона при высоких и низких температурах. Низкотемпературная область соответствует примесной проводимости, в то время как высокотемпературная область – собственной. По углу наклона определена энергия активации, которая при комнатной температуре возрастает почти линейно с ростом x от 0,28 эВ до 0,41 эВ.

СТРУКТУРНЫЕ СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Pb_{1-x}Mn_xTe$

Г.З. Багиева, Н.М. Ахундова, Т.Д. Алиева, Д.Ш. Абдинов

Институт Физики НАНА, Баку

тел: (994 12) 438 76 46 , факс: (994 12) 447 04 56 эл. почта: tunzalaaliyeva@mail.ru

Кристаллы твердого раствора $Pb_{1-x}Mn_xTe$ являются перспективными материалами для создания фото- и термоэлектрических преобразователей. Этот материал, так и $PbTe$, кристаллизуются со значительным отклонением от стехиометрии и содержат электрически активные вакансии в подрешетке свинца и теллура с концентрацией, достигающей 10^{18} – 10^{19} см³[1,2].

В данной работе методом Бриджмена [3] выращены монокристаллы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с $x=0$ и 0,04 и исследовано влияние структурных вакансий в подрешетке свинца и теллура на перенос электричества и теплоты в них в интервале температур 77–300 К. Указанные монокристаллы были выращены методом Бриджмена. Концентрация вакансий в кристаллах были изменены введением сверхстехиометрического Pb и Te (до 0,5 ат.%) и отжигом образцов при различных температурах.

Опыты показали, что электропроводность (σ) образца $PbTe$, не содержащего сверхстехиометрического Pb или Te в интервале 130 – 260 К, имеет полупроводниковый характер с энергией активации $0,10$ эВ. В образце с 0,005 ат.% избыточного свинца электропроводность при 77 К в 1000 раз больше, чем стехиометрического образца, а характер σ (Т) — металлический. Дальнейший рост содержания избыточного Pb приводит к уменьшению σ кристалла при 77 К (до 5 Ом⁻¹см⁻¹) и характер σ (Т) образцов, содержащих свыше 0,05 ат.% Pb в интервале 120 – 230 К, полупроводниковый. Зависимости коэффициентов термоэдс (α) и Холла (R) образцов от содержания избыточного Pb хорошо коррелируются с подобными зависимостями электропроводности.

Можно принять, что избыточные атомы Pb ($0,005$ ат.%), распределяясь по кристаллу, создают акцепторные уровни и приводят к увеличению концентрации дырок и σ , а также к уменьшению α и R . При содержаниях избыточного свинца $>0,005$ ат.%, атомы Pb , располагаясь в вакансиях подрешетки свинца, приводят к уменьшению концентрации дырок и σ , поэтому с ростом содержания избыточного Pb в образцах превалирует электронная проводимость, а значения коэффициентов α и R постепенно уменьшаются и знак коэффициента Холла образца с 0,5 ат.% избыточного свинца становится отрицательным.

Характеры σ (Т) и R (Т) для стехиометрического образца монокристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ в области 77–210 К полупроводниковые. Избыточные атомы Te до 0,01 ат.% в неотожженных образцах этих кристаллов, в основном, действуют как акцепторные центры, а при концентрациях $\geq 0,05$ ат.%, преимущественно, располагаясь в вакансиях подрешетки свинца, образуют антиструктурные дефекты и уменьшают концентрацию дырок. Отжиг при 473 К сопровождается залечиванием некоторых структурных дефектов (например, деформационных) и усилением процесса образования антиструктурных дефектов, в результате чего знаки коэффициентов R и α образцов ниже 150 К становятся отрицательными.

В отличие от неотожженных и отожженных при 473 К образцов σ отожженных при 573 К образцов во всем интервале температур обладает металлическим характером. При этом, знаки α и σ отрицательные и коэффициент R образцов с температурой почти не меняется. В этих образцах, с ростом содержания избыточного теллура, концентрация электронов падает, а Холловская подвижность растет. Принимается, что при отжиге (573 К) происходит и процесс перехода атомов

теллура из узлов решетки в междоузлия, завершающийся образованием новых вакансий в подрешетке теллура, росту концентрации электронов и перемене знаков α и R от положительного к отрицательному в кристалле. Поэтому в образцах, отожженных при 573 К с ростом содержания избыточного Те концентрация вакансий в подрешетке теллура и концентрация электронов будут уменьшаться, а подвижность будет расти.

Опыты показали, что в исследованных неотожженных образцах тепло переносится, в основном, колебаниями решетки и электронная составляющая χ_e , вычисленная из формулы $\chi_e = A(k/e)^2 \sigma T$ (где e – заряд электрона, постоянная Больцмана, а значение A определяли из экспериментальных значений коэффициента термоэдс по кривой $A=f(\alpha)$ [4] в образцах не превышает 1% для PbTe, а для $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с $x=0,04$ составляет 9% от общей теплопроводности. В этих образцах с ростом температуры решеточное тепловое сопротивление (w_p) линейно растет, т.е. w_p создается, в основном, за счет фонон-фононного рассеяния. Из температурной зависимости w_p определено тепловое сопротивление (Δw), созданное структурными дефектами, которые составляли для неотожженных образцов PbTe и $Pb_{1-x}Mn_xTe$ 1,7 и 13,0 Вт⁻¹см·К соответственно. Отжиг образцов при 573 К в течении 120 часов в атмосфере аргона приводит к уменьшению Δw и росту в них подвижности носителей тока. Поэтому принимается, что Δw в изученных неотожженных образцах обусловлено структурными дефектами, образующихся при синтезе и выращивании монокристаллов. Рассчитана концентрация этих структурных дефектов, которая составляет 10¹⁷ см⁻³, что хорошо согласуется с холловской концентрацией носителей тока в образцах при 80К.

После отжига χ_e образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ возрастает до 15%. Рассчитан также коэффициент ϕ , входящий в выражение для эффективного сечения рассеяния фононов ($s=\phi d^2$) [5] на атомах Mn в кристаллах $Pb_{1-x}Mn_xTe$, который оказался равным 0,47. Это значение, которое меньше единицы, хорошо согласуется с тем, что атомы марганца в подрешетках PbTe и $Pb_{1-x}Mn_xTe$ замещают атомы свинца. Значение ϕ также падает с ростом концентрации избыточного Те в образце $Pb_{1-x}Mn_xTe$. Кроме того, с ростом концентрации избыточного Те до 0,05 ат.% в образце Δw несколько уменьшается (от 13,0 до 12,0 см·К/Вт). Подобное уменьшение в этой области содержания избыточного Те претерпевает и холловская концентрация носителей тока (в 5 раз) в образце, холловская подвижность носителей тока при этом растет (в 3,5 раза). Эти факторы еще раз показывают, что избыточные атомы теллура в исследованных образцах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ располагаются в вакансиях подрешетки свинца и приводят к уменьшению эффективного сечения рассеяния для фононов и концентрации носителей тока.

Литература

- [1] Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS М.: Наука, 1968, 384 с.
- [2] Г.З.Багиева, Г.Д.Абдинова, Н.Б.Мустафаев, Д.Ш.Абдинов. *Физика и техника полупроводников*, т.47, в.3, 2013, с.289-292.
- [3] З.Ф.Агаев, Э.А.Аллахвердиев, Г.М.Муртузов, Д.Ш.Абдинов *Неорганические материалы*, т.40, №4, 2004, с.421-424.
- [4] И.А.Смирнов, В.И.Тамарченко. *Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках*. М.-Л.: Наука, 1977, 150с.
- [5] Иоффе А.Ф. *Полупроводниковые термоэлементы*. Л.: Изд-во АН СССР, 1960, 188 с.

ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ GaSe, GaS и InSe

А.М. Пашаев, Б.Г. Тагиев, Р.А.Ибрагимов, А.А. Сафарзаде

Национальная Академия Авиации Азербайджана, НИИ ТАКП, Бина 25 км. Баку, Азербайджан

тел: (99412) 497-26-32, эл. почта: safarzade@yandex.ru

Были проведены исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) поверхности слоистых кристаллов GaSe, GaS и InSe методом силовой туннельной микроскопии (СТМ). Получены дискретные спектры туннельного тока и количественное совпадение ее определенных пиков на выбранной поверхности при малых значениях напряжения смещения, полученные значения туннельного тока могут быть использованы в определении энергетических уровней поверхности.

Экспериментальная часть.

Исследования проводились методами СТМ в комнатных условиях на сколотой поверхности слоистых полупроводниковых кристаллах типа GaSe, GaS и InSe полученные методом Бриджмена на поверхности (0001). Исследуемые поверхности кристаллов были получены методом скола (лезвием или скотчем). Для получения омического контакта на обратную сторону исследуемой поверхности припаивалась медная проволока. Исследуемый образец устанавливался на сканирующий столик туннельного микроскопа не позднее 2–3 мин. после скола [1, 2].

На рис.1 показаны СТМ образы рельефа и туннельного тока при напряжении смещения $-0,05\text{В}$ и скорости сканирования при прямом и обратном ходе $5,2\text{ мкм/сек}$ на поверхности $5,5\text{ мкм}^2$. Разность высот рельефа при СТМ сканировании составил $\leq 12\text{ нм}$. Изменение туннельного тока между иглой и поверхностью составило интервал от -150 нА до $+150\text{ нА}$.

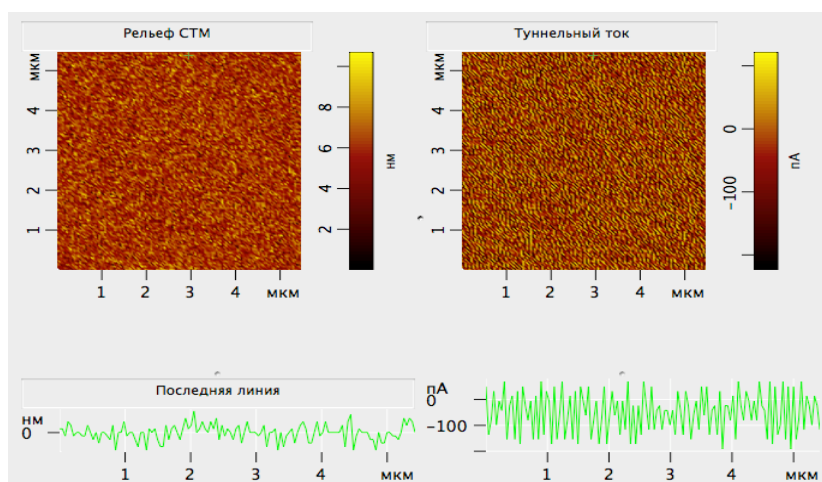


Рис.1. СТМ образ рельефа и СТМ образ туннельного тока поверхности полупроводникового кристалла GaS.

Как видно из рисунка СТМ отклонение рельефа по высоте составляет не более 12 нм в области $5,5\text{ мкм}^2$, что говорит о атомарно гладкой поверхности полученного после скола. Изменение значения туннельного тока не превышает 350 нА (в пределах от -220 нА и до $+120\text{ нА}$). При малых значениях напряжения смещения (от -5 и до $+5\text{ мВ}$) получены линейные зависимости ВАХ сколотой поверхности. Несмотря на сложность учета всех факторов влияющих на вид кривых и параметров ВАХ полупроводниковых материалов в обычных условиях, нами были полу-

чены фиксированные значения туннельного тока. Они имеют значения, количественно отличающиеся по сканируемой поверхности $5,5 \text{ мкм}^2$. Иными словами, между выбранной поверхностью исследуемого полупроводникового материала и зондом при СТМ сканировании были выявлены различные количества отдельных фиксированных (квантованных) значения туннельного тока. Именно при этих значениях есть основное взаимодействие туннельного тока при сканировании заданной поверхности. (рис. 2) [3].

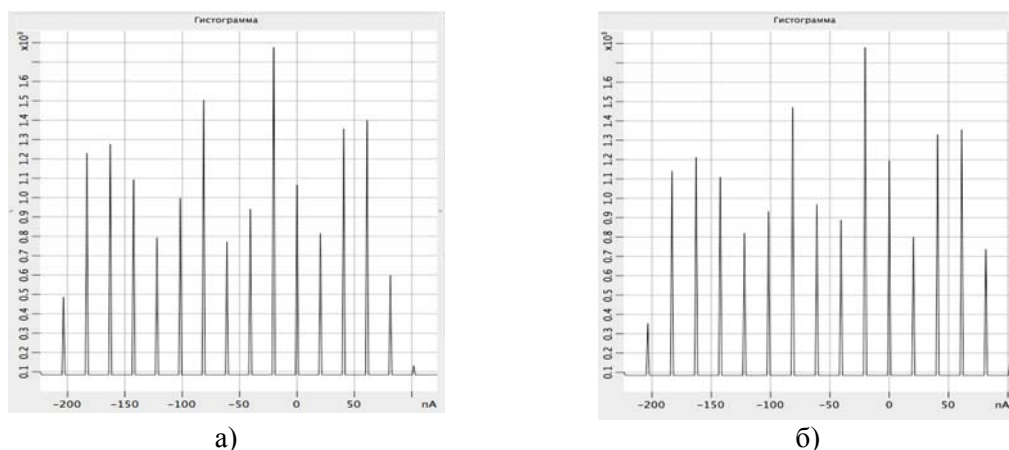


Рис.2 Гистограмма количественной зависимости от значений туннельного тока: (а) при напряжении смещения $-0,02\text{В}$ и (б) при напряжении смещения $+0,02\text{В}$

На рис. 2 видны дискретные спектры туннельного тока и количественное совпадение ее определенных пиков на выбранной поверхности: при $\approx 25 \text{ пА}$ имеются максимумы $1,88 \cdot 10^3$ количество взаимодействий; при $\approx 85 \text{ пА}$ 2-ого по количеству максимумов равного $1,5 \cdot 10^3$ взаимодействий; при $\approx +60 \text{ пА}$ 3-его по количеству максимумов равного $1,4 \cdot 10^3$ взаимодействий и т.д.

При обратном смещении туннелирования (из образца в зонд) туннельный ток течет из занятых энергетических состояний поверхности образца, при прямом смещении туннелирования (из зонда в образец) туннельный ток течет в имеющиеся на поверхности свободные энергетические состояния [4, 5].

Выводы

Наличие квантованного спектра туннельного тока и количественное совпадение ее определенных пиков при прямом, так и обратном смещении, дают основания использовать данную методику в исследовании энергетических характеристик выбранной поверхности слоистого полупроводникового кристалла, полученных методом скола.

Литература

- [1]. *Scanning tunneling mikroskopi*. Jin-Feng-Jia, Wey-Sheng-Yang and Qi-Kun Xue
- [2]. Wen-Chang Hyang, Shui-Hsiang Su, Yu-Kuei Hsu, Chih-Chia Wang, Chen-Shiung Chang. *Superlat. Microstruct.*, **40**, 644 (2006)
- [3]. "Уровень локальной электронейтральности и электронные свойства GaSe под давлением" В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, С.Ю. Саркисов *Физика и техника полупроводников*, 2010, том 44, вып. 9
- [4] H. Raqqass, J.-P. Lachme, C.A. Sebenne, M. Eddrief, V. Le. Than. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 357 (361)

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Si_2Te_3 И СТЕКЛООБРАЗНОГО $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$

Д.И. Блецкан, В.В. Вакульчак

Ужгородский национальный университет, Украина, Ужгород, Пидгирна, 46
тел: (03122) 3-73-67, эл. почта: *crystal_lab457@yahoo.com*

В системе Si–Te существует одно устойчивое соединение Si_2Te_3 [1], кристаллизующееся в тригональной дефектной структуре (ПП $P\bar{3}1c$), и область стеклообразования 15–25 ат.% Si, при использовании закалки расплава в воду [2]. Научный интерес к изучению слоистых кристаллов Si_2Te_3 вызван наличием в них позиционной неупорядоченности, обусловленной особенностью их кристаллической структуры, содержащей до 29% стехиометрических катионных вакансий. Практический интерес к стеклам $\text{Si}_x\text{Te}_{1-x}$ вызван возможностью использования их в качестве светозвукопровода в современных акустооптических устройствах, способных работать в средней ИК области спектра [3].

В настоящей работе в широком интервале температур 100–450 К проведены систематические исследования удельной электропроводимости и стационарных характеристик фотопроводимости (ФП) слоистых кристаллов Si_2Te_3 , выращенных методом статической сублимации, и стекол $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$, полученных закалкой расплава в ледяной воде.

Электропроводность на постоянном токе. Слоистые кристаллы Si_2Te_3 имеют *p*-тип проводимости и характеризуются сильной анизотропией электропроводности. При комнатной температуре проводимость, измеренная вдоль слоев, составляет $\sigma_{\parallel} = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а поперек слоев $\sigma_{\perp} = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. С понижением температуры кристалла параметр анизотропии проводимости $\Lambda = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ увеличивается. Главной причиной сильной анизотропии проводимости в слоистых кристаллах является наличие в них дефектов упаковки, приводящих к нарушению трансляционной инвариантности в направлении перпендикулярном к слоям, в то время как вдоль слоев трансляционная инвариантность сохраняется. Поэтому реальнее слоистые кристаллы Si_2Te_3 следует рассматривать как структуры с одномерным беспорядком вдоль оси *c*. Термическая энергия активации проводимости, измеренной вдоль слоев, $E_{a\parallel} = 0,99 \text{ эВ}$ и перпендикулярно к слоям $E_{a\perp} = 1,20 \text{ эВ}$.

При $T = 293 \text{ К}$ проводимость стекол $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$, взятых из различных партий синтеза, равна $(2 \div 5) 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. В температурном интервале 100–450 К проводимость стекол возрастает по экспоненциальному закону $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ с единственной энергией активации $E_a = 0,58 \pm 0,1 \text{ эВ}$ (рис. 1, кривая 1).

Стационарные характеристики фотопроводимости. Кристаллы Si_2Te_3 и стекла $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$ обладают заметной фоточувствительностью без дополнительных обработок и введения модификаторов. На рис. 2 представлены спектры фотопроводимости кристаллического Si_2Te_3 и стеклообразного $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$. При комнатной температуре в спектре ФП стекла наблюдается интенсивная полоса с максимумом 0,88 эВ и слабая по интенсивности высокоэнергетическая полоса с максимумом при 1,57 эВ. Для идентификации природы максимумов в спектрах ФП на рис. 2, кривая 4 приведен спектр краевого поглощения стекла этого же состава. Из сопоставления этих спектров следует, что низкоэнергетический максимум 0,88 эВ в спектре ФП находится в области края фундаментального поглощения стекла, соответствует коэффициенту поглощения $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$ и, следовательно, является собственным. С понижением температуры стекла $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$ наблюдается существенная перестройка спектра ФП, сопровождающаяся как перераспределением ин

тенсивностей в максимумах, так и наличием четко выраженных трех максимумов 0,85, 1,38 и 1,67 эВ.

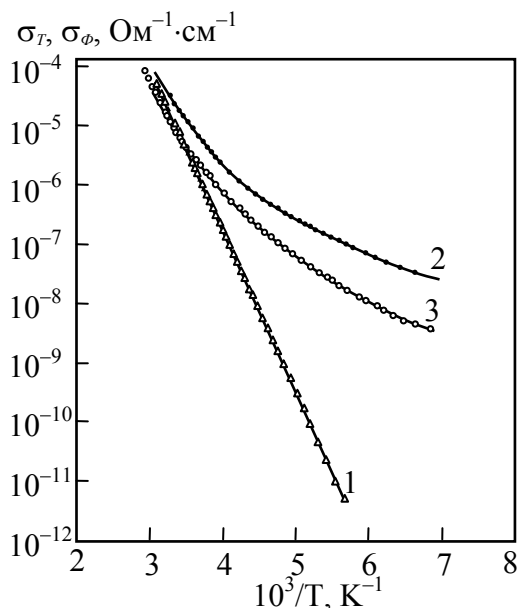


Рис. 1. Температурные зависимости темновой проводимости (1) и ФП (2, 3) $c\text{-Si}_{15}\text{Te}_{85}$, измеренные при различной освещенности L , лк: 2 — 10^4 ; 3 — 10^2 .

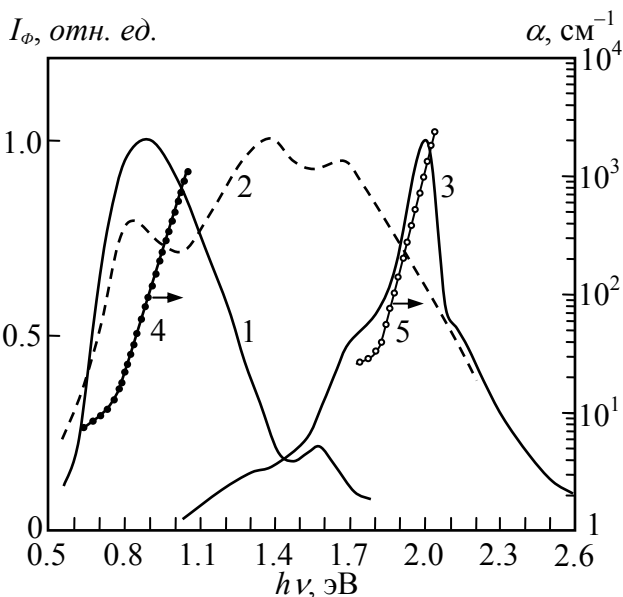


Рис. 2. Спектры фотопроводимости (1–3) и краевого поглощения (4, 5) стекла $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$ (1, 2, 4) и кристалла Si_2Te_3 (3, 5), измеренные при различных температурах. Т, К: 1, 3, 4, 5 — 293; 2 — 100.

Неполяризованный спектр ФП и край собственного поглощения кристаллического Si_2Te_3 приведены на рис. 2, кривые 3, 5. Как видно из этого рисунка, спектр ФП кристалла также является сложным и содержит ярко выраженный интенсивный пик при 2,0 эВ, одну особенность в виде плеча при 2,12 эВ на высокоэнергетическом спаде основного пика и две особенности при 1,7 и 1,32 эВ на длинноволновом спаде. Выполненные нами расчеты зонной структуры кристалла Si_2Te_3 показали, что он является непрямозонным полупроводником. С учетом зонной структуры и данных по краю собственного поглощения (кривая 5 на рис. 2) следует, что самый интенсивный пик 2,0 эВ в спектре ФП является собственным и обусловлен непрямыми зона-зонными переходами, а высокоэнергетическая особенность при 2,12 эВ связана с прямыми зона-зонными переходами. Наличие стехиометрических вакансий в кристаллической решетке Si_2Te_3 приводит к образованию глубоких «очувствляющих» центров рекомбинации, обуславливающих появление длинноволновых особенностей в спектре ФП. Учитывая тот факт, что структура стеклообразного $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$ содержит кроме искажённых Te-цепочек и тетраэдрические структурные единицы, характерные для кристалла, высокоэнергетические особенности в спектре ФП стекла следует связать с фотовозбуждением неравновесных носителей с участием этих структурных единиц.

Температурные зависимости ФП стекла $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$, измеренные при двух различных освещенностях, приведены на рис. 1, кривые 2, 3. В широком интервале температур наблюдается термическая активация ФП, причем этот процесс не может быть описан экспоненциальным законом с постоянной энергией активации.

Литература

- [1] И.Н. Один, В.А. Иванов *ЖНХ* **36** 1314 (1991)
- [2] К.Е. Petersen, U. Birkholz, D. Adler *Phys. Rev. B* **8** 1453 (1973)
- [3] Ю.В. Илисавский, Л.А. Кулакова, Б.Т. Мелех, Э.З. Яркинд *Акустический журнал* **40** 307 (1994)

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ As–Se–S И As–Se–Te, ЛЕГИРОВАННЫХ САМАРИЕМ

Р.И. Алекберов, Г.А. Исаева, С.И. Мехтиева, А.И. Исаев, Н.Т. Гасанов

Институт Физики им Г.М.Абдуллаева НАН Азербайджана
AZ 1143, г. Баку, пр.Г. Джавида 131

тел: +(994)539-41-51 Fax: +(994) 447 04 56 , e-mail: Rahim-14@mail.ru

В настоящей работе проведены исследования низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света (КРС) систем As–Se–S и As–Se–Te, легированных самарием. Такие исследования позволяют получить информацию о структуре материала в нанометровом масштабе и релаксационных процессах, происходящих в них, а также о влиянии легирования. Выбор указанных тройных ХСП материалов обусловлен с тем, что они по сравнению с бинарными составами на основе халькогена и мышьяка, подвергающимися подробному исследованию [1], обладают более низкой энергией фононов, высокой химической стойкостью и широкой областью прозрачности в ИК диапазоне [2]. Редкоземельный элемент самарий выбран на основе тех соображений, что указанные атомы благодаря химической активности могут образовать связи со всеми элементами, входящими в ХСП системы и таким образом привести к модификации локальной структуры. Кроме того учитывался тот факт, что атомы редкоземельных элементов в ХСП проявляются в основном, в виде положительно заряженных ионов [3] и согласно модели заряженных дефектов изменяя концентрацию собственных заряженных дефектов (D^+ и D^-) дают возможность повлиять на электронные свойства. Кроме того ХСП материалы, легированные редкоземельными элементами являются перспективными для применения в лазерах, оптических усилителях и других преобразователях.

Установлено, что спектры комбинационного рассеяния света халькогенидных стеклообразных полупроводниковых (ХСП) материалов As–Se–S и As–Se–Te при частотах ниже 100 см^{-1} состоят из двух участков: первый — где интенсивность с ростом чистоты до $30\div 40 \text{ см}^{-1}$ уменьшается (квази упругое рассеяние света — КУРС); второй — где наблюдается широкая полоса с максимумом в районе частот $\sim 63\div 67 \text{ см}^{-1}$ (бозонный пик — БП). Такое положение отсутствует в соответствующих кристаллах. Наблюдаемые особенности связываются с релаксационными процессами и с избыточной плотностью состояний акустических колебаний, локализованных в неоднородностях материала размером порядка нанометра. Показано, что вклад различных видов рассеяний в низкочастотный спектр зависит от степени неупорядоченности материала, который меняется с изменением химического состава и путем легирования.

Возникновение БП связан с существованием избыточной плотность колебательных состояний (ПКС) (по сравнению с кристаллом, где ПКС описываются Дебаевским законом), локализованных в неоднородностях материала размером порядка нанометра. Распределение по частотам избыточной ПКС, а также размеры неоднородностей в которых локализованы указанные состояния в исследованных ХСП материалах удовлетворительно описываются логнормальной функцией.

Интенсивность БП зависит от степени неупорядоченности материала и изменяется с изменением химического состава и степени легирования. Для нелегированных As–Se–Te интенсивность БП больше чем у As–Se–S, но легирование самарием приводит к уменьшению её в As–Se–Te и увеличения в As–Se–S. Такое различие в спектрах КРС исследованных ХСП объяснено тем, что в As–Se–Te размеры

структурных элементов меньше, чем в As–Se–S. Элементы малых размеров беспорядочно ориентируются и повышают степень неупорядоченности. Собственные заряженные дефекты (D⁺ и D⁻) с высокой концентрацией, существующие в As–Se–Te, хаотично распределяясь в аморфной матрице, также увеличивают степень неупорядоченности.

Влияние добавки самария в ХСП составы имеет неодинаковый характер: в случае As–Se–S самарий как химически активный элемент входит в связь со всеми элементами, входящими в него, в результате чего образуются новые структурные элементы. Указанные структурные единицы образуют микровключения в аморфной матрице и располагаясь хаотично увеличивают степень неупорядоченности на уровне среднего порядке.

Добавка самария в As–Se–Te вызывает ослабление БП, а при больших концентрациях почти исчезновения. Такое изменение в спектре КРС объяснено особенностями распределения ионов самария в аморфной матрице, происходящими при малых концентрациях и увеличением степени кристалличности при больших концентрациях.

Наблюдаемые особенности в спектрах КРС при частотах ниже 30–40 см⁻¹ — т.е. проявление КУРС связывалось с релаксационным движением. Релаксационный вклад в низкочастотную область спектра КРС оценивался значением интенсивности при частоте, где КУРС переходит в бозонную область, нормированную на значение максимума БП. Показано, что скорость релаксационных процессов зависит от размеров структурных элементов, входящих в аморфную матрицу, а также от наличия свободных объемов; ускоряются с уменьшением размеров структурных элементов и увеличением свободных мест. В результате легирования самарием релаксационный вклад уменьшается в As–Se–S, увеличивается в As–Se–Te, что объясняется различным поведением атомов самария в них. В первом случае он как химически активный элемент оказывает сшивающее действие и увеличивает размеры структурных элементов, а во втором — в основном ускоряет кристаллизацию и уменьшает размеры структурных элементов.

Литература

- [1] К.Д. Цендин, *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* СПб. Наука. Санкт–Петербург, 486с. (1996)
- [2] М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев и др. *Неорг. Матер.* **43** № 4, ст.506–512 (2007)
- [3] A.I.Isayev, S.I. Mekhtieva, N.Z.Jalilov, R.I. Alekperov, *Solid State Communications*, **149**, ISS 1–2, p.45–48 (2009)

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА SM НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНОГО СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $Se_{95}Te_5$

С.У. Атаева, А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, С.Н. Гарибова

Институт Физики Азербайджанской Национальной Академии наук
AZ1143 Баку, Азербайджан, пр. Г.Джавида 33

e-mail: seva_atayeva@mail.ru

Аморфный и стеклообразный селен, как типичный представитель ХСП материалов, интенсивно исследуется и в настоящее время [1]. Это, прежде всего, связано с разнообразием его структурных элементов, т.е. с существованием кольцевых и цепных молекул различного размера, а также больших концентраций дефектов с отрицательной корреляционной энергией (U^- центры), возникающих вследствие наличия оборванных связей. Относительное содержание структурных элементов и концентраций указанных дефектов зависит от режима технологического процесса изготовления образцов, а также от наличия контролируемых и неконтролируемых примесей.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических свойств ХСП материала $Se_{95}Te_5$, легированного самарием. Выбор указанного ХСП в качестве объекта исследования обусловлено тем обстоятельством, что добавка теллура существенно изменяет оптические и фотоэлектрические свойства аморфного селена [2]. В частности, изменяется оптическая ширина запрещенной зоны и показатель преломления, а также сильно увеличивается фоточувствительность. Использование самария для легирования связано с тем, что самарий как химически активный элемент, проявляя двух и трех валентности должен образовывать новые структурные элементы с атомами селена и теллура. Таким образом, использование в качестве добавки теллура и легирующего элемента самария должно привести к модификации структуры аморфного селена, что позволит установить способы управления электронными свойствами. Образцы для измерений представляли собой пленки толщиной 3 мкм, полученные термическим испарением (со скоростью 0,3–0,4 мкм /мин) в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. Спектры оптического пропускания исследованы методом двулучевой спектроскопии, в интервале энергий 1–2,8 ЭВ, при комнатной температуре.

Предложены спектры пропускания ХСП состава $Se_{95}Te_5$, легированного Sm, в которых, начиная от определенного значения длины волны падающего света (700 нм), наблюдались интерференционные максимумы и минимумы, что позволило вычислить оптические коэффициенты: показатель преломления и коэффициент экстинкции. Также определены оптическая ширина «запрещенной зоны» и дисперсионные параметры, которые тесно связаны с атомной, электронной структурой материала и с энергетическим спектром электронных состояний. Знание указанных параметров также играет важную роль в проверке перспективности материала в целях оптоэлектроники. Наши исследования показали, что для состава $Se_{95}Te_5$, легированного самарием, между энергией осциллятора и оптической шириной запрещенной зоны, определяемой методом Тауца, выполняется соотношение $E_0 \approx 2E_g$, которое справедливо и для других халькогенидных стеклообразных пленок [3]. Предложены зависимости дисперсионных параметров E_0 , E_d и E_g , а также показателя преломления (n) и коэффициента экстинкции (k) от концентрации атомов самария. Все кривые обладают экстремумами, т.е. влияние атомов примесей на указанные параметры носит сложный характер. С ростом концентрации атомов самария до $\approx 0,25$ ат % E_0 , E_d и E_g растут, а n и k уменьшаются. Даль-

нейшее увеличение концентрации атомов самария приводит к уменьшению E_0 , E_d и E_g и росту n и k . Согласно пустотно–кластерной модели Эллиота, в ХСП материалах существуют "пустоты", размеры которых меньше одного нанометра [4]. Такая структура позволяет нам привлечь модель Пенна, предложенную для материалов содержащих поры с размерами меньше нанометра. Аморфный $Se_{95}Te_5$, как представитель ХСП материалов, содержит оборванные связи, с которыми связаны заряженные центры с отрицательной корреляционной энергией (U -центры), а также пустоты с диаметром меньше нанометра. Атомы самария в малых концентрациях, в основном, наполняют существующие пустоты и из-за химической активности сшивают цепные молекулы. Таким образом, ликвидируется дефицит плотности, а также часть химических связей $Se-Te$ и $Se-Se$ с меньшей энергией заменяются связями $Sm-Te$, $Sm-Se$ с большой энергией, что сопровождается ростом E_0 . Атомы самария, как химически активного элемента, сшивают цепные молекулы, состоящие из атомов селена и теллура, увеличивается среднее координационное число, что сопровождается ростом E_d и уменьшением n и k . Большие концентрации атомов самария хаотично распределяясь по всей матрице в виде положительно заряженных ионов увеличивают концентрацию U центров, вследствие чего растет концентрация локальных состояний в энергетической щели и усиливается флуктуация электростатического потенциала. Это в свою очередь приводит к уменьшению E_0 , E_d и E_g и к увеличению n , k .

Литература

- [1] R. Lukacs, M. Veres, K. Shimakawa, and S. Kugler Photoinduced bond breaking in a-Se: Raman spectroscopic study, *Phys. Status Solidi C* **8**, N9, P.2789–2791(2011)
- [2] A. Mendoza-Galvan, E. Garcia-Garcia, Y. V. Vorobiev, J. Gonzalez-Hernandez Structural, optical and electrical characterization of amorphous Se_xTe_{1-x} thin film alloys, *Microelectronic Engineering* V.**51-52**, P.677–687 (2000)
- [3] J.M. Gonzalez-Leal, A. Ledesma, A.M. Bernal-Oliva, R. Prieto-Alcon, E. Marquez, J.A. Angel, and J. Carabe Optical properties of thin- film ternary $Ge_{10}As_{15}Se_{75}$ chalcogenide glasses, *Mater. Lett.* V.**39**, P.232–239 (1999)
- [4] А.Р. Алекберов, А. И. Исаев, С. И. Мехтиева, Г. А. Исаева, Г.Г. Гусейнов, А. С. Амиров Структура халькогенидных стеклообразных полупроводников $As-Se-S$ и $As-Se-Te$, легированных самарием, *AMEA Хеберлер*, **XXXIII**, №2, С.44–56 (2013)

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ $As_mSe_nTe_{1-m-n}$ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Г.А. Бордовский¹, А.В. Марченко¹, Т.Ю. Рабчанова, П.П. Серегин¹, Е.И. Теруков², К.У. Бобохужаев³

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

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

³Национальный университет Узбекистана, 100174, Ташкент, Узбекистан

тел: (812) 5718948, эл. почта: ppseregin@mail.ru

В настоящей работе приводятся результаты по использованию метода стандарта метода РФА для определения количественного состава трехкомпонентных стекол $As_mSe_nTe_{1-m-n}$ (ниже их состав записывается как $Te_i(As_xSe_{1-x})_{1-i}$). Стеклообразные сплавы $As_{0.4}Se_{0.4}Te_{0.2}$, $As_{0.4}Se_{0.571}Te_{0.029}$, $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$, $As_{0.4}Se_{0.3}Te_{0.3}$, $As_{0.364}Se_{0.273}Te_{0.364}$, $As_{0.1}Se_{0.8}Te_{0.1}$, $As_{0.15}Se_{0.15}Te_{0.7}$, $As_{0.19}Se_{0.19}Te_{0.62}$, $As_{0.37}Se_{0.37}Te_{0.26}$, $As_{0.425}Se_{0.425}Te_{0.15}$, $As_{0.45}Se_{0.14}Te_{0.41}$, $As_{0.48}Se_{0.5}Te_{0.02}$, $As_{0.5}Se_{0.35}Te_{0.15}$, $As_{0.5}Se_{0.45}Te_{0.05}$, $As_{0.5}Se_{0.485}Te_{0.015}$, $As_{0.5}Se_{0.499}Te_{0.001}$, $As_{0.5}Se_{0.49}Te_{0.01}$ синтезировались из элементарных веществ. Составы образцов указаны по составу исходной шихты, определенной с погрешностью ± 0.005 . Образцы для рентгенофлуоресцентного анализа не подвергались специальной механической обработке (шлифованию, полированию и др.). Рентгенофлуоресцентные спектры измерялись на спектрометре X-Art M при значении анодного напряжения 30 кВ и 50 кВ.

Определялись площади под K_{α} - линиями германия S_{Ge} , мышьяка S_{As} , селена S_{Se} и теллура S_{Te} , а далее с помощью соотношений типа $x_{РФА} = S_{As}/(S_{As}+S_{Se})$ вычислялись относительные площади спектральных линий германия, мышьяка и теллура. Индекс «РФА» означает, что значения x определены из данных рентгенофлуоресцентного анализа. Экспериментальные значения среднеквадратичных отклонений $x_{РФА}$, $t_{РФА}$ и $m_{РФА}$ не превышали ± 0.0002 .

Для определения количественного состава двухкомпонентных стекол типа As_xSe_{1-x} используется метод стандарта — измерялся спектр стандарта $As_{0.4}Se_{0.6}$ и строилась градуировочная зависимость $x = f(x_{РФА})$ по трем точкам: для $x = 0$, $y = 0$ и для x стандарта. Для определения количественного состава трехкомпонентных стекол $As_mSe_nTe_{1-m-n}$ мы попытались также использовался метод стандарта. Однако в спектрах трехкомпонентных стекол относительные площади спектральных линий зависят от двух свободных параметров состава (m и n), что усложняет процедуру определения состава на основе этих данных.

В частности, на рис. 1 а показана градуировочная зависимость $m = f(m_{РФА})$ (стандартом служил сплав $As_{0.4}Se_{0.2}Te_{0.4}$), на которую дополнительно нанесены экспериментальные значения $m_{РФА}$ всех исследованных сплавов As-Se-Te. Видно, что наблюдается значительный разброс экспериментальных точек относительно градуировочной зависимости $m = f(m_{РФА})$. Однако, если состав стекол As-Se-Te представить в виде $Te_i(As_xSe_{1-x})_{1-i}$, то все экспериментальные точки хорошо укладываются на градуировочную зависимость $x = f(x_{РФА})$ (рис. 1 б). Этот результат следует истолковывать, исходя из того, что теллур одинаковым образом влияет на интенсивности флуоресцентного излучения близкого по рентгеноспектральным характеристикам мышьяка и селена.

На рис. 2 представлена калибровочная зависимость $t = f(t_{РФА})$ для трехкомпонентных стекол As-Se-Te, состав которых записан в виде $Te_i(As_xSe_{1-x})_{1-i}$. Экспериментальные точки должны укладываться на градуировочный график, построен-

ный по точкам $t = 0$, $t = 1$ и экспериментальным данным для сплава $\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,2}\text{Te}_{0,4}$ в качестве стандарта.

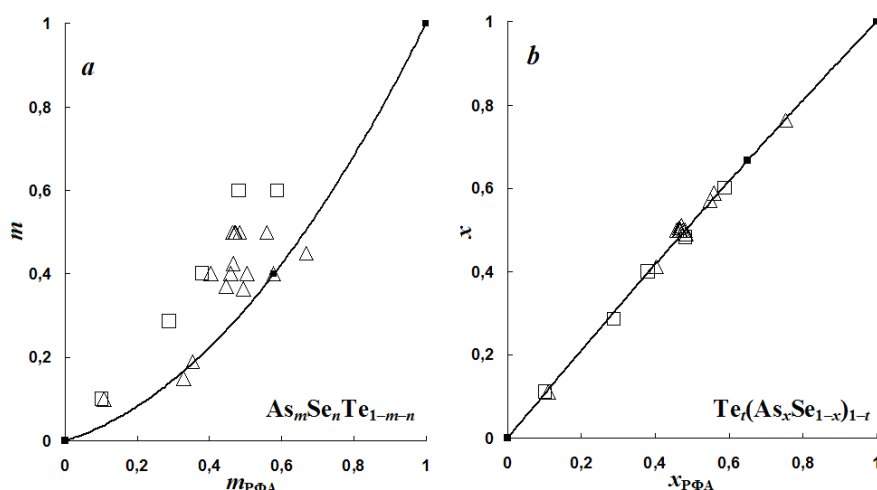


Рис. 1. Градуировочные зависимости $m = f(m_{\text{PFA}})$ (a) и $x = f(x_{\text{PFA}})$ (b) для тройных стекол As–Se–Te, представленных либо в виде $\text{As}_m\text{Se}_n\text{Te}_{1-m-n}$ (a), либо в виде $\text{Te}_t(\text{As}_x\text{Se}_{1-x})_{1-t}$ (b). Светлыми треугольниками показаны значения m , m_{PFA} и x , x_{PFA} для тройных стекол, а светлыми квадратами — для бинарных стекол. Стандартом служил сплав $\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,2}\text{Te}_{0,4}$.

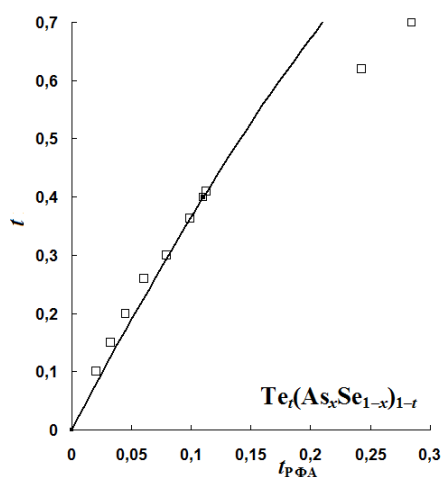


Рис. 2. Градуировочные зависимости $t = f(t_{\text{PFA}})$ для трехкомпонентных стекол As–Se–Te, представленных в виде $\text{Te}_t(\text{As}_x\text{Se}_{1-x})_{1-t}$. Светлыми квадратами показаны значения t и t_{PFA} для всех исследованных тройных стекол. Стандартом служил сплав $\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,2}\text{Te}_{0,4}$.

Однако наблюдается несовпадение расчетных и экспериментальных зависимостей в области $t > 0,25$. Это связано с тем, что теллур, мышьяк и селен имеют существенно различные рентгеноспектральные характеристики (энергии характеристических линий и краев поглощения, сечения поглощения, выходы флуоресценции), и поэтому замещение мышьяка или селена на теллур при фиксированном x ведет к изменению доли излучения теллура и к невозможности использовать метод стандарта для определения содержания теллура в сплавах $\text{Te}_t(\text{As}_x\text{Se}_{1-x})_{1-t}$ при $t > 0,25$.

МОДЕЛЬ U-МИНУС ЦЕНТРОВ ОЛОВА В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

К.У. Бобохужаев¹, А.В. Марченко², А.В., Николаева², Н.П. Серегин²,
А. Шалденкова²

¹Национальный университет Узбекистана, 100174, Ташкент, Узбекистан

²Российский государственный педагогический университет им. А.И Герцена,
191186, Санкт-Петербург, Россия

тел: (812) 5718948, эл. почта: qudratman@mail.ru

Нами рассчитаны плотности состояний и тонкая структура мессбауэровских спектров двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией (*U*-минус центров олова) в стеклообразных халькогенидах мышьяка и германия для случая отрицательной корреляционной энергии (рис. 1). Для амфотерных *U*-минус центров олова в стеклообразных халькогенидах мышьяка и германия реакция распада нейтрального состояния имеет следующий вид:



здесь верхний индекс обозначает зарядовое состояние, а нижний - координационное состояние центра олова.

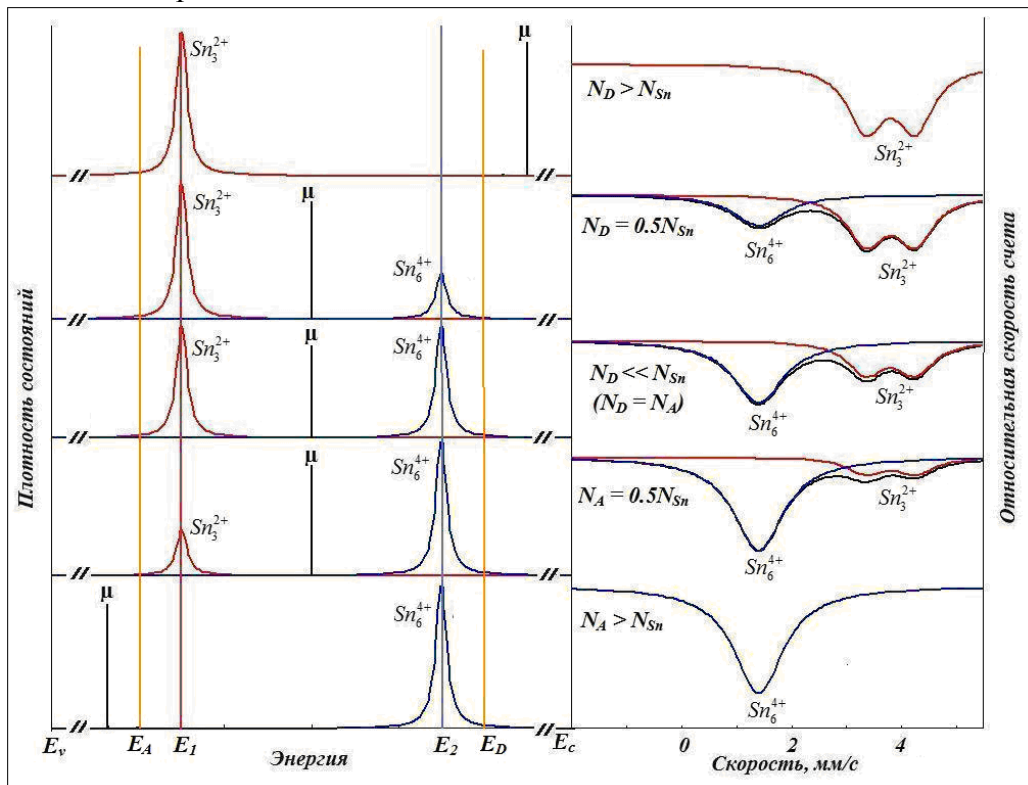


Рис. 1. Модели для плотности состояний и тонкой структуры мессбауэровских спектров двухэлектронных центров олова с отрицательной корреляционной энергией в стеклообразных халькогенидах мышьяка и германия. Обозначения: E_A и E_D — энергия ионизации мелких акцепторов и доноров соответственно.

Для перекомпенсированного полупроводника ($N_D > N_{Sn}$ или $N_A > N_{Sn}$, где N_D и N_A концентрации донорных и акцепторных центров) химический потенциал μ будет находится между разрешенной зоной и уровнем мелкого донора (акцептора), а мессбауэровский спектр должен отвечать центрам Sn_3^{2+} (квадрупольный

дублет) или Sn_6^{4+} (синглет). Для частичного компенсированного полупроводника μ будет закреплен между уровнями E_1 и E_2 , тогда как мессбауэровский спектр должен отвечает суперпозиции одиночной линии Sn_6^{4+} и квадрупольного дублета Sn_3^{2+} , причем площади под этими спектрами должны зависеть как степени компенсации, так и от природы электрической активности компенсирующей примеси. Наконец, для собственного полупроводника ($N_D = 0, N_A = 0$ или $N_D = N_A$) μ будет закреплен между уровнями E_1 и E_2 , а мессбауэровский спектр должен отвечать суперпозиции одиночной линии Sn_6^{4+} и квадрупольного дублета Sn_3^{2+} , причем площади под этими спектрами должны быть одинаковыми.

Определение параметров микроскопической модели U -минус центров олова в стеклообразных халькогенидах мышьяка было проведено на примере стекол $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x-y}(\text{SnSe})_x(\text{Te}_2\text{Se}_3)_y$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x-y}(\text{SnSe})_x(\text{GeSe})_y$. Поскольку олово образует в запрещенной зоне этих стекол амфотерные U -минус центры то в запрещенной зоне стекол образуются два энергетических уровня — донорный E_d и акцепторный E_a . Как видно из рис. 2, стекла демонстрируют собственную проводимость и отсутствие примесной проводимости. Оптическая и термическая ширины запрещенной зоны одинаковым образом зависят от состава стекол и близки по величине. Следовательно, химический потенциал μ находится вблизи середины запрещенной зоны, энергетические уровни E_d и E_a находятся вблизи E_v и E_c соответственно, а корреляционная энергия U сопоставима по величине с шириной запрещенной зоны стекла. На рис. 3 приведена диаграмма энергетических уровней олова в таллиевых («узкозонных») и германатных («широкозонных») полупроводниковых стеклах.

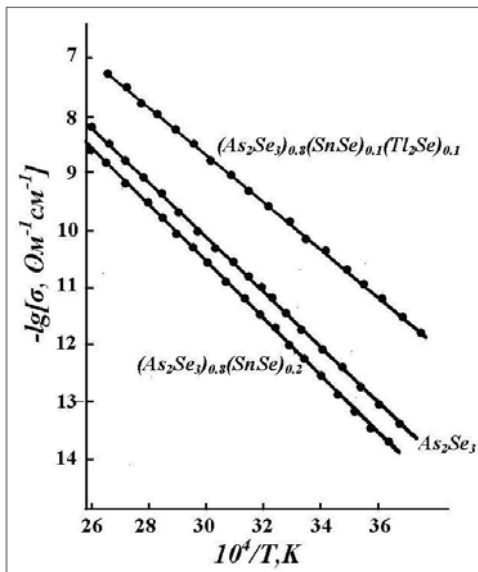


Рис. 2.

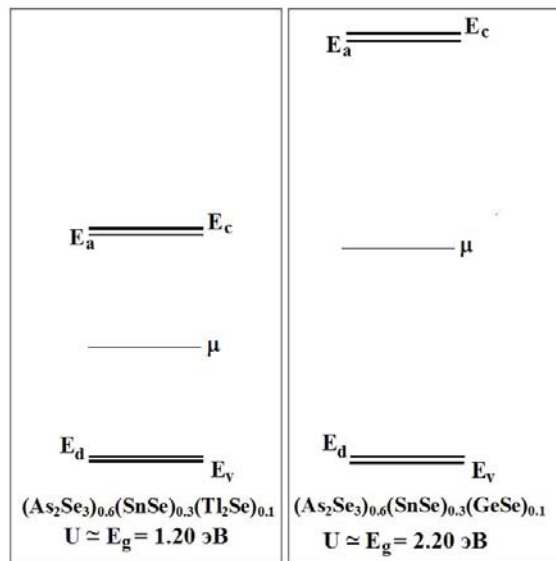


Рис. 3.

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности стекол.

Рис. 3. Диаграммы энергетических уровней примесных атомов олова в таллиевых и германатных стеклах.

Таким образом, предложена модель, позволяющая интерпретировать данные мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn в стеклообразных халькогенидных полупроводниках в рамках модели амфотерных двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией.

ЯГР СПЕКТРЫ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТЕКОЛ $AsSe_{1.5}Sn_x$

Е.В. Школьников¹

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,
Санкт-Петербург, 194021, Институтский пер.,5
тел. (812) 670-93-44, эл. почта: eshkolnikov@yandex.ru

В докладе обсуждаются ближайшее окружение атомов олова и вероятная структурно-химическая модель склонных к объемной нуклеации полупроводниковых стекол $AsSe_{1.5}Sn_x$ ($x \leq 0.3$) по данным спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГРС) на ядрах ^{119}Sn , измерения микротвердости H , параметров собственной электропроводности, а также с использованием других данных[1]. Стекла синтезировали методом вакуумной плавки из особо чистых элементарных веществ или из соединений $SnSe$, $SnSe_2$ и As_2Se_3 в интервале 900–1200К с последующей закалкой ампул. Спектры ЯГР на ядрах ^{119}Sn снимались на спектрометре электродинамического типа при температуре 78 или 293К. Монолитные стекла $AsSe_{1.5}Sn_x$ массой 3 г получены жесткой закалкой при содержании Sn 9 ат. %.

Таблица 1. Параметры спектров ЯГР ^{119}Sn в стеклах $AsSe_{1.5}Sn_x$, кристаллах $SnSe_2$ и $SnSe$ ($T=78 K$).

x	Ат. % Sn	Вещества для синтеза	Sn(IV)			Sn(II)				
			$\delta(SnO_2)$ ± 0.02	Γ ± 0.03	f, %	$\delta(SnO_2)$	Δ	Γ	f	S
			мм/с			± 0.04 мм/с		%		
0.025	1.0	$^{119}Sn, As, Se$	1.62	1.13	13	–				–
0.132	5.0	$^{119}Sn, As, Se$	1.64	1.03	11	3.84				4
0.132	5.0	$^{119}Sn, As_2Se_3$	1.62	1.04	9	3.85			0.9	5
0.132	5.0	$SnSe_2, As, Se$	1.64	1.09	10	3.83			1	4
0.132	5.0	$SnSe, As, Se$	1.63	1.04	11	3.82				5
0.16	6.0	$^{119}Sn, As, Se$	1.64	1.10	12	3.80		1.6	1	8
0.20	7.4	Sn, As, Se	1.63	1.04	11	3.55	0.97	1.3	2	15
0.247	9.0	Sn, As, Se	1.61	1.02	9	3.44	0.92	1.1	3	23
0.278	10	Sn, As, Se	1.60	1.03	10	3.35	0.80	0.84	5	29
–	33.3	$SnSe_2$	1.33	0.80	11	–				–
–	50.0	$SnSe$	–			3.33	0.73	0.75	13	100

Спектр ЯГР $^{119}Sn(IV)$ в $SnSe_2$ представляет собой одиночную линию. Для спектра ЯГР $Sn(II)$ характерно квадрупольное расщепление Δ , вызванное неэквивалентностью химических связей $Sn-Se$ (табл.1). Вероятность эффекта Мессбауэра в поглотителе f при 78 К примерно одинакова (9–13%) для кристаллов $SnSe_2$, $SnSe$ и исследованных стекол; при повышении температуры до 293 К величина f для $Sn(IV)$ и $Sn(II)$ в стеклах падает в ~ 10 раз, а в кристаллах уменьшается в ~ 4 раза.

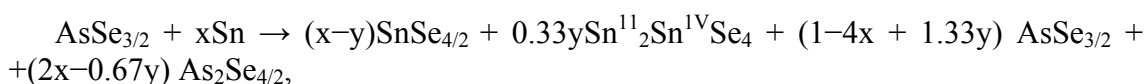
Таблица 1. Структурно-химическая модель и физические свойства закаленных стеклообразных сплавов $AsSe_{1.5}Sn_x$.

x	Концентрация с.е. $\times 100$, моль/см ³				d_{293} , г/см ³	H_{293} , кг/мм ²		E_g , эВ	$-\lg(\sigma_{293})$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
	SnSe _{4/2}	SnSe _{3/3}	AsSe _{3/2}	As ₂ Se _{4/2}		опыт	расчет		
0.00	–	–	2.38	–	4.601	153±4	–	1.70	12.0
0.025	0.06	–	2.12	0.12	4.613	156±4	155	1.71	12.1
0.077	0.18	–	1.58	0.35	4.626	162±3	160	1.72	12.3
0.13	0.28	0.012*	1.07	0.57	4.641	164±4	166	1.74	12.5
0.16	0.32	0.028*	0.84	0.67	4.660	169±2	169	1.66	12.0
0.20	0.37	0.065**	0.53	0.80	4.698	173±3	174	1.55	11.5
0.22	0.38	0.084**	0.42	0.85	4.721	175±3	176	1.51	11.1
0.25	0.40	0.12	0.27	0.94	4.770	176±5	179	1.38	10.2
0.28	0.42	0.17	0.10	1.00	1.785	179±6	183	1.33	9.7

* с.е. $Se_{2/2}SnSe_{1/3}$. ** с.е. $Se_{1/2}SnSe_{2/3}$.

При 5–6 ат.% в стеклах наблюдается недостаток селена для образования с.е. $SnSe_{4/2}$ и изменяется характер зависимостей плотности d и параметров собственной электропроводности стекол $AsSe_{1.5}Sn_x$ (табл.2). В соответствии с нашей моделью в стеклах с 5–6 ат.% Sn атомы Sn(IV) образуют тетраэдрические с.е. $SnSe_{4/2}$, а атомы Sn(II) — тригонально-пирамидальные с.е. $Se_{2/2}SnSe_{1/3}$, содержащие трехкоординированные атом Sn и один атом Se с донорно-акцепторной связью $Se: \rightarrow Sn$, а также два двухкоординированных атома Se с 2 мостиковыми связями $Se-Sn$. При увеличении содержания олова до 7,4 ат.% структура локального окружения атомов Sn(II) приближается к таковой в кристалле SnSe.

В условиях нарастающего дефицита Se для насыщения валентных связей Sn и As в стеклообразующих расплавах $AsSe_{1.5}Sn_x$ ($x \leq 0.3$) повышается вероятность структурно-химического превращения



где $(x-0.67y)/x$, $0.67y/x$ – доли атомов соответственно Sn^{IV} и Sn^{II} от общего числа атомов олова в стекле, определяемые методом ЯГРС.

Литература

[1] Е.В.Школьников. *Физ. и хим. стекла* **39** 529 (2013)

СТРУКТУРА И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ С РАЗЛИЧНЫМИ РАЗМЕРАМИ КРИСТАЛЛИКОВ

М.М. Тагиев, Т.Д. Алиева, Г.Д. Абдинова, Н.М. Ахундова

Институт Физики НАНА, Баку

тел: +(994 12) 438 76 46, факс: +(994 12) 447 04 56, эл. почта: tunzalaaliyeva@mail.ru

Монокристаллы твердого раствора систем Bi-Sb являются наиболее эффективными термо- и магнитотермоэлектрическими материалами при температуре ≈ 77 К. Недостатком таких монокристаллических материалов является малая механическая прочность из-за слоистости структуры, что значительно ограничивает их практическое применение.

В данной работе получены достаточно прочные (в 2,0–2,5 раза выше, чем монокристаллические [1]) экструдированные образцы твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, с размерами кристалликов исходных порошков от 50 до 1000 мкм и исследованы их текстура, электрические свойства и теплопроводность. Текстура образцов была определена с помощью рентгеновской установки ДРОН-3, согласно методике, описанной в [2]. Опыты проводились методами наклона и поворота на указанной установке в геометрии однокристалльного спектрометра при фокусировке по Бреггу–Брентано в дебаеграммы (излучения $\text{CuK}\alpha$). Плоскость образца и счетчик устанавливали в положении рефлекса 0015. Анализировалась интенсивность линии (110) (интенсивность этой линии самая высокая). Из-за трудности приготовления эталонного образца (образца, не имеющего текстуры) нами в качестве эталонного был принят образец с размерами зерен 50 мкм и степень текстуры (т.е. интенсивность линии (110), соответствующая преимущественной ориентации кристаллов вдоль оси экструзии) образцов с другими размерами зерен определяли относительно данного образца.

Установлено, что при экструзии поликристаллического материала твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ за счет пластической деформации возникает аксиальная текстура т.е. часть зерен поликристалла ориентируется так, что их тригональная ось становится параллельной оси экструзии (таблица).

Выяснено, что текстура и тепловые электрические параметры экструдированных образцов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ очень чувствительны к размерам кристалликов и послеэкструзионному отжигу (таблица).

При экструзии твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, за счет пластической деформации, в нем одновременно с образованием текстуры происходит и образование структурных дефектов. Эти дефекты являются центрами рассеяния для носителей тока и уменьшают их подвижность. Одновременно происходит и увеличение концентрации носителей тока, вызванное образованием электрически активных центров на дефектах. Эти факторы оказывают влияние и на кинетические параметры образцов.

Максимальная степень текстуры наблюдается в образцах с размерами зерен ≈ 160 –200 мкм. Во всех случаях послеэкструзионный отжиг приводит к уменьшению степени текстуры, что объясняется разориентацией зерен за счет тепловой энергии. В экструдированных твердых растворах $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ образцы с размерами зерен ≈ 630 мкм при термообработке мало меняют свою текстуру. Наблюдается определенная корреляция между структурой (текстурой) и кинетическими параметрами образцов.

Таблица. Зависимости термоэлектрических параметров экструдированных образцов твердых растворов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ от размеров зерен (d) при температуре $\sim 77\text{ K}$

Размер зерен, мкм	Непрошедших отжиг				Прошедших отжиг при $\sim 503\text{ K}$			
	Степень текстуры, в отн. един.	σ , $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\alpha \times 10^6$, В/К	$\chi \times 10^2$, Вт/см·К	Степень текстуры, в отн. един.	σ , $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\alpha \times 10^6$, В/К	$\chi \times 10^2$, Вт/см·К
50	1,0	8124	-66	3,35	0,38	13436	-140	4,82
100	0,50	8012	-84	3,51	0,40	12788	-136	4,45
160	0,60	5822	-34	2,98	0,48	8478	-134	4,21
200	0,62	8972	-52	3,48	0,46	12656	-132	4,18
315	0,48	5189	-127	2,35	0,39	6518	-160	3,12
630	0,60	2411	-173	2,63	0,55	5250	-182	3,02
1000	0,50	2114	-175	2,85	0,52	4850	-180	3,12

В неотожженных образцах при низких температурах носители заряда, в основном, рассеиваются от структурных дефектов и границ зерен. С ростом размеров концентрация дефектов внутри зерен, а также границы зерен уменьшаются. Поэтому с ростом размеров зерен подвижность носителей заряда в образце растет и их концентрация, обусловленная ионизированными дефектами, уменьшается.

По данным коэффициента Холла и удельной электропроводности была рассчитана холловская подвижность $\mu = R_H \sigma$ носителей заряда в исследованных образцах твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$. Расчеты показали, что с ростом размеров зерен и при термообработке значение n в зависимости $\mu \propto T^{-n}$ растет. Значение n в образцах, непрошедших термообработку в зависимости от размеров зерен меняется от 1,4 до 1,57. После термообработки значение n меняется в пределах 1,8÷2,6. Это свидетельствует о том, что при термообработке концентрация структурных дефектов уменьшается.

Вышеприведенные рассуждения согласуются и с данными по измерениям теплопроводности экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$.

Расчеты показали, что максимальную термоэлектрическую эффективность Z при температурах ниже $\approx 200\text{ K}$ имеют экструдированные образцы твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ с размерами зерен 630 мкм

Это обусловлено низкой общей теплопроводностью и относительно высокой подвижностью носителей заряда в этих образцах. При $\approx 77\text{ K}$ Z образца с размерами 630 мкм достигает $\approx 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что близко к значению Z для монокристаллических образцов твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$. Кроме того, максимальная магнито-термоэлектрическая добротность $Z_{\text{МТЭ}}$ при $\approx 77\text{ K}$ также наблюдается у отожженных образцов с размерами зерен 630 мкм. Поэтому такой экструдированный материал перспективен для применения в низкотемпературных термоэлектрических преобразователях.

Литература

- [1] М.М. Тагиев *Новые технологии 21 век*, 2 56 (1999)
- [2] Д.М. Хейкер и Л.С.Зевин *Рентгеновская дифрактометрия*, М.: Физматгиз 380 (1963)

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ШНУРОВАНИЯ ТОКА, ВОЗНИКАЮЩЕГО ПРИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИИ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

К.Д. Цэндин¹, Н.В. Совтус²

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

²НИУ СПбГПУ Политех, Санкт-Петербург

e-mail: tsendin@mail.ioffe.ru, spnick93@mail.ru

На данный момент изучение полупроводниковых соединений на основе халькогенидов актуально, так как способно помочь в создании более совершенных устройств записи информации, чем те, что применяются сейчас. Данные устройства могут быть разработаны после досконального изучения **эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП)**. Одно из явлений, сопровождающих эффект переключения, рассмотрено в данной работе. Оно называется **шнурованием тока** и появляется как результат S-образного ВАХ. В случае такой ВАХ ток растёт, но происходит это может при высоком и низком сопротивлениях (ВС и НС). Переход из ВС в НС происходит при V_{th} , обратный переход — при V_h . Память возникает в области разогретого шнура. Более подробно об эффектах памяти и переключения можно узнать из работ [1, 2].

Шнурование тока — резкое возрастание плотности тока на определенном участке его протекания. В настоящей работе для исследования процессов шнурования были построены графики зависимости температуры $t(x)$, являющейся решением нелинейного дифференциального уравнения (НДУ) теплопроводности:

$$t''(x) + \frac{t'(x)}{x} - (t - t_0) + \beta \exp(-1/t) = 0$$

Где $1/t = \Delta E / kT$, $x = r/r_0$ — обезразмеренная радиальная координата, ΔE — энергия активации проводимости, T — температура, β в случае ТП: $F^2 \sigma_0 Lk / 2\lambda \Delta E$ (σ_0 — проводимость при бесконечно высоких T), β в случае

ЭТП: $F^2 \sigma_0 Lk / 2\lambda \Delta E \cdot \exp(e^2 F^2 (\tau_1 + \frac{\hbar}{2kT})^3 / 3\hbar m)$, F — электрическое поле, τ_1 —

заданный временной параметр, $r_0 = \sqrt{\kappa_s L / 2\lambda}$ (κ_s — коэффициент теплоотвода, λ — коэффициент теплоотвода, L — толщина плёнки образца).

Разобраны случаи ТП (теплового пробоя) и ЭТП (электронно-теплового пробоя). Выяснено, что в случае ТП удаётся построить численное решение, которое отличается от известного приближённого аналитического решения [1, 2] не более чем на 10% (рис.1). Тем самым доказана справедливость приближённого решения [1, 2]. В случае ЭТП показать близкое совпадение численного и приближённого аналитического решений не удалось (рис. 2). Также не удалось согласовать решение с условием, по которому определенный параметр $\alpha \ll 1$ (параметр принимал значение в диапазоне [0.1; 0.2]). В обоих случаях, как для ТП, так и для ЭТП решалась задача Коши при заданных значениях начальных t и t' .

Производная t' на границе ХСП образца подбиралась вручную.

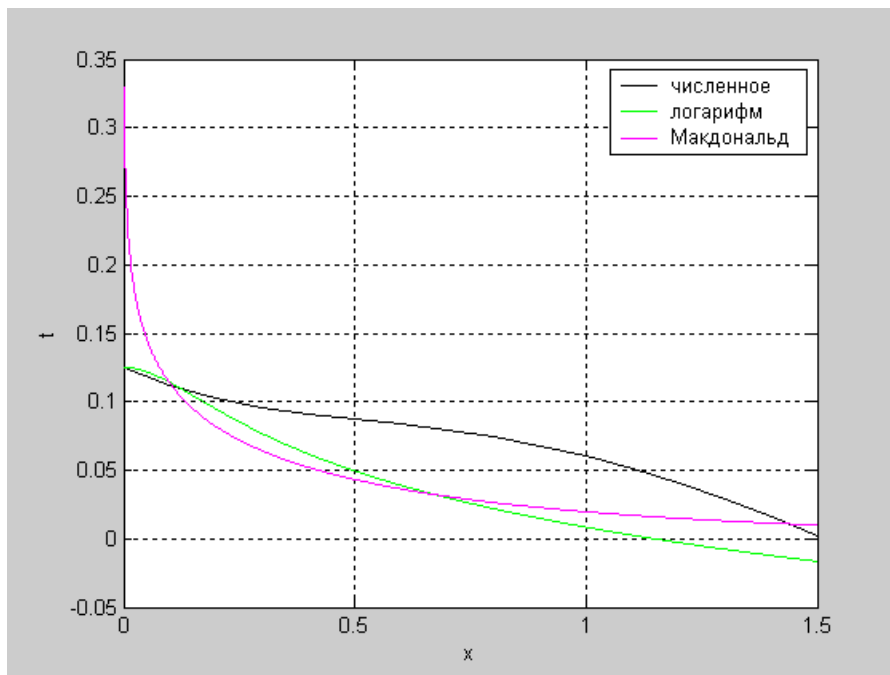


Рис.1 График $t(x)$ (Случай ТП).

$$\beta = 1.5 \cdot 10^4 \quad t_0 = 2 \cdot 10^{-3}$$

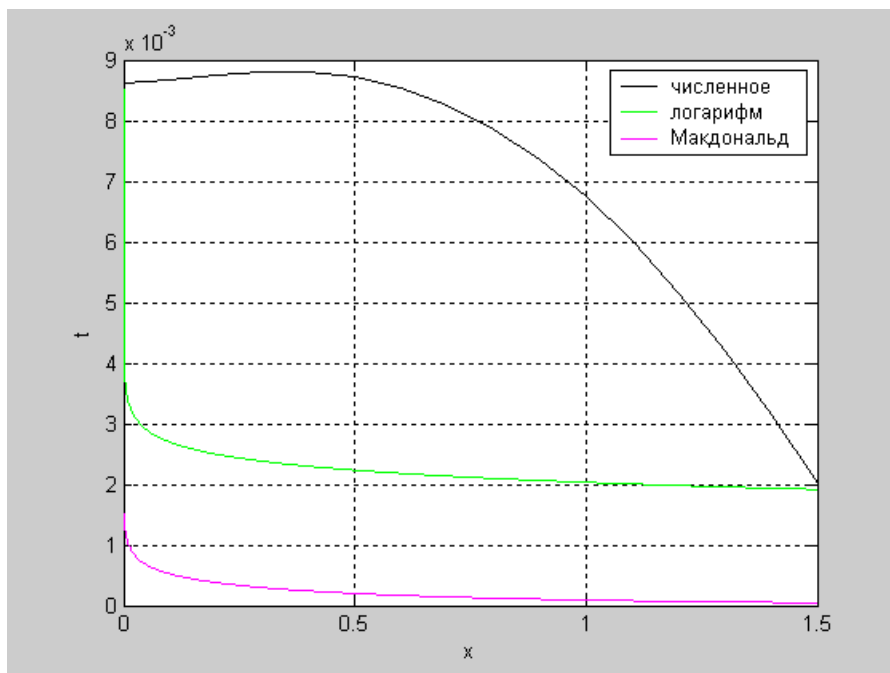


Рис.2 График $t(x)$ (Случай ЭТП).

$$\beta = 5 \cdot 10^3 \quad t_0 = 2 \cdot 10^{-3}$$

Красная и зеленая линии- это приближённые аналитические решения справедливые в разных диапазонах температур.

Литература

[1] Гельмонт Б.Л. Цэндин К.Д. *Электронные явления в некристаллических полупроводниках*. Л: Наука, 1976, с.177

[2] Гельмонт Б.Л. Цэндин К.Д. *ФТП* Т.10 №6 с.1119 (1976)

СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИСПЕРСНОГО СУЛЬФИДА ЦИНКА И ТВЁРДОГО РАСТВОРА $Zn_xCd_{1-x}S$

Н.М.Сергеева, С.П. Богданов

Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

тел: (812) 494-9397, факс: (812) 712-17791, эл. почта: Alnserg41@mail.ru

Неорганические полупроводниковые наногетерогенные структуры [1] на основе сульфида цинка, а также твёрдого раствора $Zn_{1-x}Cd_xS$ — объекты исследования современной физики, полупроводниковой оптоэлектроники, в том числе фотокатализаторов солнечной энергетики [2, 3]. Замена традиционных методов синтеза позволяет контролировать состав и дисперсность продуктов. Наиболее перспективным является синтез полидисперсных частиц коллоидным методом в жидкой среде, позволяющий одновременно проводить легирование в присутствии стабилизаторов и модифицирующих добавок [3]. Для понимания механизма изменения спектрально-оптических свойств необходимо изучение тонкой структуры и предсказания местоположения в кристаллической решётке легирующих добавок.

Цель данной работы получить коллоидным методом [4] люминофор и изучить его структурные и оптические характеристики.

В ходе работы были синтезированы три серии полидисперсных сульфидных материалов. В первой серии (обр. 1–3) синтезированы твёрдые растворы $Zn_{1-x}Cd_xS$ легированные различными способами. Во второй серии (обр. 4, 5) в раствор, из которого осаждали люминофор, добавляли стабилизатор и модифицирующую добавку, обладающие оптическими свойствами — поливиниловый спирт (ПВС) и ПЭГ-400, соответственно. В третьей серии (обр. 6–8) был синтезирован сульфид цинка легированный различными способами.

В работе исследованы фазовый состав, структурные характеристики, а также оптические и люминесцентные свойства синтезированных образцов. Получены спектры фотолюминесценции (ФЛ), электронные спектры диффузного отражения, рассчитаны коэффициенты поглощения [5] и относительная яркость ФЛ. По спектрам поглощения исследовали межзонную люминесценцию и определяли оптическую ширину запрещённой зоны. По спектрам ФЛ определяли координаты цветности [6]. Структуру образцов изучали методом рентгеновского анализа на дифрактометре «Дифрей». Полученные дифрактограммы образцов обрабатывали с использованием программы DIFWIN [7]. Фазовый состав осадков индицировали, как ZnS , твёрдый раствор $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$ и $NaCl$ с помощью картотеки JC PDS.

Было установлено, что марганец, хлорид натрия вызывают ориентированное искажение структуры кубической гранецентрированной решётки сульфидов. Поэтому кубическую кристаллическую решётку удобнее рассматривать в гексагональных осях с параметрами $c(\Gamma)$ и $a(\Gamma)$. Как видно из таблицы марганец и хлорид натрия позволяют тонко увеличить параметры твёрдого раствора, как в гексагональных, так и в кубических осях. Анализ параметров $c(\Gamma)$ и $a(\Gamma)$ в гексагональных осях показывает, что в процессе формирования твёрдого раствора атомы кадмия замещают атомы цинка. Ориентированное тонкое искажение решётки обусловлено формированием спаренных гофрированных гексагональных слоёв в кубической структуре сульфидных образцов [8].

А это позволяет марганцу и хлору встраиваться упорядоченно между ориентированными гексагональными слоями, что значительно улучшает оптические свойства сульфидных люминофорных материалов (рис. 1).

Таблица 1. Составы и кристаллическая структура полученных образцов

№ обр.	Кристаллическая основа	Легирующие добавки	Добавки в раствор	Параметры кристаллической решётки		
				a (куб), нм	c(г), нм	a(г), нм
1	$Cd_{1-x}Zn_xS$	нет	нет	0,5479	0,5181	0,3878
2	$Cd_{1-x}Zn_xS$	NaCl	нет	0,5609	0,9528	0,3928
3	$Cd_{1-x}Zn_xS$	Mn + NaCl	нет	0,5471	0,9476	0,3878
4	$Cd_{1-x}Zn_xS$	Mn + NaCl	ПВС	0,5492	0,9513	0,3884
5	$Cd_{1-x}Zn_xS$	Mn + NaCl	ПВС + ПЭГ-400	0,5483	0,9497	0,3825
6	ZnS	нет	нет	0,5316	0,9207	0,3750
7	ZnS	NaCl	нет	0,5321	0,9216	0,3761
8	ZnS	Mn + NaCl	нет	0,5354	0,9273	0,3750

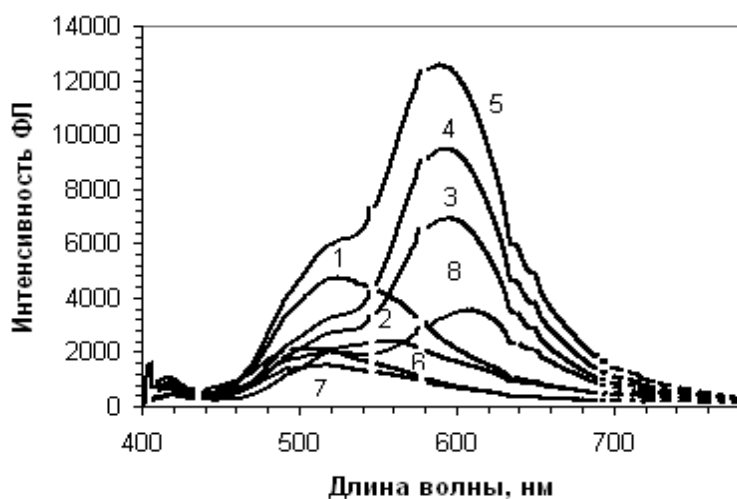


Рис. 1 Спектры ФЛ сульфида цинка и твёрдого раствора. Обозначения номеров образцов в тексте.

В итоге, наиболее высокая интенсивность и относительная яркость ФЛ отмечена у твёрдого раствора, содержащего Mn + NaCl полученного в присутствии ПВС и ПЭГ-400 (обр. № 5). Кроме того, это позволило получить оранжевую люминесценцию с координатами цветности $X = 0,486$, $Y = 0,455$.

Литература

- [1] А.А. Елисеев, А.В. Лукашин *Функциональные материалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова.* - (М.: ФИЗМАТЛИТ), 456 с. (2010)
- [2] J. Lu, Ying Dai, Meng Guo, Wei Wei, Yandong Ma, Shenghao Han, and Baibiao Huang *ChemPhysChem* **13** p.147– 154 (2012)
- [3] Н. М. Сергеева, Н.М Шмидт *Physcon 2011, Le`on, Spain, 5-8 September* (2011)
- [4] Н.М. Сергеева, М.Н. Цветкова, С.П. Богданов, Н.Н. Павленко *Материалы научной конференции, посвящённой 185-й годовщине образования СПб ГТУ (технического университета)* (СПб) 422 с. (2013)
- [5] P. Kubelka and F. Munk *Z. Techn. Phys.* **12** p. 593 – 599 (1931)
- [6] Т.Б. Чистякова, В.В. Бахметьев, Ю.И. Шляго, П.И. Комаров, А.А. Дембский *Материалы НПК, посвящённой 182-й годовщине образования СПб ГТУ (технического университета)* (СПб). 75 с. (2010)
- [7] С.П. Богданов *Рентгеноструктурный анализ углеродистых материалов* (СПб: СПбГТИ) 26 с (2013)
- [8] С.П. Богданов *Физика и химия стекла* **34** с. 281–288 (2008)

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Pb–Yb–Se

А.Б.Абасов, О.М.Гасанов, Дж.И. Гусейнов

Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку
1959oktay@mail.ru

Соединения с участием лантаноидов представляют собой практически неискаемый источник материалов с уникальными свойствами. Многие сплавы с участием лантаноидов являются достаточно перспективными для различных областей техники. Изменяя составы, можно добиться необходимых сочетаний физических свойств и создать сплавы с требуемыми характеристиками.

Электрофизические свойства сплавов системы Pb–Yb–Se были исследованы в широком температурном интервале 85–685К. В указанном температурном интервале были исследованы: удельная электропроводность (рис. 1) и коэффициент Холла (рис. 2).

Как видно, по температурной зависимости удельной электропроводности σ от азотной температуры до температуры порядка 400–500 К уменьшается с увеличением температуры, с последующим резким увеличением удельной электропроводности при дальнейшем нагревании образца. Для всех образцов сплавов системы Pb–Yb–Se наблюдается увеличение по абсолютному значению электропроводности с увеличением процентного содержания иттербия Yb, то есть иттербий ведет себя, как донор. Так же важно отметить, что до комнатной температуры для сплавов систем содержащих иттербий Yb температурная зависимость электропроводности носит пологий характер, а затем, пройдя для каждого состава свою экстремальную точку, изменяет характер хода температурной зависимости электропроводности на более характерный резкий ход.

При сравнительном анализе сплавов системы Pb–Yb–Se с исходным веществом PbSe видно, что с появлением иттербия электропроводность всегда увеличивается, а так же появляется изменение в температурном ходе зависимости электропроводности, отмеченные выше, которые отсутствуют у исходного вещества PbSe.

С увеличением Yb в твердом растворе увеличивается общее число донорных уровней, то есть появляется возможность создания примесных зон проводимости, которые перекрываются с зоной проводимости.

Из рис. 2 сравнительного анализа хода температурной зависимости коэффициента Холла для сплавов систем Pb–Yb–Se и исходного вещества PbSe, видно, что этот ход не зависит от температуры, оставаясь неизменным почти до температур порядка 400–500К. Затем при дальнейшем увеличении температуры происходит резкое уменьшение коэффициента Холла. Увеличение в составе исходного вещества PbSe иттербия приводит к уменьшению значения коэффициента Холла, то есть увеличивается концентрация носителей заряда.

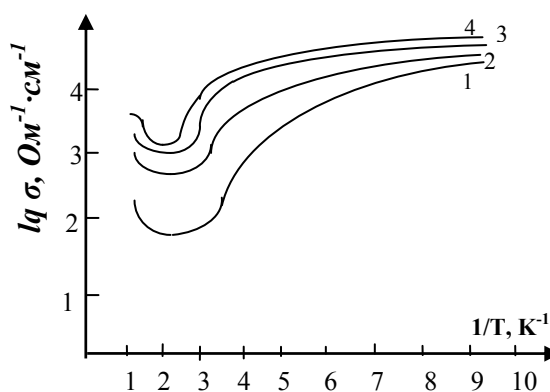


Рис 1. Температурные зависимости удельной электропроводности сплавов системы: 1–PbSe, 2 – Pb_{0,98}Yb_{0,02}Se, 3 – Pb_{0,96}Yb_{0,04}Se, 4– Pb_{0,98}Yb_{0,02}Se.

По нашему мнению ширина зоны проводимости сплавов системы Pb–Yb–Se мала до такой степени, что не все электроны могут участвовать в переносе заряда. По-видимому, качественные изменения зонной структуры можно объяснить тем, что хаотически распределенный в пространстве заряд примесей иттербия, создает дополнительный флуктуирующий от точки к точке электростатический потенциал, который смещает края валентной зоны и зоны проводимости исходного вещества PbSe. За счет искривления в зоне проводимости и в валентной зоне создаются такие состояния, которые в исходном веществе соответствуют запрещенной зоне. Таким образом, появляется «хвост» плотности состояний простирающийся вглубь запрещенной зоны.

До комнатной температуры ход температурной зависимости коэффициент Холла сплавов систем Pb–Yb–Se слабо зависит от температуры. Причем подвижность сплавов уменьшается слабее, чем у исходного вещества PbSe. По ходу температурной зависимости коэффициент Холла определено, что в отличие от исходного вещества, в которых преобладают рассеяния на акустических фонах решетки, в сплавах значительное место занимает рассеяние на ионизированных примесях. Так как иттербий усиливает вырождение, то зависимость подвижности от температуры в сплавах оказывается слабее, чем у исходного вещества. Другая причина слабой зависимости подвижности в сплавах от температуры скрывается в температурной зависимости эффективной массы. Из сравнительного анализа видно, что увеличение количества иттербия способствует

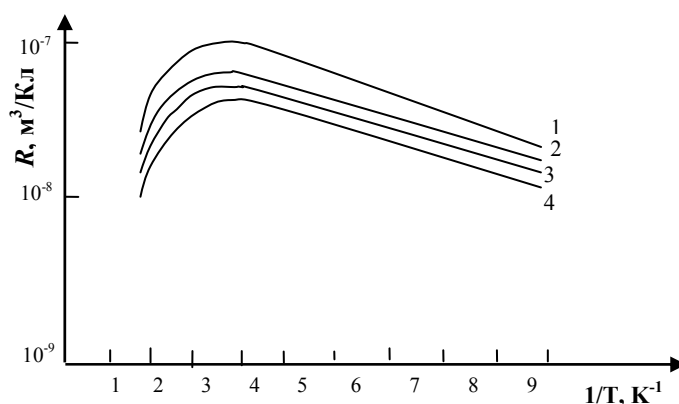


Рис 2. Температурные зависимости коэффициента Холла сплавов системы: 1—PbSe, 2 — Pb_{0.98}Yb_{0.02}Se, 3 — Pb_{0.96}Yb_{0.04}Se, 4 — Pb_{0.98}Yb_{0.02}Se.

росту подвижности в сплавах в сравнение с исходным веществом. Это можно объяснить уменьшением количества межэлектронных столкновений в сплавах системы Pb–Yb–Se.

Исследованные сплавы системы Pb–Yb–Se имеют следующие преимущества перед исходным веществом PbSe: устойчивость состава и свойств, вплоть до температур плавления; возможность изменения в более широких пределах физических свойств, при их оптимальном сочетании. Так же в пользу получения и исследования свойств, тройных халькогенидов, говорит, то, что тройные сплавы по сравнению с двойными, имеет более низкую температуру плавления, то есть технологически легче получаемые и менее загрязняемые при синтезе.

Литература

- [1] О.М.Хасанов. «Impact of γ -radiation on some kinetic effects in the alloys of $Eg_xSn_{x-1}Se$ systems», *The V international conference «Perspectives of peaceful use of nuclear energy»* November 21–23, 2012 Baku, Azerbaijan
- [2] О.М.Гасанов, М.И.Мургузов, Х.А.Адгезалова «Кинетические процессы в сплавах системы $Yb - Pb - X$, где $X = S; Se, Te$ », *Международная конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах»*, г. Кемерово, 1998
- [3] Ю.И.Равич, Б.А.Ефимов, И.А.Смирнов «Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца». М. 1968г., 383ст.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК GST, ЛЕГИРОВАННЫЕ МЕДЬЮ

С.А. Дюсембаев, Ж.К. Толепов, Н.Р. Гусейнов, Н.Ж. Алмасов, О.Ю. Приходько,
С.Я. Максимова, А.Е. Базаркулова

НИИЭТФ КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

тел: (727) 377-3412, факс: (727) 377-3174, эл. почта: sanjik_ganjik@mail.ru

В настоящее время халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) стали активно внедряться в устройствах хранения и записи информации в качестве ячеек памяти нового поколения класса Phase Change Random Access Memory (PCRAM). Пленки ХСП применяют в виде активного слоя в элементах памяти на основе системы Ge–Sb–Te. Составы данной системы обладают механизмом обратимых фазовых превращений из аморфного состояния в кристаллическое при воздействии импульсов напряжения или лазерного излучения. Предполагается, что легирование составов системы Ge–Sb–Te металлами позволит улучшить параметры записи таких устройств как Flash-память и Blue-Ray диски, и способствовать созданию элементов памяти нового поколения типа PCRAM.

В данной работе исследовались электрические свойства пленок состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, легированные медью.

Для изучения электронных свойств пленки напылялись на полиимидные подложки типа «каптон» с величиной удельного сопротивления 10^{16} Ом·см. Предварительно подложки подвергались химической и термической обработке. Образцы имели планарную конфигурацию электродов из алюминия. Для стабилизации электронных свойств проводился отжиг свежеприготовленных пленок при температуре 390 K в течении 40–60 минут.

В работе изучены температурные зависимости темновой проводимости с использованием пикоамперметра Keithley-6458. Получены значения проводимости при комнатной температуре σ_k , энергии активации проводимости E_σ , величины предэкспоненциального множителя C . Усредненные электронные параметры пленок приведены в таблице.

Состав	$\sigma_k, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$		$C, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$		$E_\sigma, \text{эВ}$	
	нагрев	охлаждение	нагрев	охлаждение	нагрев	охлаждение
$\text{Ge}_{17}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{58}\langle\text{Cu}_4\rangle$	$4.1\cdot 10^{-3}$	$4.92\cdot 10^{-3}$	$4.83\cdot 10^2$	$1.57\cdot 10^2$	0.29	0.27
$\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{11}\text{Te}_{54}\langle\text{Cu}_{5.4}\rangle$	$3.54\cdot 10^{-2}$	$2.54\cdot 10^{-2}$	$4.48\cdot 10$	$14.46\cdot 10$	0.19	0.23
$\text{Ge}_{32}\text{Sb}_{18}\text{Te}_{40}\langle\text{Cu}_7\rangle$	$4.58\cdot 10^{-6}$	$8.7\cdot 10^{-6}$	$1.71\cdot 10^2$	$3.10\cdot 10$	0.39	0.46
$\text{Ge}_{17.7}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{51}\langle\text{Cu}_8\rangle$	$5.58\cdot 10^{-3}$	$6.73\cdot 10^{-3}$	$5.28\cdot 10^2$	$1.595\cdot 10^2$	0.29	0.26
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{21}\text{Te}_{48}\langle\text{Cu}_9\rangle$	$3.8\cdot 10^{-1}$	$5.19\cdot 10^{-1}$	$4.48\cdot 10^5$	$3.24\cdot 10^5$	0.39	0.35
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{37}\langle\text{Cu}_{16}\rangle$	$2.09\cdot 10^{-3}$	$2.68\cdot 10^{-3}$	$5.63\cdot 10$	$7.37\cdot 10$	0.3	0.27

Работа выполнена в рамках гранта 0938/ГФ2 КН МОН РК

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

А.П. Авачев, С. П. Вихров, Н.В. Вишняков, М.В. Мальцев, Н. М. Толкач

Рязанский государственный радиотехнический университет (РГРТУ), Рязань
тел: (4912) 46-03-66, эл. почта: rcpm-rgrtu@yandex.ru

Целью данных исследований являлось определение режимов работы КРС-спектрометра на базе зондовой научно-исследовательской лаборатория (ЗНИЛ) Ntegra-Spectra (НТ-МДТ, Россия) для минимизации вероятности изменения структуры и фазового состояния пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при измерении спектров КРС, а также измерение спектров КРС пленки до и после ее модификации лазером.

Были исследованы 3 образца пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, отожженных при температурах 90, 120 и 150°C, получены их КРС-спектры и определены основные пики (рис. 1, 2), характеризующие структуру исследуемых пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

По оптическим изображениям и изменению спектральных диаграмм было установлено, что при локальном кратковременном воздействии зеленым лазером (длина волны 532 нм) определенной мощности, пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ меняет свое фазовое состояние. Лазерное воздействие осуществлялось локально (размер лазерного пятна на пленке от 0.5 до 1 мкм) при мощности излучения в диапазоне от 1 до 10 мВт и длительностью воздействия от 1 до 60 с.

Изменение фазового состояния проявлялось при мощности воздействия свыше 5 мВт в течении времени большего 5 с. При мощности 1,5 мВт в течение 60 с таких изменений не происходило. Поэтому для получения КРС-спектров пленок ХСП структур типа $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ без их модификации была выбрана мощность воздействия лазерным излучением 1.5 мВт в течение 60 с.

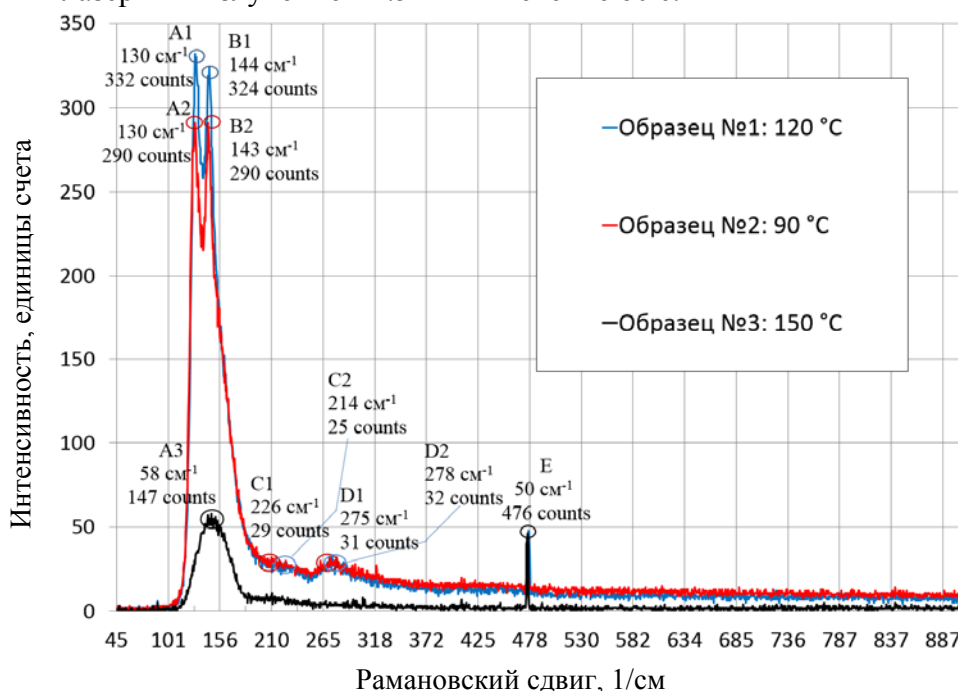


Рис. 1. КРС спектры образцов 1–3 при мощности лазера 1,3 мВт в течение 60 с.

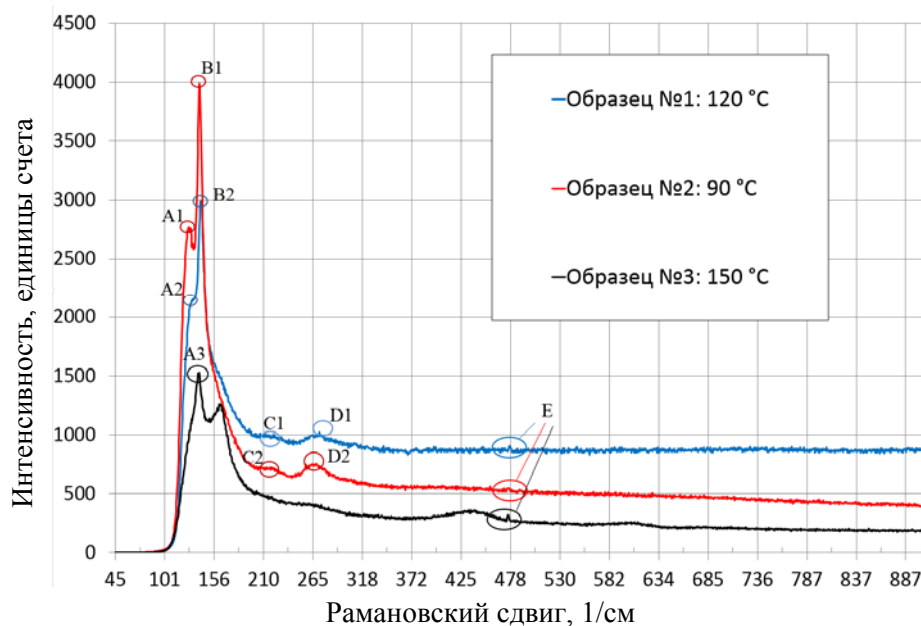


Рис. 2 КРС спектры образцов 1-3 после воздействия лазера с мощностью выше 5 мВт в течении 60 с

Спектры на рис. 1 соответствуют метастабильному состоянию пленки с кубической кристаллической структурой и хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [1]. Спектры на рисунке 2 соответствуют пленке в аморфном состоянии.

Пики A1, A2 соответствуют колебаниям связей Ge–Te. Результаты EXAFS анализов [2] подтверждают то, что в аморфной фазе этому пику соответствуют колебания A₁ моды тетраэдров GeTe_{4-n}Ge_n (n=1, 2). Пики B1, B2 соответствует колебаниям связей Sb–Te. По литературным данным, основными соединениями, дающими пики в этих диапазонах, являются Sb₂Te₃, (Te₂)Sb–Sb(Te₂), (TeSb)Sb–Sb(Te₂). Пик D1 и D2 находится в диапазоне рамановских сдвигов, которые соответствуют колебаниям связей Ge–Ge. Пики C1, C2, C3 и E не идентифицированы. Очевидно, что при увеличении температуры отжига снижается интенсивность всех пиков. Особенно сильно это проявляется на пиках A и B, отвечающих за колебания связей Ge–Te и Sb–Te, соответственно.

Таким образом, были определены режимы работы возбуждающего лазера КРС-спектрометра ЗНИЛ Ntegra-Spectra, при которых фазовое состояние пленки ХСПИ структуры типа Ge₂Sb₂Te₅ не изменяется, и режимы, при которых происходит модификация пленки. Кроме того проведены исследования пленок Ge₂Sb₂Te₅ с разной температурой отжига до и после лазерного воздействия. Показано уменьшение интенсивности пиков, связанных с колебаниями связей Ge–Te и Sb–Te и уменьшение интенсивности сигнала КРС при увеличении температуры отжига как до, так и после лазерного воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ на оборудовании РЦЗМкп РГРТУ.

Литература

- [1] А.П. Авачёв, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, С.А. Козюхин, К.В. Митрофанов, Е.И. Теруков *ФТП*. **46** (5) 609 (2012)
- [2] G. Lucovsky, D.A. Baker, M.A. Paesler, J.C. Phillips. *J. Non-Crystalline Solids*. **353** 1713 (2007)

ФОТОПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

В.Т. Аванесян

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

тел: (812) 312-44-92, факс: (812) 312-11-95, эл. почта: avanesyan@mail.ru

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) значительно отличаются по своей структуре и свойствам от аморфных полупроводников тетраэдрического типа, таких как Si и Ge. Атомы, образующие халькогенидные стекла, обладают низкой координацией, что вызывает отклонение от полностью связанной сетки за счет появления отдельных структурных групп [1]. Электрические, электрографические, оптические и другие свойства ХСП, играющие важную роль в их практическом использовании, определяются, в первую очередь, спектром локализованных электронных состояний, формирующих зарядовую структуру.

Актуальным является вопрос о поиске и изучению свойств новых материалов, а также об исследовании влияния таких факторов, как состав и дефектность структуры на их электрофизические свойства. Так, например, ХСП тройных составов, в частности, As–Se–S и As–Se–Te обладают рядом преимуществ по сравнению с бинарными соединениями на основе халькогена и мышьяка, типичными представителями которых являются сульфид и селенид мышьяка. Для них характерны низкая энергия фононов, химическая стойкость и более широкая область прозрачности в ИК-диапазоне от 1 до 18 мкм. К указанным материалам относятся также двух- и многокомпонентные стеклообразные сплавы халькогенидов (сульфидов, селенидов и теллуридов) различных металлов, например, Ge–S, Ge–Se, As–S, As–Se, Ge–S–P, Ge–As–Se, As–S–Se, As–Ge–Se–Te, As–Sb–S–Se, Ge–S–Se, Ge–Pb–S. Аморфные пленки сложных халькогенидных соединений обладают большими возможностями вариации их физико-химических свойств. Так, было установлено, что в системах Ge–Pb–S и Ge–Pb–Se существуют значительные области стеклообразования. Уже первые исследования оптических и фотоэлектрических свойств ХСП системы Ge–Pb–S показали, что они обладают интересными свойствами и являются перспективными для практического применения.

Настоящая работа посвящена исследованию фотоэлектрических свойств тонких пленок Ge–Pb–S и Ge–Pb–Se толщиной 2 мкм в видимой области спектра, входящих в сэндвич-структуру с алюминиевыми электродами. В системе Ge–Pb–S изучались составы: А — $\text{Ge}_{19,5}\text{Pb}_{20}\text{S}_{56,5}$, В — $\text{Ge}_{25}\text{Pb}_{18}\text{S}_{57}$, С — $\text{Ge}_{28,5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56,5}$, а в системе Ge–Pb–Se — состав $\text{Ge}_{11}\text{Pb}_7\text{Se}_{23}$.

Материалы системы Ge–Pb–S являются достаточно высокоомными с удельным сопротивлением $\rho = 10^{12} \div 10^{13}$ Ом·см. Кратность изменения сопротивления при освещенности $L=3000$ лк составляла значение порядка 10^3 . Система Ge–Pb–Se характеризовалась более низкой величиной $\rho = 5 \cdot 10^{10}$ Ом·см. Соответственно и кратность фототока была на два порядка меньше. Халькогенидные стекла состава А обладают рядом интересных диэлектрических свойств. Наличие неподделенных электронных пар в структуре химической связи (например, у серы) существенно влияет на пространственную конфигурацию молекул и, следовательно, участие электронов этих пар в координационных связях способно вызвать изменения взаимного расположения атомов в ближнем порядке.

Диэлектрическая проницаемость на частоте 10^3 Гц составляет достаточно большую величину (от 10 до 20). Частотная зависимость емкости характеризуется дисперсией, а тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ имеет максимум (рис. 1).

Время релаксации, определенное по положению максимума, составляет 10^{-4} с. Для интерпретации полученных зависимостей необходимо различать эквивалентные схемы образца на низких и высоких частотах. На низких частотах образец эквивалентен сопротивлению с параллельно присоединенными ловушечной и зарядовой емкостями. С увеличением частоты ловушечная емкость уменьшается и определенную роль начинает играть зарядовая емкость образца. Подтверждением определяющего вклада ловушечной емкости на низких частотах служит фотоемкостной эффект. Ряд данных свидетельствует о том, что затравочным механизмом фотостимулированных процессов служит вызванный световым возбуждением уход электрона из связывающих состояний или из состояний неподеленных пар, формирующих валентную зону [2, 3]. При световом возбуждении образца в области низких частот имеет место увеличение значения емкости. Одновременно с этим эффектом возрастают диэлектрические потери, что приводит к появлению минимума на кривой $\text{tg}\delta(f)$.

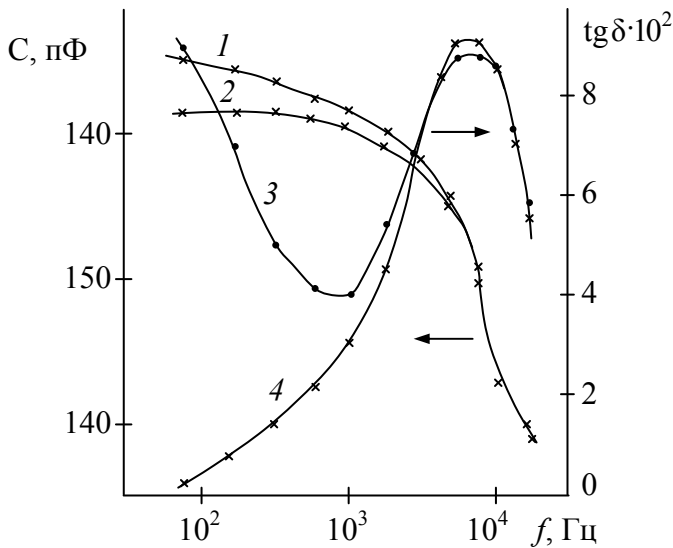


Рис. 1. Частотные зависимости емкости (1, 2) и $\text{tg}\delta$ (3,4) в темноте (2, 4) и на свету (1, 3) пленки ХСП состава А.

Добавочная электропроводность исследуемых образцов в переменном электрическом поле, рассчитанная с использованием значений диэлектрических параметров, при световом возбуждении, увеличивается с ростом частоты. К настоящему времени для ряда стеклообразных материалов уже установлено существование частотнозависимой составляющей электропроводности. Фотополаризационные процессы ослабляют межатомные связи и создают дополнительную возможность перемещения групп атомов с образованием новых квазистабильных структур. Важную роль при этом играет наличие связи S–S, что следует из существования ряда фотостимулированных явлений в пленках с избытком серы. При этом наличие фотодиэлектрического эффекта может быть связано и с процессами прыжковой проводимости.

Анализ экспериментальных данных поляризационных свойств безмышьяковистых ХСП систем Ge–Pb–S и Ge–Pb–Se позволяет заключить, что эти материалы, являясь во многом аналогами мышьяксодержащих ХСП, обладают рядом специфических свойств и закономерностей, позволяющих рассматривать их как особую группу материалов.

Литература

[1] К.Д. Цэндин (отв. ред.) *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* (С-Пб.: Наука) 486 с. (1996)

[2] К. Tanaka *Phys. Rev. B* **30** 45 (1984)

[3] [A. V. Kolobov](#), [V. Lyubin](#), [T. Yasuda](#), [K. Tanaka](#) *Phys. Rev. B* **55** 23 (1997)

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА СЕРЕБРА В РЕЖИМЕ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В.Я. Когай

Институт механики УрО РАН, Ижевск

тел: (3412) 203466, факс: (3412) 507959, эл. почта: vkogai@udman.ru

Взрывная кристаллизация (ВК), возникающая в аморфных пленках, интенсивно изучается, как экспериментально, так и теоретически. Исследование физической природы ВК важно в связи с возрастающим применением аморфных материалов в современной технике.

Инициировать ВК в аморфных пленках можно: механическим ударом, термическим нагревом, импульсом лазерного излучения, электронным пучком, импульсом ксеноновой лампы. Иногда ВК может возникать самопроизвольно (спонтанно) в процессе конденсации аморфной пленки при достижении критической толщины. Спонтанная взрывная кристаллизация наблюдалась нами в наноразмерной пленочной структуре Se/Cu [1] и Se/In [2].

В данной работе представлены экспериментальные результаты по получению нанокристаллических пленок Ag₂Se в режиме ВК.

Кинетику ВК в наноразмерной пленочной структуре Se/Ag изучали с помощью разработанного нами оригинального устройства сопряжения электронной платы L-1250 фирмы L-Card с вакуумной установкой для получения тонких пленок. Изготовленная система позволяет проводить *in-situ* исследования взрывной кристаллизации в наноразмерной пленочной структуре полупроводник/металл. Электронная плата L-1250 является быстродействующим устройством для ввода-вывода и обработки аналоговой и цифровой информации в персональных IBM-совместимых компьютерах.

Взрывные химические превращения, протекающие на границе Se/Ag, приводили к изменению электрического сопротивления гетерослоя Se/Ag. Электрическое сопротивление преобразовывалось в напряжение и регистрировалось электронной платой L-1250. Ввод данных в плату L-1250 осуществляли через контактные площадки. Контактные площадки были сформированы на стеклянной подложке по масочной технологии и представляли собой двухслойные металлические пленки Cr/Au. В межэлектродный зазор с размером (0.5 x 1.0) mm² через другую маску попеременно осаждали слой Se и Ag. Подробно методика для изучения кинетики взрывной кристаллизации в наноразмерной пленочной структуре полупроводник/металл описана нами в работе [3].

Формирование наноразмерной пленочной структуры Se/Ag осуществляли методом вакуумного термического испарения. Испарение навесок исходных компонентов Se и Ag производили из танталового и молибденового испарителей. Навески взвешивались на электронных весах ВЛР-200 с точностью 0.01mg.

Вакуум в рабочей камере и температура стеклянной подложки составляли 10⁻³ Pa и 300 K, соответственно. Для определения толщины пленок Se и Ag использовали эллипсометрический метод. Идентификацию, образующихся фаз проводили на дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker (CuK α -излучение). Обработку данных рентгеновской дифракции, осуществляли с помощью универсальной программы DIFFRAC. EVA.

Показано, что процесс ВК, возникающий при формировании наноразмерной пленочной структуры Se/Ag, приводит к скачкообразному изменению электрического напряжения с 4,83 до 0,07 V (рис.1).

Обнаружено, что взрывная кристаллизация возникает в широком интервале толщин пленок Se 70–280 nm и протекает в узком временном интервале от 2,00 до 4,52 s (рис. 1). Толщина пленки Ag во всех образцах была одинаковой и составляла 30 nm.

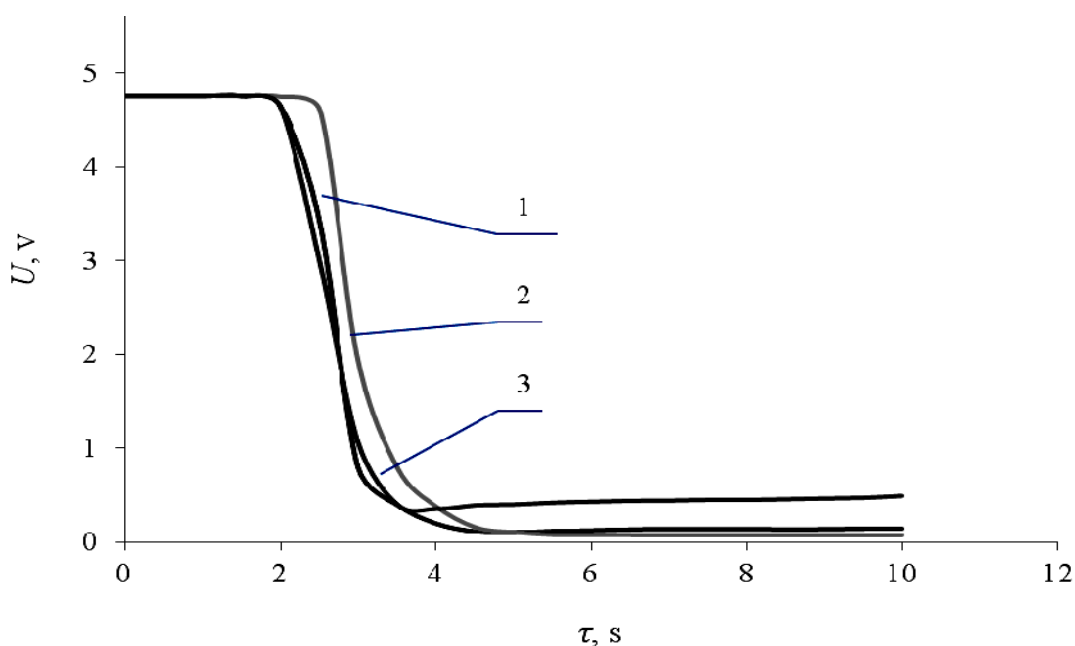


Рис.1. Кинетические кривые взрывной кристаллизации в наноразмерной пленочной структуре Se/Ag при различной толщине пленки селена: 1 — Se(70 nm)/Ag(30 nm); 2 — Se(140 nm)/Ag(30 nm); 3 — Se(280 nm)/Ag(30 nm).

Установлено, что в зависимости от соотношения толщин пленок селена и серебра в продуктах реакции после взрывной кристаллизации образуются орторомбический Ag_2Se с параметрами кристаллической решетки $a=4,333 \text{ \AA}$, $b=7,062 \text{ \AA}$, $c=7,764 \text{ \AA}$, а также гексагональный Se ($a=4.3552 \text{ \AA}$, $c=4.9495 \text{ \AA}$). Средний размер кристаллитов Ag_2Se и Se составляют 50 и 25 nm, соответственно.

Литература

- [1] В.Я. Когай, А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов *Письма в ЖЭТФ* **95** 514 (2012)
- [2] В.Я. Когай, А.В. Вахрушев *Письма в ЖТФ* **39** 34 (2013)
- [3] В.Я. Когай, А.Н. Александрович *Химическая физика и мезоскопия* **14** 633 (2012)

НОВАЯ БЕЗВАКУУМНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНИЗОТИПНЫХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ СОБСТВЕННЫЙ ОКИСЕЛ GaSb(Ox)/p-GaSb

В.Ю. Рудь¹, Ю.В. Рудь², Е.И. Теруков², Г.А. Ильчук³, М.С. Сергинов⁴

¹Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195257
Санкт Петербург, Россия

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

³Национальный университет “Львівська політехніка” 790000 Львов, Украина

⁴ Физико-математический институт, Туркменистан, г.Ашхабад

e-mail: rudvas.spb@gmail.com

Вплоть до настоящего времени гетеропереходы (ГП) инфракрасного спектрального диапазона в основном формировались обычными для полупроводниковой электроники методами жидкостной, газофазной и молекулярно-пучковой вакуумной эпитаксии на поверхности монокристаллических подложек GaSb, которые размещались в вакуумированной ростовой камере [1, 2]. В данной работе сообщается о результатах, полученных при последовательном развитии вышеперечисленных технологий получения ГП в направлении их существенного упрощения, обеспечиваемого вытекающим из возможностей безвакуумной технологии понижением коммерческой стоимости процессов формирования и, соответственно, расширения практических применений в электронике ГП р-Оx/n-GaSb.

Фотопреобразовательные гетеропереходные структуры указанного типа создавались на исходных электрически однородных монокристаллических подложках GaSb п-типа проводимости с концентрацией свободных электронов $\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T=300 \text{ К}$. Столь высокая концентрация свободных электронов обеспечивалась примесным легированием исходной для синтеза шихты чистым теллуром (99,999 вес. % Te). Монокристаллы GaSb п-типа проводимости выращивались направленной кристаллизацией близкого к стехиометрии антимионида галлия расплава с привлечением примесного легирования.

Микрорентгеноспектральные исследования локального распределения компонент в выращенных монокристаллах GaSb обнаружило соответствие атомного состава монокристаллов стехиометрическому составу данного бинарного соединения.

Для создания ГП на основе антимионида галлия в данной работе была впервые реализована попытка использования метода термообработки исходных монокристаллических пластин п-GaSb непосредственно в естественной воздушной атмосфере Земли. Поверхность исходных пластин п-GaSb<Te> в этих экспериментах использовалась двух типов. В одном из них применялся метод скалывания монокристаллов в окружающей воздушной среде, позволяющий получать пластины GaSb с плоскостями (100) и (111), а также с достигнутой механической шлифовкой произвольной кристаллографической ориентацией. Последующая термообработка пластин GaSb с плоскостями (100) и (111), а также механически полированных с произвольной кристаллографической ориентацией плоскостей при фиксированной температуре термообработки показала, что в этих экспериментах на приготовленных кристаллографических плоскостях происходит воспроизводимое образование близких по качеству и окраске тонких пленок. Последняя особенность позволяет предполагать, что кристаллографическая ориентация подложек

GaSb в формировании окисных пленок на поверхности пластин GaSb(Ox) определяющей роли не играет. Процесс термообработки кристаллов GaSb в присутствии воздушной атмосферы Земли, как правило, приводит к образованию окисной пленки на всей наружной поверхности прошедших термообработку подложек антимонида галлия, которые в итоге такой термообработки оказались однородно покрытыми тонкими интерференционными ($d_1 \approx 1 \mu\text{m}$) пленками. Эти пленки при их освещении интегральным излучением лампы накаливания в выбранных условиях термообработки воспроизводимо окрашивались в желто-золотистый цвет и воспроизводимо проявляли высокую адгезию в отношении поверхности разработанных режимов термообработки кристаллов GaSb в нормальной воздушной атмосфере Земли. При этом важно резюмировать, что окраска возникающих на всех прошедших термообработку подложках GaSb пленках определялась только условиями их термообработки. Особо отметим также и такой важный факт, который сводится к тому, что при переводе процессов термообработки пластин GaSbп- и р-типа проводимости из земной атмосферы в вакуум ($\leq 10^{-3}$ мм рт. ст.) какие-либо интерференционные пленки на поверхности подложек GaSb уже не возникали. С учетом этой закономерности, мы имеем все основания сформулировать заключение о том, что обнаружение интерференционных пленок на прошедших термообработку подложках GaSb есть не что иное, как результат проявления именно процессов поверхностного окисления исходных подложек GaSb под влиянием их взаимодействия с окружающей Земной шар воздушной средой и, конечно же, в первую очередь, с кислородом.

Представленные выше результаты исследований также показали, что окраска пленок собственного окисла р-Ox, образующихся в приповерхностной области пластин р-GaSb в основном определяется выбором (а) температуры и (б) времени термообработки исходных пластин GaSb, что дает возможности связывать обнаруженную нами трансформацию в свойствах приповерхностных пленок, которые определяются не только температурой термообработки, но и составом окружающей Земной шар воздушной среды. Анализ выполненных исследований в целом показал, что полученные результаты являются полностью воспроизводимыми и одновременно свидетельствуют также о достаточно высокой стабильности параметров воздушной атмосферы Земли за время протекающих в ней технологических процессов.

В итоге осуществления процессов самоорганизованного окисления исходно гомогенная пластина GaSb покрывается сплошной и достаточно тонкой ($\leq 1 \mu\text{m}$) пленкой собственного окисла GaSb(Ox), а затем путем механической шлифовки или химического травления удаляется со всех плоскостей за исключением одной и наиболее совершенной окисной пленки.

Литература

[1] Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, N.N. Ledentsov. 1918–1998 *Ioffe Institute. 1918-1998. Development and Research Activities*. St. Petersburg, 1998. P. 285

[2] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, О.А. Хвостикова, Н.Х. Тимошина, Н.С. Потапович, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, В.М. Андреев. *ФТП*, 2013, Т. 47, В. 2, с. 273–279

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ p-GaSb(Ox)/n-GaSb

В.Ю. Рудь¹, Ю.В. Рудь², Е.И. Теруков², Г.А. Ильчук³,

¹Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195257
Санкт Петербург, Россия

E-mail: rudvas.spb@gmail.com

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

³Национальный университет “Львівська політехніка” 790000 Львов, Украина

В представленной работе сообщается о впервые выполненных исследованиях стационарных вольтамперных характеристик и спектральных зависимостей относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетеропереходов (ГП) p-GaSb(Ox)/n-GaSb, на основании которых обсуждаются закономерности токопере­носа и фоточувствительности. Эти ГП были получены в результате осуществления пионерских исследований процессов термического взаимодействия [1, 2] антимонида галлия с компонентами воздушной оболочки Земного шара

Как показали исследования, освещение полученных ГП естественным светом вызывает появление фотонапряжения, причем кристалл подложки n-GaSb во всех измеренных ГП заряжается отрицательно, что соответствует направлению выпрямления в этих структурах. Как показали измерения фотонапряжения, его знак во всей спектральной области фоточувствительности полученных ГП сохраняется неизменным и поэтому изменения положения светового зонда вдоль фоточувствительной площади структур не влияет на величину фотонапряжения. Максимальные вольтовая и токовая фоточувствительности полученных ГП достигают ≈ 150 mV/W и 20 mA/W, соответственно, и наблюдаются, как правило, при освещении ГП со стороны пленки p-Ox.

В формировании спектральных зависимостей относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(h\nu)$, как показал эксперимент, существенную роль играет геометрия освещения полученных ГП. Действительно, при освещении ГП со стороны окисной пленки спектр фоточувствительности полученных ГП оказывается наиболее широкополосным. Из спектров фоточувствительности была оценена ширина запрещенной зоны n-GaSb $E_G \approx 0,78$ eV при T=300 K, а также был сделан важный вывод о том, что при $h\nu > 0,73$ eV фоточувствительность ГП сохраняется на высоком уровне и не проявляет выраженного спада η в широкой спектральной области вплоть до $h\nu \approx 2,8$ eV, что позволяет сделать важный вывод о достаточно высоком уровне совершенства переходной области p-Ox/n-GaSb [3].

На рис. 1 приведены также результаты первых измерений и суммирующего анализа длинноволнового края фотоактивного поглощения $(\eta h\nu)^2$ созданных ГП p-GaSb(Ox)/n-GaSb в диапазоне энергий падающих фотонов $h\nu = 0,7-1,3$ eV. Эти результаты показали, что в координатах $(\eta h\nu)^2 = f(h\nu)$ экспериментальные зависимости линеаризуются, что с учетом теории фундаментального оптического поглощения позволяет связать их с прямыми межзонными переходами, тогда как путем экстраполяции произведения $(\eta h\nu)^2$ на ноль получаем значение ширины запрещенной зоны для межзонных прямых оптических переходов $E_G^d = 0,7$ eV при T=300 K, что удовлетворительно согласуется с литературными данными [4, 5].

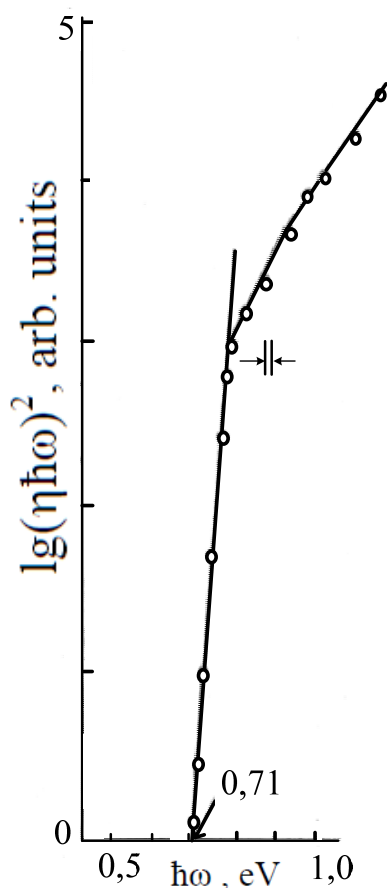


Рис. 1. Спектральная зависимость $(\eta\hbar\omega)^2=f(\hbar\omega)$ для гетероперехода p-Ox/ n-GaSb (Te) при $T=300$ К при геометрии освещения со стороны пленки p-Ox. Образец 18-1.

Таким образом, в результате осуществления пионерских исследований процессов термического взаимодействия антимида галлия с компонентами воздушной оболочки Земного шара в представленной работе были впервые вскрыты возможности создания на основе бинарного соединения GaSb новых фотопреобразователей оптического излучения.

В заключение авторы работы хотят выразить признательность профессору Яковлеву Ю.П. за любезное предоставление для исследований монокристаллов n-GaSb и полезное обсуждение полученных результатов.

Литература

- [1] Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, N.N. Ledentsov. *1918-1998 Ioffe Institute. Development and Research Activities*. St. Petersburg, 1998. P. 285
- [2] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, О.А. Хвостикова, Н.Х. Тимошина, Н.С. Потапович, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, В.М. Андреев. *ФТП*, 2013, Т. 47, В. 2, С. 273–279
- [3] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник. Под ред. Акад. РАН А.В. Новоселовой Наука. М., 1979, 340 С.
- [4] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. *Полупроводниковая электроника*. Справочник. Наукова думка. Киев. 1975. 704 С.
- [5] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*: В 2-х книгах. Перевод с английского под. ред. Акад. РАН Р.А. Сурица . 2-е перераб. и доп. Изд.- М. Мир. 1984. 456 С.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧИЙ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ ПЛЕНКИ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ В ОБЛАСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ЛУЧА

А.П. Авачев¹, А. В. Анкудинов², С. П. Вихров¹, Н.В. Вишняков¹, М.В. Мальцев¹, Н.М. Толкач¹

¹Рязанский государственный радиотехнический университет (РГРТУ), Рязань
тел: (4912) 46-03-66, эл. почта: avachev_a@mail.ru

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
эл. почта: alex_ank@mail.ru

Целью данной работы является изучение структурно-фазовой модификации пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в области воздействия лазерного луча при оптической записи информации в устройствах фазовой памяти. Исследуемыми образцами являлись пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, осажденные на ситалловых подложках и подверженные отжигу при 120°C . Контроль фазового состояния пленок осуществлялся с помощью метода комбинационного рассеяния света на зондовой научно-исследовательской лаборатории Ntegra-Spectra (НТ-МДТ, Россия). В качестве возбуждающего излучателя света использован зеленый лазер (532 нм), и выбрана прямая конфигурация сбора рассеянного света.

По двум наиболее интенсивным пикам (рис.1) определялось фазовое состояние исследуемой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Структурированность и выраженность полученных пиков говорит о том, что в исходном состоянии пленка находится в кристаллическом состоянии с кубической решеткой. Воздействие лазерным излучением переводит пленку в стабильное состояние с гексагональной кристаллической структурой. Спектр 1 на рис. 1, полученный при мощности лазерного воздействия 1,5 мВт в течение 10 минут соответствует метастабильному состоянию пленки с кубической кристаллической структурой и хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [1]. Спектр 2 «собирался» в течение минуты при мощности лазерного воздействия 6,5 мВт.

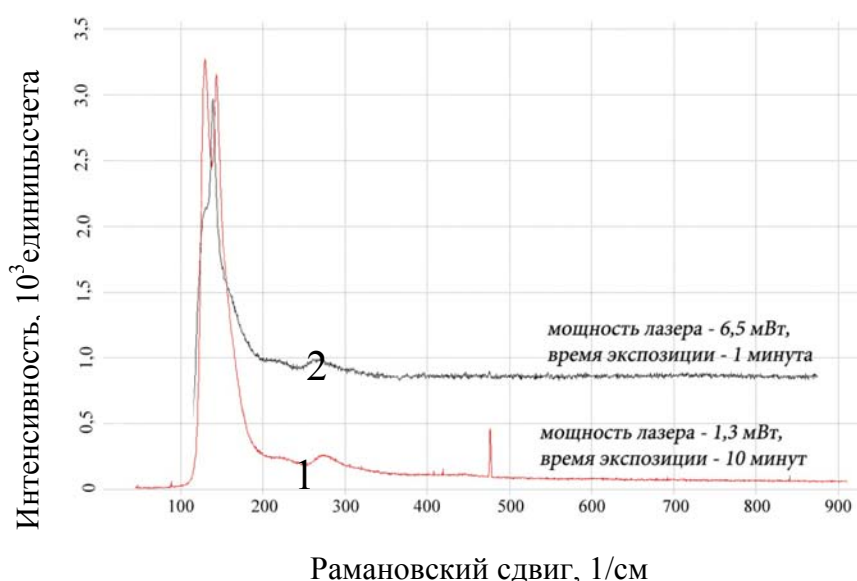


Рис. 1 КРС-спектры пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при различной мощности лазерного возбуждения

При этих режимах пленка плавилась и испарялась из эпицентра засвечиваемого участка поверхности. Вследствие распределения интенсивности в лазерном пятне

полученный спектр связан с комбинацией разных состояний халькогенидной пленки (рис. 2).

В ходе экспериментов было выявлено, что при воздействии лазерного излучения соответствующей мощности, пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ переходила в другое, отличное от исходного, фазовое состояние. При мощности лазерного воздействия более 6,5 мВт пленка начинала расплавляться и испаряться с поверхности подложки. Результаты воздействий на пленку $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ лазерным лучом проявлялись в оптически контрастирующих областях (рис. 2).

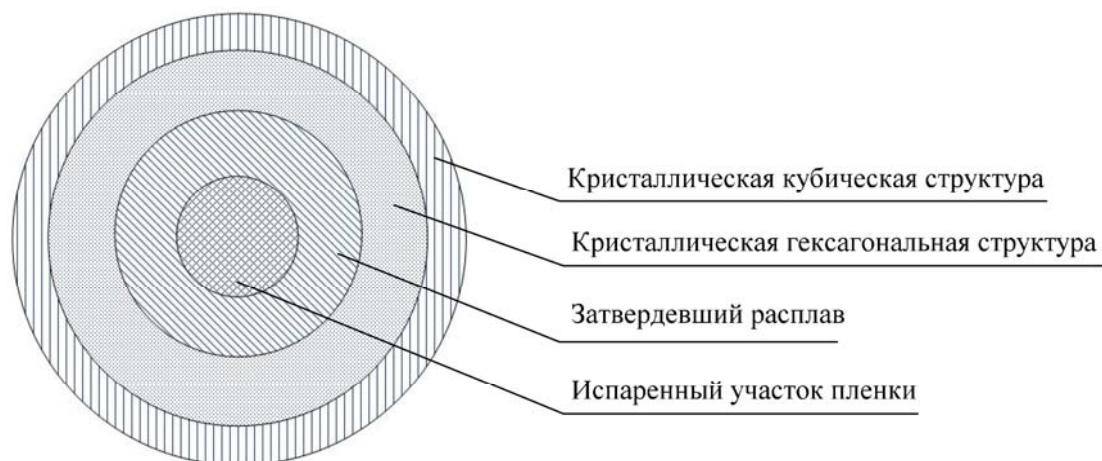


Рис.2. Участки пленки, подвергшиеся лазерному облучению мощностью 6,5 мВт в течение более 1 минуты

Таким образом, анализ результатов локального лазерного воздействия, оказываемого на пленки системы Ge-Sb-Te, говорит о неравномерности распределения фазового состояния пленки по площади воздействия. Выбор оптимального режима работы записывающего лазера может позволить изменить (уменьшить) площадь участка, на котором происходят фазовые превращения, и увеличить тем самым плотность оптической записи информации. Результаты работы согласуются с ранее полученными данными других авторов и моделью расчета тепловых процессов при фазовых переходах [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ на оборудовании Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета (РЦЗМкп РГРТУ).

Литература

[1] S. Kozyukhin, M. Veres, H.P. Nguyen, A. Ingram, V. Kudoyarova *Physics Procedia*, **44**, 82 (2013)

[2] А.П. Авачёв, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, С.А. Козюхин, К.В. Митрофанов, Е.И. Теруков *ФТП*, **46** (5), 600 (2012)

Секция F
Технические приложения

ПОВЫШЕНИЕ СПОНТАННОЙ ЭМИССИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В МИКРОРЕЗОНАТОРЕ ФАБРИ–ПЕРО С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ОТРАЖАТЕЛЯМИ

А.В. Ершов¹, О.Б. Гусев², Д.А. Грачев¹, И.А. Карабанова¹, А.И. Машин¹

¹Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород

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

тел: (831) 4623306, факс: (831) 4623307, эл. почта: ershov@phys.unn.ru

Возможным решением проблемы повышения излучательной эффективности непрямозонного кремния считается переход к его нульмерной геометрии, т.е. переход от «объемного» кремния к нанокристаллическому. Последний проявляет интенсивную люминесценцию при комнатной температуре в диапазоне длин волн 650–850 нм [1]. Столь широкий (~ 200 нм) диапазон люминесценции нанокристаллов кремния (НК Si), вызванный дисперсией их размеров в ансамбле, затрудняет прикладное использование наносистемы в качестве активной среды светодиодов. Сужение полосы люминесценции, как известно (см., например, [2]), возможно с помощью резонаторных структур, простейшей из которых можно считать плоский микрорезонатор Фабри–Перо. Попытки формирования таких резонаторных структур с активной средой из НК Si в SiO₂ уже предпринимались, в частности с пористым кремнием, а также структур, полученных магнетронным распылением или методом химического осаждения из газовой фазы [1, 3].

В докладе мы сообщаем об экспериментальной попытке модификации спектров фотолюминесценции (ФЛ) вертикально упорядоченных ансамблей нанокристаллов кремния в матрице SiO₂ путем применения его в качестве активной среды плоского резонатора Фабри–Перо с многослойными интерференционными распределенными брэгговскими отражателями (РБО).

Исходная многослойная нанопериодическая структура (МНС) α -SiO_x/SiO₂ состояла из 56 чередующихся слоев со средней толщиной α -SiO_x ~ 4.4 нм и SiO₂ ~ 4.0 нм. По данным высокоразрешающей электронной микроскопии [4] МНС с такой толщиной SiO_x после отжига при 1100 °С дают ансамбли НК Si со средним диаметром 3.0 ± 1.0 нм и поверхностной плотностью ~ 10^{12} см⁻². Структуры обладали характерной световой эмиссией при 750–800 нм.

Были приготовлены два типа структур: первый – образцы только активного слоя НК Si в SiO₂, сформированные на отдельных подложках кремния КДБ-12 (100); второй — активный слой НК Si в SiO₂, помещенный в микрорезонатор между двумя многослойными интерференционными зеркалами. В качестве нижнего «глухого» и полупрозрачного выходного зеркал служили комбинации чередующихся четвертьволновых слоев высокопреломляющего и низкопреломляющего пленкообразующих материалов, в частности α -Si, ZrO₂ и SiO₂.

Измерения спектров отражения проводили с помощью спектрофотометра Varian 5000 в диапазоне длин волн 400–1000 нм. Спектры ФЛ измерялись в диапазоне длин волн 650–900 нм при возбуждении импульсным (23 Гц и 10 нс, 532 нм) Nd:YAG лазером. Сигнал ФЛ детектировался ФЭУ-62 при использовании монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems). Определение диаграммы направленности люминесцентного излучения производилось измерением интенсивности в максимуме линии ФЛ нанокристаллов в зависимости от угла.

Спектры фотолюминесценции отдельного слоя активной среды и микрорезонаторной (МР) структуры представлены соответственно линиями 1 и 2 на рис. 1. Спектр ФЛ НК Si представляет собой широкий пик с максимумом на длине волны 760 нм. Для резонатора, напротив, наблюдаются два узких и интенсивных пика

при 660 и 810 нм. Видно, что спектр микрорезонаторной структуры является результатом произведения спектра ФЛ НК Si и спектра пропускания системы.

В таблице представлена сравнительная характеристика спектров ФЛ, а на рис. 2 — диаграмма направленности излучения для активного слоя и МР-структуры.

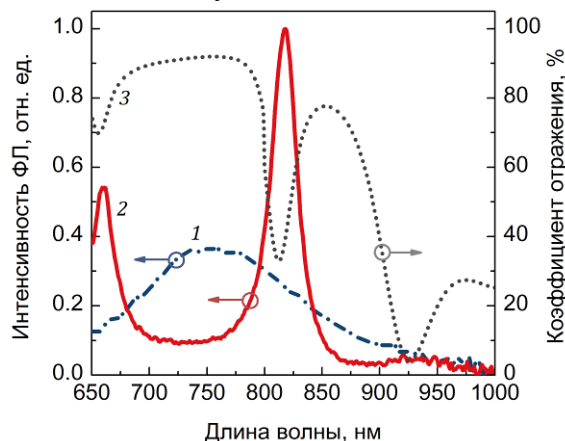


Рис.1. Спектры фотолюминесценции отдельной пленки активной среды (кривая 1), микрорезонатора (2). Кривая 3 — спектр отражения МР структуры.

Таблица. Характеристики спектра люминесценции.

Положение пика, нм	Полная ширина на полувысоте, нм	Добротность	Усиление в пике
Пленка МНС $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$			
760 ± 3	129 ± 3	-	-
Микрорезонатор			
660 ± 3	22 ± 3	31 ± 4	3.8 ± 0.1
816 ± 3	25 ± 3	33 ± 4	3.8 ± 0.1

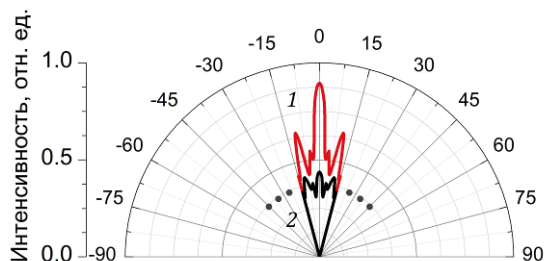


Рис.2. Диаграмма направленности излучения микрорезонатора (1) и пленки SiO_2 с НК Si (2).

Таким образом, показана практическая возможность модификации спектра ФЛ излучения структур с ансамблями НК Si в SiO_2 при применении его в качестве активной среды плоского резонатора Фабри-Перо с многослойными интерференционными брэгговскими отражателями. В результате наблюдается сужение пика люминесценции более чем в 5 раз (до 25 ± 3 нм), а также усиление плотности интенсивности в пике до 4 раз. Повышение добротности и усиления микрорезонатора возможно с позиции оптимизации толщины активного слоя и повышения отражательной способности всех РБО с одновременным уменьшением их толщины.

Литература

- [1] L. Khriachtchev *Silicon nanophotonics, Basic Principles, Present Status and Perspectives*. (Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd) 470 p (2009)
- [2] А.Н. Пихтин *Физические основы квантовой электроники и оптоэлектроники*. (М.: Высшая шк.) 304 с. (1983)
- [3] A. Belarouci, F. Gourbilleau *J. Appl. Phys.* **101** 073108 (2007).
- [4] А.В. Ершов, И.А. Чугров., Д.И. Тетельбаум и др. *ФТП* **47** 460 (2013) Т.47

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ

Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, Д.А. Кириленко,
М.А. Яговкина, В.Г. Голубев

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

тел: +7 (911) 296-2805, эл. почта: edan@mail.ru

Одной из важнейших задач современной наномедицины является объединение терапевтической и диагностической функций в едином препарате, что позволит получать информацию о местонахождении лекарства и развитии болезни и принимать обоснованные решения о выборе лекарства, дозировке, стратегиях лечения [1]. Соответствующую область медицины называют терапостикой (терапия и диагностика).

В данной работе синтезированы монодисперсные сферические мезопористые частицы кремнезема (МСМЧК) – $mSiO_2$, заполненные аморфными оксидами гадолиния и европия – $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$ и покрытые мезопористой оболочкой аморфного кремнезема – $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$. Инкапсуляция Gd_2O_3 в мезопоры МСМЧК позволяет, в перспективе, использовать их в нейтрон-захватной терапии рака (НЗТ) [2], а также в диагностике опухолей методом магнитно-резонансной томографии (МРТ) с контрастом [3]. $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ имеет крайне низкую растворимость в воде, что обеспечивает его высокую биосовместимость (в водных средах он будет оставаться внутри частиц). Благодаря наличию ионов Eu^{3+} частицы смогут применяться в спектроскопической диагностике как твердотельные люминесцентные биомаркеры. Покрытие частиц мезопористой оболочкой позволит использовать их в качестве контейнеров для токсичных химиотерапевтических препаратов и, тем самым, открывает возможность применения $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$ также в химиотерапии рака.

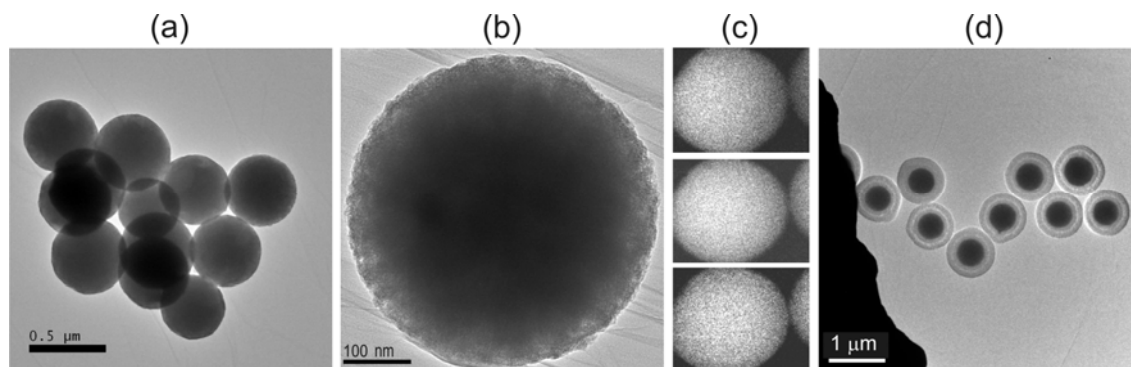


Рис. 1 (а-с) Частицы $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$: (а,б) ТЕМ изображения, (с) карты интенсивностей соответствующих линий характеристического рентгеновского излучения для (сверху-вниз) O ($K\alpha_1$), Si ($K\alpha_1$), Gd ($L\alpha_1$); (d) ТЕМ изображение частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$.

Исходные МСМЧК синтезированы по методу, описанному в [4]. Диаметр частиц, удельная поверхность, объем и диаметр пор составили 450 ± 20 нм, 600 м²/г, $0,5$ см³/г и $3,1$ нм, соответственно. Введение $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ осуществлялось капиллярной пропиткой $mSiO_2$ частиц расплавами кристаллогидратов нитратов гадолиния и европия с их последующим разложением при температуре 600 °С до оксидов. Разработанная методика введения оксидов гадолиния и европия позволяет за одну стадию пропитки добиться практически максимального заполнения всего доступного объема пор и избежать образования массивного оксида на поверхности частиц (рис. 1(а) и (б)). Карты EDX частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$ свидетельствуют о равномерном распределении в них атомов гадолиния (рис. 1(с)).

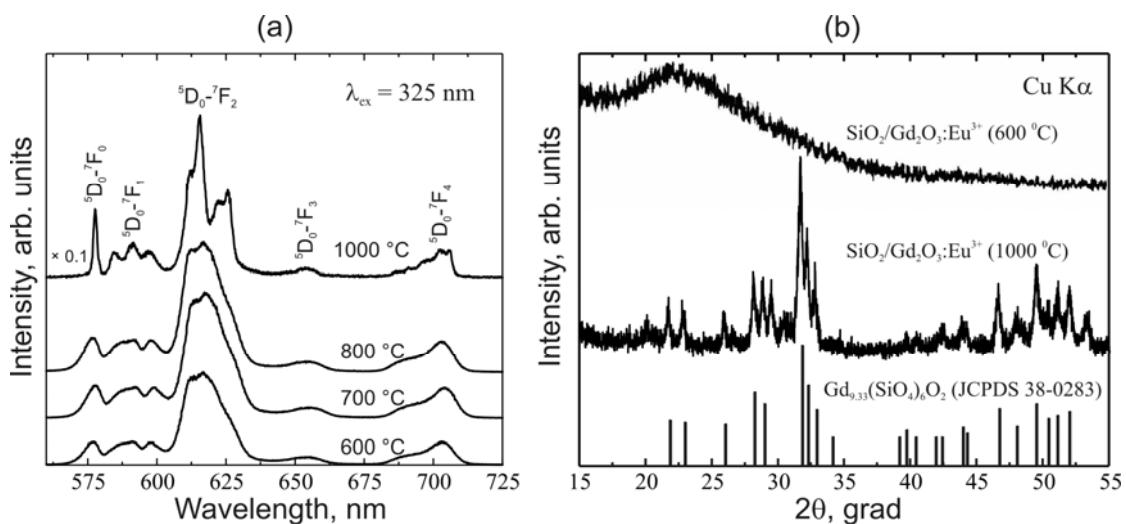


Рис. 2 Спектры ФЛ (а) и дифракционные кривые (б) частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, отожженных при различных температурах.

На рис. 2(а) представлены спектры фотолюминесценции $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ частиц, отожженных при различных температурах. В спектрах ФЛ наблюдается группа линий соответствующих внутрицентровым переходам в Eu^{3+} (переходы отмечены на спектре). Видно, что спектры ФЛ частиц, отожженных при температурах 600–800 °С, идентичны и имеют интенсивный максимум в области 613 нм. Изменение температуры отжига в этом диапазоне не влияет на форму спектра и соотношение интенсивностей линий. При увеличении температуры отжига до 1000 °С материал кристаллизуется и линии в спектре сужаются. Обнаружено, что частицы, отожженные при температуре 600 °С, являются рентгеноаморфными. При увеличении температуры отжига до 1000 °С материал кристаллизуется с образованием фазы оксиапатита (рис. 2(б)).

После введения аморфного $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в поры частицы покрывались оболочкой мезопористого аморфного кремнезема. Методика покрытия оболочкой аналогична методике синтеза исходных $m\text{SiO}_2$ частиц [4]. На рис. 1(д) представлено ТЕМ изображение полученных $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@m\text{SiO}_2$ частиц. Видно, что частицы сохраняют сферическую форму и остаются монодисперсными. Удельная поверхность и объем пор в оболочке составили 300 м²/г и 0,3 см³/г, соответственно.

Таким образом, в работе синтезированы частицы, состоящие из аморфных оксидов кремния, гадолиния и европия. Разработан метод заполнения пор МСМЧК аморфным $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ посредством капиллярной пропитки расплавами соответствующих нитратов, который позволяет добиться полного заполнения мезопор за один технологический этап. Показано, что $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ равномерно распределен внутри $m\text{SiO}_2$ частиц, массивный оксид гадолиния на их поверхности не образуется. Полученные частицы являются перспективным материалом для биомедицины. На их основе могут быть созданы препараты для терапии рака, одновременно используемые для НЗТ и в качестве системы адресной доставки химиотерапевтических препаратов (терапия). Мониторинг адресной доставки частиц и эффективности выхода лекарственного средства может осуществляться с помощью спектроскопии люминесценции и МРТ (диагностика).

Литература

- [1] T. Lammers et al. *Clin. Cancer Res.* **18** 4889 (2012)
- [2] S. Geninatti-Crich et al. *Chem. Eur. J.* **17** 8479 (2011)
- [3] M.A. Bruckman et al. *Nanotechnology* **24** 462001 (2013)
- [4] E.Yu. Trofimova et al. *Nanotechnology* **24** 155601 (2013)

ОПТИЧЕСКИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЁВ И ГЕТЕРОСТРУКТУР ZnO/CdS/CuInGaSe₂/Mo/стекло ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И.Е. Свистенков¹, Е.В. Луценко¹, В.Н. Павловский¹, Н.В. Ржеуцкий¹,
А.Г. Войнилович¹, Е.В. Муравицкая¹, Г.П. Яблонский¹, В. Я. Ширипов²,
С.М. Насточкин², Е.А. Хохлов², С.О. Когновицкий³

¹Институт физики НАН Беларуси, Минск

²ООО "Изовак", Минск

³ООО "Солнечный поток", Санкт-Петербург

тел: (017) 294-91-91, факс: (017) 284-08-79, эл. почта: i.svitsiankou@ifanbel.bas-net.by

Светопоглощающий слой CuIn_xGa_{1-x}Se₂ (CIGS), наносимый методом соиспарения, позволяет реализовать рекордную эффективность преобразования тонкопленочных солнечных элементов, равную 20,8% [1]. Осаждение CIGS методом магнетронного распыления является перспективным для получения солнечных элементов большой площади на различных подложках (стекло, пластик, металлическая фольга) с заданным стехиометрическим составом [2]. Эта технология перспективна для промышленного производства солнечных батарей на основе CIGS.

Методом магнетронного распыления на постоянном токе металлической сплавной мишени в парах селена с многостадийным изменением температуры (от 340°C до 550°C) на установке Aspira 150 (ООО «Изовак», г. Минск) получены тонкие плёнки CIGS. Для оптимизации режимов нанесения пленок измерялись их оптические, фотолюминесцентные и фотоэлектрические свойства. Элементный состав пленок CIGS определялся методами масс-спектрометрии вторичных ионов, микрорентгеноспектрального анализа, а также с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. На основе полученных пленок были изготовлены солнечные элементы, состоящие из слоев ZnO:Al/ZnO/CdS/CuInGaSe₂/Mo/стекло. Буферный слой CdS осаждался химически из раствора тиомочевины, CdCl₂ и аммиака при 70°C с последующим нанесением прозрачного слоя ZnO и проводящего слоя ZnO:Al посредством распыления ионным пучком. Фотолюминесценция (ФЛ) слоев CIGS исследовалась при 20 К. Спектры поглощения и фототока слоев CIGS измерены при комнатной температуре. Определены фотовольтаические характеристики солнечных элементов, созданных на основе тонких пленок CIGS.

Эффективности солнечных элементов были измерены при освещении излучением Хе лампы или спектрально узкополосных излучателей, таких как HeNe лазер ($\lambda=632,8$ нм), лазерные диоды (808 нм и 405 нм) и светоизлучающие диоды (~520 нм и ~380 нм). Использование монохроматического или квазимонохроматического освещения позволило оценить влияние различных спектральных компонент солнечного спектра на работу солнечного элемента. Параметры солнечных элементов (напряжение холостого хода U_{xx} , ток короткого замыкания $I_{кз}$, фактор заполнения (ФЗ) и максимальная мощность $P_{\text{макс}}$) были определены из их нагрузочных характеристик при различных интенсивностях освещения до 1600 мВт/см². Была определена внешняя квантовая эффективность $\eta_{\text{внеш}}$ при коротком замыкании и в точке максимальной выходной мощности при освещении излучением различных источников света.

Полосы ФЛ имеют максимумы в районе 1200–1300 нм и искажены интерференцией. Повышение температуры подложки при осаждении слоя CIGS приводит к увеличению эффективности излучения при рекомбинации неравновесных носи-

телей заряда. Измерения спектров поглощения и фототока показывают резкий край запрещенной зоны (сильный наклон зависимости $\partial \ln(\eta_{\text{фТ}})/\partial h\nu \sim 46 \text{ эВ}^{-1}$), пропорциональный $(h\nu - E_g)^2$. Это свидетельствует о прямой запрещенной зоне слоев CIGS с $E_g \sim 1,1 \text{ эВ}$.

Нагрузочные характеристики лучшего солнечного элемента были измерены при освещении Хе лампой в диапазоне интенсивностей от 7 мВт/см^2 до 500 мВт/см^2 . Эффективность в оптимальной точке быстро увеличивалась от 3% при 7 мВт/см^2 ($U_{\text{хх}}=0,354 \text{ В}$, $\Phi\text{З}=0,289$) до 13,1% при 100 мВт/см^2 ($U_{\text{хх}}=0,592 \text{ В}$, $\Phi\text{З}=0,633$). Эффективность солнечного элемента достигает своего максимального значения 14,4% ($U_{\text{хх}}=0,588 \text{ В}$, $\Phi\text{З}=0,623$) при интенсивности освещения $I=380 \text{ мВт/см}^2$ и постепенно снижается при более высоких интенсивностях.

Максимальная эффективность солнечного элемента 16,6% была достигнута при освещении на $\lambda=808 \text{ нм}$ при $I=550 \text{ мВт/см}^2$. Эффективность уменьшается с уменьшением длины волны. Оптимальная интенсивность одновременно смещается к большим значениям. Эффективность достигает 14,6% и 13,1% для $\lambda=632,8 \text{ нм}$ и $\lambda=520 \text{ нм}$, соответственно. Дальнейшее уменьшение длины волны приводит к резкому снижению эффективности.

Наблюдалась немонотонная зависимость внешней квантовой эффективности от интенсивности освещения. В отличие от эффективности, внешняя квантовая эффективность достигает максимального значения $\eta_{\text{кв}} > 72\%$ при $\lambda=520 \text{ нм}$ и уменьшается при увеличении длины волны. Внешняя квантовая эффективность в оптимальной точке $\eta_{\text{кв}}=68\%$ при $\lambda=632,8 \text{ нм}$ и уменьшается при $\lambda=808 \text{ нм}$ ($\eta_{\text{кв}}=62\%$). При уменьшении длины волны эффективность резко падает до $\eta_{\text{кв}}=25\%$ при $\lambda=405 \text{ нм}$ и до $\eta_{\text{кв}}=10\%$ при $\lambda=380 \text{ нм}$.

Внешняя квантовая эффективность при коротком замыкании выше, чем в точке максимальной мощности, и она немного уменьшается с ростом интенсивности. Максимальная внешняя квантовая эффективность $\eta_{\text{кв}}^{\text{КЗ}}=85\%$ наблюдалась при освещении на 520 нм и несколько меньшая величина $\eta_{\text{кв}}^{\text{КЗ}}=83\%$ наблюдалась при освещении на $632,8 \text{ нм}$. Увеличение λ до 808 нм приводит к дальнейшему снижению эффективности до $\eta_{\text{кв}}^{\text{КЗ}}=75\%$. Освещение элемента излучением с $\lambda < 520 \text{ нм}$ приводит к резкому падению эффективности до $\eta_{\text{кв}}^{\text{КЗ}}=33\%$ при 405 нм и $\eta_{\text{кв}}^{\text{КЗ}}=21\%$ при 380 нм .

Таким образом, созданы солнечные элементы с эффективностью преобразования более 14% с использованием магнетронного распыления при нанесении светопоглощающих пленок CIGS. Резкое снижение эффективности и квантовой эффективности таких солнечных элементов на $\lambda=405 \text{ нм}$ и $\lambda=380 \text{ нм}$ обусловлено поглощением падающего излучения в хвостах плотности состояний слоя ZnO и в слое CdS. Неравновесные носители заряда, созданные в этих слоях, дают незначительный вклад в фотоэлектрическое преобразование. Разница во внешней квантовой эффективности при нагрузке, соответствующей максимальной мощности и в режиме короткого замыкания на разных длинах волн $\lambda=520, 632,8$ и 808 нм обусловлена спектральной зависимостью коэффициента поглощения света в слое CIGS и, как следствие, различными условиями дрейфа и разной эффективностью разделения носителей заряда при различных условиях освещения.

Литература

- [1] <http://www.zsw-bw.de/uploads/media/pi18-2013-ZSW-WorldrecordCIGS.pdf>
- [2] António F. da Cunha, F. Kurdzesau, Pedro M.P. Salomé. *Materials Science Forum* 514–516 (2006) 93

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ ВИСМУТА НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК



П.И. Лазаренко¹, А.А. Шерченков¹, С.А. Козюхин², В.Г. Литвинов³,
А.В. Ермачихин³, Д.Г. Громов¹, Е.Н. Редичев¹

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград

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

³ФГБОУ ВПО «РГРТУ», Рязань

тел: (925) 205-2226,, эл. почта: aka.jum@gmail.com

Для дальнейшего совершенствования технологии фазовой памяти (PCM – phase change memory) и получения ячеек с улучшенными характеристиками необходимо иметь возможность изменять свойства программируемого материала. Перспективным для управления свойствами PCM материалов является использование изоморфных модифицирующих элементов с одним из основных компонентов, что должно обеспечить примесное замещение основного компонента. Введение модифицирующей добавки с атомным или ковалентным радиусом, близким к таковому для одного из основных компонентов, проходящее по механизму замещения, должно вносить меньшие деформации в матрицу материала, по сравнению с элементами, занимающими место в междоузлиях решетки. В тоже время данное замещение должно вносить существенный вклад в электропроводность материала. С этих позиций перспективным представляется использование изоморфного элемента Bi для замещения Sb в материале $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225).

Висмут и сурьма находятся в одной группе, являются изоморфными элементами, обладают близкими радиусом атома ($R_{\text{Sb}}^{3+} = 0,076$ нм, $R_{\text{Bi}}^{3+} = 0,103$ нм) и эффективного радиуса иона ($R_{\text{Sb}} = 0,145$ нм, $R_{\text{Bi}} = 0,1547$ нм), а также близкими значениями электроотрицательности ($\chi(\text{Sn}) = 2,05$, $\chi(\text{Bi}) = 1,9$). При этом энергия связи Bi-Te (232 кДж/моль) меньше Sb-Te (277,4 кДж/моль) [1]. Таким образом, предполагается, что замена Sb на изоморфный Bi должна проходить по механизму замещения и обеспечивать эффективное влияние на свойства GST225.

В работе проводилось исследование свойств тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, модифицированных 0; 0,5; 1 и 3 масс. % Bi. Осаждение тонких пленок ХСП проводилось методом взрывного вакуумно-термического испарения синтезированного материала. Согласно данным рентгеновской дифракции (Rigaku D/MAX) на дифрактограммах осажденных пленок наблюдалось аморфное гало, что свидетельствует об аморфной структуре [2]. Исследования методом обратного резерфордского рассеяния показали, что в составе осажденных пленок присутствует висмут и его концентрация близка к концентрации в испаряемом материале [2]. При этом в работе [3] на основе результатов спектроскопии комбинационного рассеяния света было показано, что введение Bi в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ происходит именно по принципу замещения Sb на Bi и сопровождается появлением в матрице, наряду со структурными единицами Sb_2Te_3 , фрагментов Bi_2Te_3 .

Измерения температурных зависимостей удельного сопротивления планарных структур проводились при помощи двухэлектродной схемы на основе блока управления напряжением NI USB-6008 и пикоамперметра KEITHLEY 6486. Во время измерений на Al-электроды подавалось напряжение 0,7 В ($E = 1 \cdot 10^3$ В/см).

Результаты проведенных измерений показали, что наибольшим удельным сопротивлением обладает аморфная тонкая пленка GST225, модифицированная 0,5 масс. % Bi, $-2,5 \cdot 10^5$ Ом·см. При этом перепад удельного сопротивления при фазовом переходе увеличивается почти на порядок с $2,8 \cdot 10^4$ (GST225) до $1,4 \cdot 10^5$ (0,5 масс. % Bi). Последующее увеличение концентрации Bi (> 1 масс. %) приво-

дит к снижению удельного сопротивления до $8,3 \cdot 10^4$ Ом·см (3 масс. % Bi). Температуры начала фазового перехода, определенные по пересечению аппроксимирующих линий на температурных зависимостях удельного сопротивления, также не показали монотонной зависимости от концентрации Bi (132, 140, 123 и 188°C для 0; 0,5; 1 и 3 масс. % Bi соответственно). Следует отметить, что выявленная тенденция влияния модифицирующей добавки Bi на температуру фазового перехода тонких пленок GST225 коррелирует с данными, полученными методом дифференциальной сканирующей калориметрии [2].

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) планарных образцов проводилось на постоянном напряжении с помощью измерителя RLC-цепей Agilent E4980A. Система нагрева и охлаждения на основе криостата Janis CCS-400/204N и термоконтроллера LakeShore 335 позволила изменять температуру образцов от -110 до 70°C с шагом 10°C.

Исследования ВАХ аморфных тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, модифицированных Bi, показали, что для всех составов является характерным наличие трех диапазонов изменения тока от напряжения при слабых ($E < 1 \cdot 10^3$ В/см), средних ($E = 1 \cdot 10^3 \div 1 \cdot 10^4$ В/см) и сильных ($E > 1 \cdot 10^4$ В/см) полях, обусловленных различными механизмами транспорта носителей заряда. Анализ ВАХ показал, что наиболее вероятно линейный участок ВАХ при низких напряжениях обусловлен проводимостью за счет равновесных носителей заряда, а нелинейный участок ВАХ, наблюдаемый при $E = 1 \cdot 10^3 \div 1 \cdot 10^4$ В/см, описывается степенной зависимостью $I \approx KU^m$, характерной для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ).

Установлено, что ВАХ тонкой пленки GST225, модифицированной 0,5 масс. % Bi, наиболее сильно отличается от ВАХ нелегированного GST225. Данное различие отражается на концентрационных зависимостях энергии активации проводимости тонких пленок в области слабых полей (0,29, 0,26, 0,3 и 0,28 эВ для 0, 0,5, 1 и 3 масс. % Bi соответственно) и показателя степени m в области средних полей (1,8, 3,0, 2,3, 2,4 для 0, 0,5, 1 и 3 масс. % Bi соответственно).

Следует также отметить, что исследование материалов системы Ge–Sb–Te–Bi методом спектроскопии [3] показали, что состав с 0,5 масс. % Bi обладает максимальной шириной щели по подвижности (0,61, 0,65, 0,53 и 0,5 эВ для 0, 0,5, 1 и 3 масс. % Bi соответственно). При этом наименьшее значение энергии Урбаха наблюдается у состава с 0,5 масс. % Bi ($E_0 = 0,08$ эВ), что свидетельствует о наименьшей разупорядоченности структуры. Наибольшая протяженность хвостов Урбаха наблюдается для состава с 3 масс. % Bi ($E_0 = 0,15$ эВ). Это может быть связано с возникновением высоких механических напряжений в матрице материала при введении большой концентрации висмута.

Таким образом, в ходе работы были определены зависимости влияния концентрации модифицирующей примеси замещения Bi на электрофизические, энергетические, структурные, оптические и термические свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. И выявлены два концентрационных диапазона, оказывающих различное влияние на свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Работа выполнена в рамках НИР ФЦП Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования РЦЗМкп при ФГБОУ ВПО «РГРТУ», а также при поддержке проектов РНФ, РФФИ (13-03-00314) и ФСР МП НТС (№ 169867).

Литература

- [1] J.A. Dean *Lange's Handbook of Chemistry* (McGraw-Hill, inc.) 1291 с. (1999)
- [2] A. Sherchenkov, S. Kozyukhin, A. Babich, P. Lazarenko *Journal of Non-Crystalline Solids* **377** 26–29 (2013)
- [3] С.А. Козюхин, Х.Ф. Нгуен, М. Вереш, В.Х. Кудоярова, И.В. Разумовская *Вестник РГРТУ* **42** 74–80 (2012)

МЭМС НА ОСНОВЕ ЭНЕРГИИ ГОРЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

С.К. Лазарук, А.В. Долбик, В.Б. Высоцкий, В.А. Лабунов

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск

тел: (37517) 293-8869, факс: (37517) 293-8869, эл. почта: serg@nano.bsuir.edu.by

В настоящее время разработка микроэлектромеханических систем (МЭМС) является одним из направлений развития нанотехнологий. В данной работе структура с макро и нанопористым кремнием легла в основу разработанной МЭМС реактивного типа, использующей топливо на основе наноструктурированного пористого кремния [1–3].

Кремниевые пластины n-типа, легированные фосфором, с удельным сопротивлением 4,5 Ом см использовались для изготовления образцов пористого кремния путем электрохимического анодирования.

Основными этапами разработанного технологического процесса (рисунок 1) являются следующие блоки операций: формирование маски нитрида кремния на кремниевой подложке (рис. 1-а), формирование пирамидальных ямок локальным анизотропным травлением кремния (рис. 1-б), формирование макропористого кремния электрохимическим анодированием с подсветкой обратной стороны кремниевой подложки (рис. 1-в), формирование нанопористого кремния при помощи электрохимического анодирования с подсветкой лицевой стороны кремниевой подложки (рис. 1-г), формирование металлизации при помощи толсто пленочных проводящих покрытий (формирование системы электрического поджигания топлива – рис. 1-д).

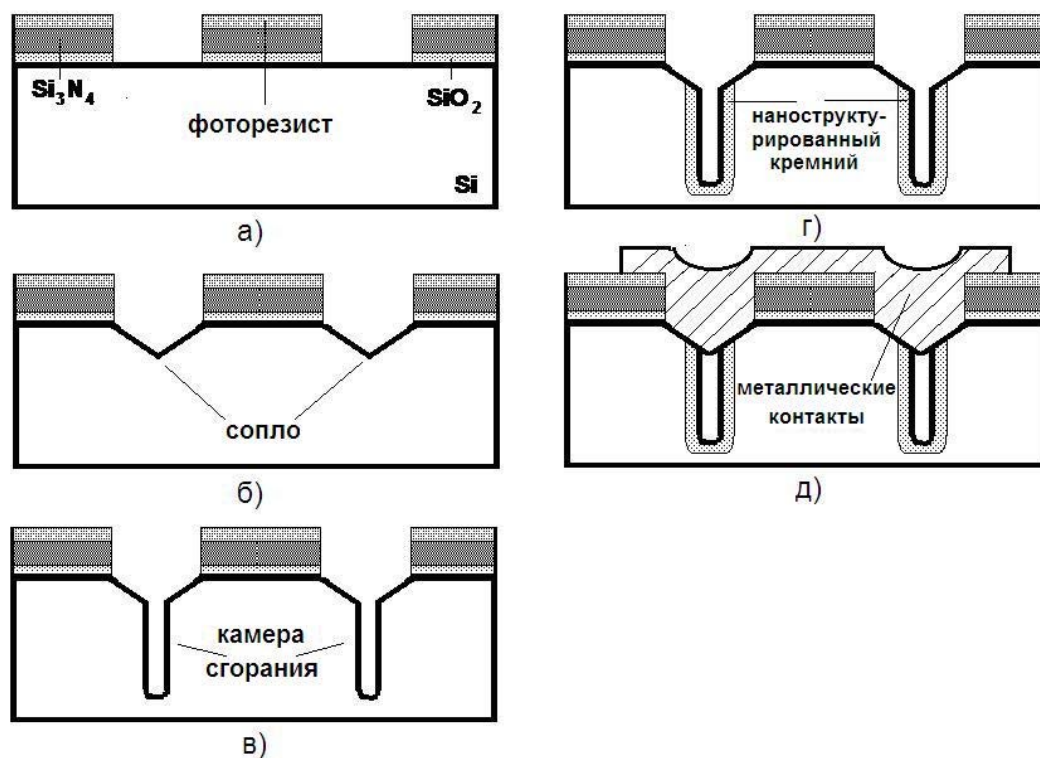


Рис. 1. Последовательность основных технологических операций формирования миниатюрного матричного реактивного двигателя с топливом на основе наноструктурированного кремния

Изготовленная кремниевая структура была пропитана растворами твердотельных окислителей NaClO_4 и NH_4NO_3 . Макропоры в такой структуре выполняли функцию камеры сгорания, а пирамидальные затравочные ямки выступали в роли сопел. Нанопористый кремний, пропитанный твердотельным окислителем, являлся энергетическим материалом – топливом, обеспечивающим реактивную тягу для механического движения всей системы.

На рисунке 2 представлена зависимость механического импульса исследуемых МЭМС от объема наноструктурированного кремния, используемого в качестве источника энергии для различных твердотельных окислителей. Как видно из графика окислитель NaClO_4 позволяет увеличить момент механического импульса до 15 мНс, что превосходит аналогичный параметр, полученный для других видов окислителей [4]. Дальнейшее увеличение механического импульса возможно за счет использования многоступенчатой МЭМС, состоящей из нескольких кремниевых чипов с наноструктурированным кремнием. Кроме того, предлагаемая МЭМС, использующая энергию горения наноструктурированного кремния, показала преимущества разработанного устройства, к которым можно отнести его миниатюрность (масса микросистемы может составлять несколько грамм) и совместимость разработанного метода с технологией кремниевых ИС.

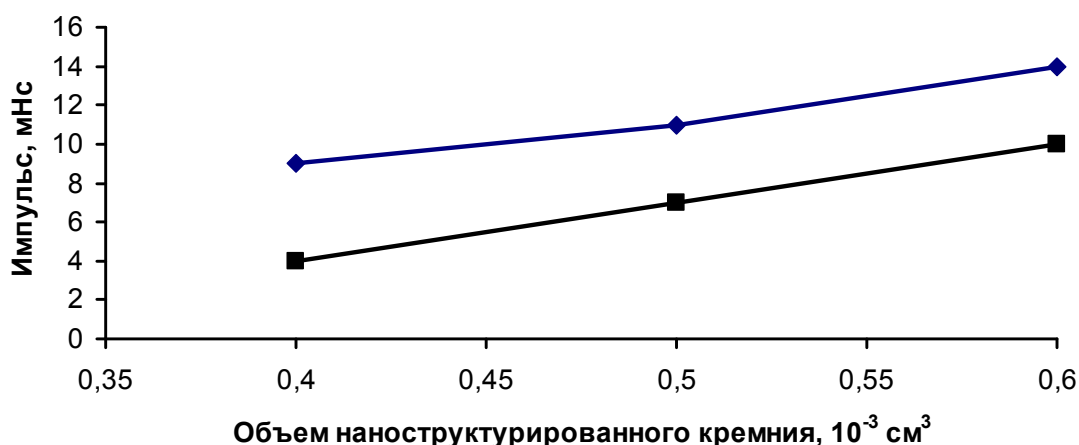


Рис. 2. Зависимость механического импульса от объема кремниевых нанокристаллитов, подвергаемых быстрому окислению: ромбы - микросистема с окислителем NaClO_4 , квадраты — микросистема с окислителем NH_4NO_3

Литература

- [1] D. Clement, J. Diener, E. Gross, N. Künzner, V. Yu. Timoshenko, D. Kovalev *Phys. Stat. Sol. (A)* **202** 1357 (2005)
- [2] С.К. Лазарук, А.В. Долбик, П.В. Жагиро, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко *ФТП* **39** 917 (2005)
- [3] С.К. Лазарук, А.В. Долбик, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко *ФТП* **41** 1130 (2007)
- [4] С.К. Лазарук, А.В. Долбик, В.Б. Высоцкий, В.А. Лабунов *22-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии»* (Севастополь: Вебер) с. 677–678 (2012)

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ДИОДА ШОТТКИ С НАНОСЕТЧАТЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

А.А. Степанов¹, А.Г. Смирнов¹, Я.В. Сацкевич¹, Я.А. Соловьев²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь

²ОАО «ИНТЕГРАЛ», Минск, Беларусь

тел: (37517) 293-8858, факс: (37517) 293-8858, эл. почта: smirnov@bsuir.by

Показана возможность изготовления структуры солнечного элемента, сочетающего в себе такие преимущества, как простота конструкции и технологии и низкая стоимость производства. Солнечный элемент на основе диода Шоттки с алюминиевым наносетчатым электродом работает на основе принципа прямого преобразования солнечной энергии в электрическую и может быть использован в качестве автономного маломощного источника питания.

Введение

Электрические свойства выпрямляющих контактов металл-полупроводник, согласно модели Шоттки, определяются особенностями контактной разности потенциалов контактирующих поверхностей металла и полупроводника, следовательно, основного электрического поля, возникающего в приконтактной полупроводниковой области [1]. При этом слой металла должен быть достаточно тонким, чтобы основная доля света достигала полупроводника. К преимуществам солнечных элементов с барьерами Шоттки можно отнести возможность изготовления таких элементов при низких температурах, поскольку отпадает необходимость в высокотемпературной операции формирования *p-n*-перехода, а также возможность применения данной технологии при создании солнечных элементов на поликристаллических и тонкопленочных полупроводниковых подложках. Для эффективной работы солнечных элементов необходим достаточно большой оптический коэффициент поглощения активного слоя полупроводника, чтобы обеспечить поглощение существенной части энергии солнечного света в пределах толщины слоя, а генерируемые при освещении носители заряда должны эффективно собираться на контактных электродах. [2].

Методика формирования структуры солнечного элемента

На подложке из монокристаллического кремния *n*⁺-типа проводимости марки КЭМ-0,003 (111) толщиной 460 мкм со сформированным эпитаксиальным слоем *n*-типа проводимости КЭФ (100) толщиной 3,2–4 мкм и удельным сопротивлением 0,29–0,34 Ом см напылена пленка алюминия 0,5 мкм методом магнетронного распыления на установке типа Оратория 29. Перед напылением пленки алюминия подложка проходила химическую обработку КАРРО-ПАР. Процесс магнетронного распыления проводился из мишени Al (99,99%) марки А995 ионами аргона. После этого подложка сошлифовывалась до заданной толщины. На обратной стороне формировалась металлизация (титан 0,1 мкм, никель 0,5 мкм, серебро 0,5 мкм) методом магнетронного распыления на установке типа Мarna 2М.

Процесс электрохимического оксидирования сплошной пленки алюминия проводили в водном растворе щавелевой кислоты (0,3М $H_2C_2O_4$). Площадь образца, на котором формировали наносетчатый алюминиевый слой, составляла 0,7 см². Прерывая процесс анодирования при различных значениях времени оксидирования, возможно варьировать прозрачность сетчатой металлической пленки, формируемой под слоем пористого оксида алюминия. [3].

Результаты исследования структуры солнечного элемента на основе диода Шоттки

На рисунке 1 изображены вольт-амперные характеристики полученной структуры солнечного элемента без освещения и при освещении поверхности образца источником света. Из полученной ВАХ отчетливо видно, что образец реагирует на освещение, то есть является преобразователем световой энергии в электрическую.

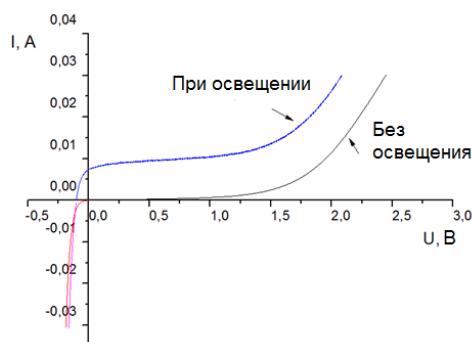


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика солнечного элемента в темноте и при освещении.

На рис. 2 представлены спектры фотоотклика исследуемых солнечных элементов при возбуждении их лазером с перестраиваемой длиной волны и мощностью 3,88 мВт.

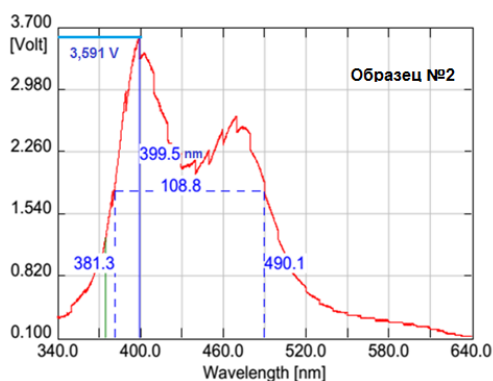


Рис. 2. Фотоотклик солнечных элементов.

Из рис. 2 следует, что фотоотклик характеризуется двумя пиками, максимальный отклик наблюдается при длине волны $\lambda_m \sim 400$ нм, что говорит об эффективности изготовленных солнечных элементов на основе диода Шоттки с алюминиевым наноструктурированным электродом в ближней ультрафиолетовой области.

Литература

- [1] Мамедов, Р.К. *Контакты металл-полупроводник с электрическим полем пятен* Р. К. Мамедов. — Баку: БГУ, 2003. 231 с.
- [2] Гременок, В. Ф. *Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов* В. Ф. Гременок, М. С. Тиванов, В. Б. Залесский. — Минск: Изд. Центр БГУ, 2007. 222 с.
- [3] Smirnov, A. Aluminum Nanostructured Coatings as Alternatives to Metal Oxide and Transparent Semiconductors A. Smirnov, A. Stsiapanau, E. Mukha, Ya. Satskevich *33 Int. Display Research Conf.: proc. of the Eurodisplay-2013*, Sept. 2013, London, UK. 2013. P. 68 – 69.

МЕХАНИЗМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

А.В. Бобыль, А.С. Абрамов, Е.И. Теруков, К.Д. Цэндин

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
тел: (812) 292-7173, факс: (812) 297-1017, эл. почта: bobyly@theory.ioffe.ru

Использование технологии получения полупроводников и приборных структур при разложении в плазме силана и других соединений водорода приводит к наличию остаточного водорода в образцах, к уникальной возможности варьировать его концентрацию в широких пределах и ставит естественным образом задачу выяснения роли водорода в формировании и залечивании дефектной структуры. Многочисленные механизмы стабилизация свойств образцов путем релаксаций водородной и собственно дефектной подсистем к равновесию в темноте и стационарным состояниям на свету проявляют себя в изменении во времени различных физических (light soaking) свойств, известных как эффект Стеблера–Вронского [1]. В настоящей работе обсуждаются следующие проявления этого эффекта.

1. Под воздействием света из тонких пленок Si происходит выделение водорода в вакуумную камеру, которое регистрируется масс-спектрометром (см. рис. 1) [2]. При этом концентрация слабо связанного водорода в аморфных слоях Si уменьшается на 30%. Потери сильно связанного водорода полиморфных слоев Si в 20 раз меньше, что вероятно обусловлено его гетерированием в кристаллитах.

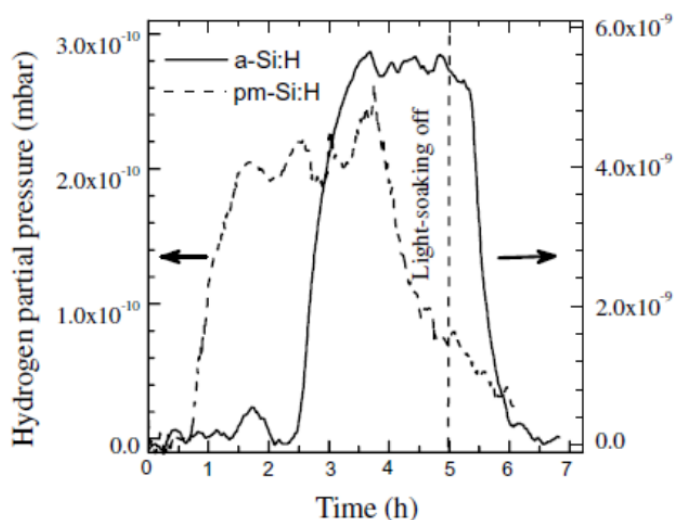


Рис.1. Парциальное давление водорода в камере масс-спектрометра для собственных a-Si и pm-Si слоев.[2]

2. Проведено исследование собственной дефектной фотолюминесценции (ФЛ) пленок аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si : H) при больших интенсивностях оптической накачки, приводящих к нагреву пленки [3]. Обнаружено, что при коротких временах нагрева интенсивность дефектной ФЛ увеличивается с температурой экспоненциально с энергией активации, равной 0,85 eV, что существенно больше энергии активации ~0,2 eV, полученной из экспериментов по равновесному отжигу. Согласно модели водородного стекала – стеклоподобной системы Si–H связей и фазы слабых Si–Si связей –при мощной зона-зонной накачке термостимулируется рождение собственных дефектов в нейтральном зарядовом состоянии D⁰ с энергией активации 0,85 eV (см. рис. 2).

3. Экспериментально исследована фотоиндуцированная деградация tandemных фотопреобразователей со структурой α-Si :H/μc-Si :H с начальным КПД 10.5%

при температурах 298, 328 и 353К [4]. Установлено, что если при температуре 298 К наблюдается снижение КПД фотопреобразователей на 1,0–1,2% при длительной световой экспозиции, то повышение температуры до 328 К приводит к снижению деградации до 0,2% по КПД, а при температуре 353 К деградация не наблюдается. Энергия активации $E_a = 0,68$ eV. Для объяснения полученных результатов была использована модифицированная модель "Н-коллизий". Большая доля водорода находится в полупроводнике в виде метастабильных комплексов Si–H–H–Si. Образование свободных связей происходит из-за разрыва слабой связи Si–Si при непосредственной близости к ней метастабильного комплекса Si–H–H–Si. Следом за разрывом слабой связи Si–Si разрушается метастабильный комплекс, и образуются пара свободных связей и пара гидрогенизированных связей Si–H. Из рис. 3 видно, что отсутствует заметное различие в уровнях насыщения световой деградации для разных интенсивностей облучения.

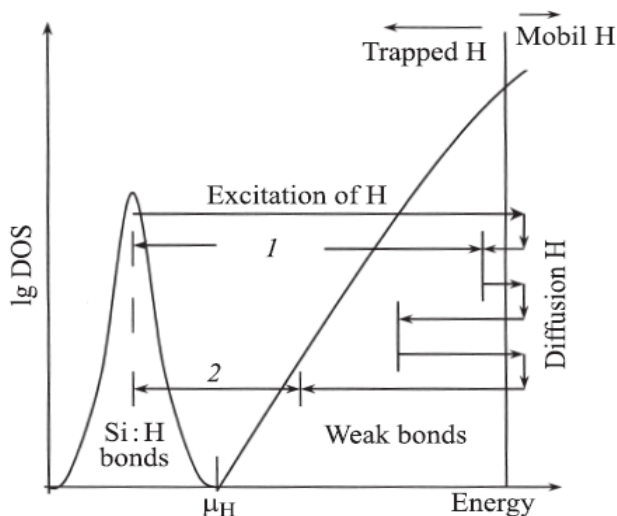


Рис. 2. Схематическая диаграмма, показывающая распределение энергий связи водорода и процесс диффузии водорода. μ_H – химический потенциал водорода. 1 и 2 – энергии образования дефектов $2U_D^0$ для коротких и длинных времен отжига, соответственно.[3]

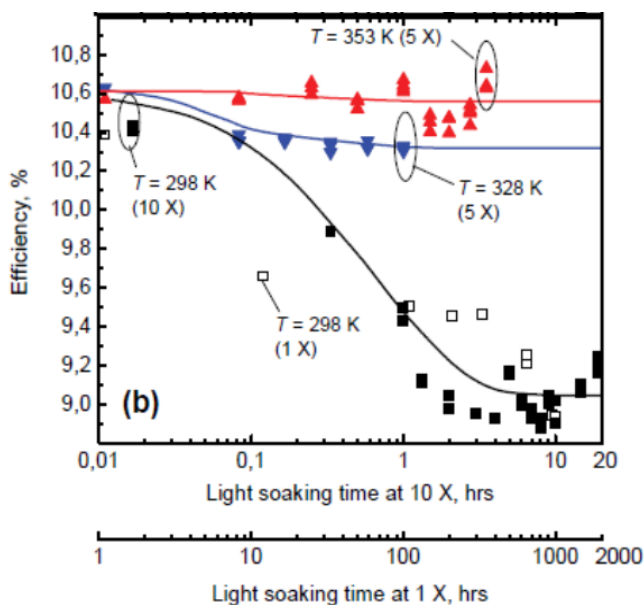


Рис.3. Деградация эффективности tandemных-Si :H/μc-Si :H фотопреобразователей в зависимости от времени воздействия с 1х, 5х и 10х кратными интенсивностями, эквивалентными 1, 5 и 10 солнц, соответственно.[4]

Литература

- [1] D.L. Staebler, C.R. Wronski. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) p. 292
- [2] F. Kail, S. Fellah, A. Abramov, A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas. Experimental evidence for extended hydrogen diffusion in silicon thin films during light-soaking. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** (2006) p. 1083–1086

[3] О.Б.Гусев, Е.И.Теруков, Ю.К.Ундалов, К.Д.Цэндин. Термоиндуцированная дефектная фотолюминесценция гидрогенизированного a-Si. ФТТ 53 (2011) с. 240.

[4] В.М. Емельянов, А.В. Бобиль, Е.И. Теруков, О.И. Честа, М.З. Шварц. Фотоиндуцированная деградация tandemных-Si :H/ μ s-Si :H фотопреобразователей при повышенных температурах. Письма в ЖТФ 39 в.20 (2013) с. 40.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ЛОКАЛЬНОГО ИЗМЕРЕНИЯ ВОЛЬТ-ФАРАДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Д.С. Кусакин, В.Г. Литвинов

Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

тел.: +7(4912) 46-03-66, эл. почта: diman.62.91@mail.ru

Известным методом исследования электрофизических свойств полупроводниковых барьерных структур является метод вольт-фарадных (C–V) характеристик [1]. Однако этим методом обычно исследуют барьерные структуры с уже сформированными электрическими контактами с линейными размерами более 100 мкм. Рассчитываемые по C–V характеристикам электрофизические параметры (например, профиль распределения концентрации свободных носителей заряда) оказываются усредненными по площади барьерного контакта. С другой стороны размеры активных областей элементов радиоэлектронной аппаратуры постоянно уменьшаются, что требует разработки новых локальных методов диагностики материалов и структур с линейными размерами исследуемых областей менее 10 мкм. В связи с этим цель работы заключается в разработке методики локального измерения вольт-фарадных характеристик полупроводниковых структур. Авторы в [2] приводят теоретические возможности совмещения АСМ и электрофизических измерений для определения параметров полупроводниковых материалов. В данной работе был разработан измерительный комплекс для исследования электрофизических свойств полупроводниковых структур на базе зондовой системы атомно-силового микроскопа и RLC-метра Agilent E4980A. Атомно-силовой микроскоп использовался для обнаружения места на поверхности образца и формирования электрического контакта. RLC-метр позволяет проводить измерения в диапазоне частот измерительного сигнала 20 Гц–2 МГц, напряжений 0–40 В. Для проведения измерений C–V характеристик использовались проводящие зонды фирмы НТ-МДТ с Pt покрытием и радиусом закругления острия 35 нм. Для проведения исследований и проверки работоспособности методом вытягивания были изготовлены зонды из проволоки Pt-Ir с радиусом закругления 5 мкм. Для контроля качества зондов были получены РЭМ изображения проводящих зондов до и после проведения измерений.

Измерительный комплекс был апробирован на кристаллической наноструктуре InAs/InGaAs/GaAs с квантовыми ямами. Данная наноструктура с макроконтрактами была изучена нами ранее методами C–V характеристик и DLTS [3], поэтому использовалась в данной работе в качестве тестового объекта для проверки разработанной методики. Результаты теоретической работы [4], в которой рассмотрен точечный барьерный контакт (нанокontakt), формируемый при контакте проводящего зонда АСМ к образцу, показывают, что электрическая емкость 1 фФ соответствует радиусу точечного контакта примерно 100–300 нм. Такая емкость соответствует нижнему пределу измерения RLC-метра. Меньшие емкости можно измерять методом сканирующей микроволновой микроскопии, что предполагает использование другого измерительного оборудования. C–V-характеристика образца при обратном смещении от 0 до -6 В, амплитуде тестового сигнала 20 мВ, при использовании Pt-Ir-зонда показана на рисунке 1а, подвод Pt-Ir-зонда осуществлялся к поверхности n-GaAs. Измеренная C–V-характеристика образца при обратном смещении от 0 до -6 В, амплитуде тестового сигнала 20 мВ, при использовании Pt-зонда показана на рисунке 1б, подвод Pt проводящего зонда осуществлялся к Au контакту Шоттки диаметром 475 мкм. Результаты измерений

C–V-характеристик для нескольких значений напряжения смещения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерения C–V-характеристик

Величина обратного смещения, В	0	1	2	3	4	5	6
	Измеренное значение емкости, Ф						
Pt-Ir-зонд к поверхности, $\cdot 10^{-14}$	8.40	5.18	4.38	3.86	3.36	3.19	2.99
Pt-зонд к Au контакту, $\cdot 10^{-11}$	3.89	3.61	3.44	3.33	3.16	3.10	3.02

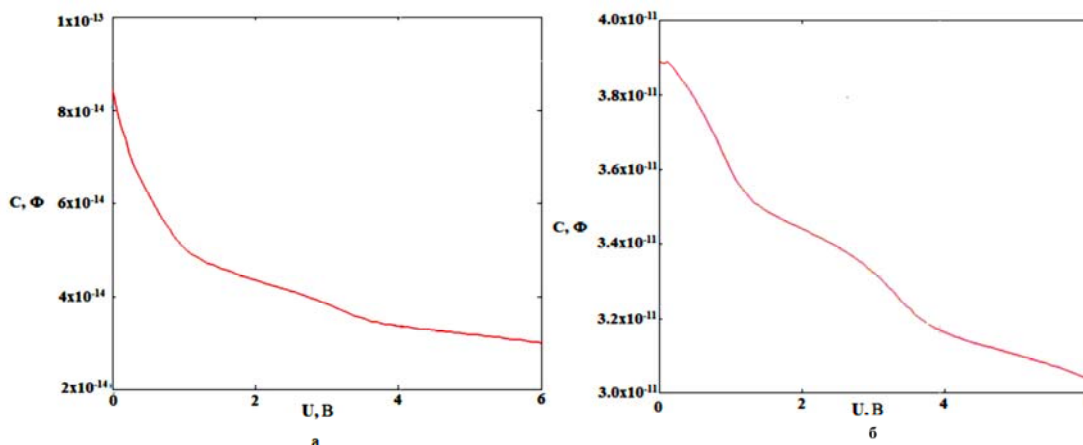


Рис. 1. C–V-характеристика образца:

а — при контакте к поверхности образца Pt-Ir-зондом; б — при контакте к Au контакту Pt-зондом

Таким образом, в работе разработана методика и продемонстрирована работоспособность измерительного комплекса для локального измерения вольт-фарадных и адмиттансных характеристик полупроводниковых структур, в котором для формирования электрического контакта к исследуемому образцу использовался проводящий зонд АСМ. В дальнейшем работа будет направлена на уточнение математического аппарата, лежащего в основе метода C–V характеристик применительно к наноконтактам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, с использованием оборудования регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) при Рязанском государственном радиотехническом университете.

Литература

- [1] Зи С. *Физика полупроводниковых приборов*. (М.: Энергия) 656 с. (1973)
- [2] Н. Yamamoto, Т. Takahashi, I. Kamiya, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1994 (2000)
- [3] Литвинов В.Г., Ермачихин А.В., Кусакин Д.С. *Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета*. **44** (2) 91 (2013)
- [4] Литвинова В.С., Литвинов В.Г. *Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета*. **47** (1) 116 (2014)

LIGHT TRAPPING EFFECTS IN THIN FILM SOLAR CELLS

S.M. Manakov, B.A. Akanaev

Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi av., Almaty, Kazakhstan, 050038

e-mail: sergei.manakov@mail.ru

The conversion efficiency of a hydrogenated amorphous silicon a-Si:H solar cell can be substantially increased by improved material properties and associated designs [1–3]. As a rule these researches involve both experiment and numerical simulation. The major objectives of numerical modeling and simulation in solar cell research are testing the validity of proposed physical structures, the influence of geometry on cell performance, and fitting of modeling output to experimental results. Use of light trapping effects results in reduction the thickness of the intrinsic amorphous silicon layer and is one possible way of minimizing the light induced degradation owing to Staebler–Wronsky effect.

Our simulation of a-Si:H solar cells is based on a simple physical model, which considers that all carriers generated within characteristic width “ W ” are collected either by drift or diffusion. We shall determine the spectral dependence of the collection efficiency by dividing a-Si:H film thickness d into two region: $0 \leq x < W$ and $W < x \leq d$, where W is the thickness of the effective collection region. It is assumed that the quantum efficiency of the internal photoelectric effect is unity in this region of thickness W and that there is no recombination at the a-Si:H-SnO₂ interface. The internal collection efficiency of the structure is $Q_i = J_{sc}/e\Phi_i$ (J_{sc} is the density of the short-circuit current, Φ_i is the density of the photon flux reaching the surface of absorber, and e is the electron charge) and it can be described by the expression:

$$Q_i(\lambda) = \alpha(\lambda) \int_0^W \frac{\Phi_3(x)}{\Phi_i} dx, \quad (1)$$

where $\alpha(\lambda)$ is the absorption coefficient of a-Si:H; $\Phi_3(x)$ is the photon flux density in a section x , representing the sum of the incident flux $\Phi_1(x)$ and the flux of photons reflected from the rear contact $\Phi_3(x)$. With a glance of interference in the case of single reflection of light from the back contact and the fact that the square of the amplitude of the electric (or magnetic) field is proportional to the photon flux density, and also taking account of the dependence of this density on the coordinate $\Phi(x) = \Phi_i \exp(-\alpha x)$, we finally obtain

$$\Phi_3(x) = \Phi_i \left\{ \exp(-\alpha x) + 2\sqrt{R} \exp(-\alpha d) \times \cos \left[\frac{4\pi}{\lambda} (d-x)n(\lambda) \right] + R \exp[\alpha(2d-x)] \right\}, \quad (2)$$

where R is the reflection coefficient of the material forming the back contact and $n(\lambda)$ is the refractive index of a-Si:H. Substituting (2) into (1), we obtain $Q(\lambda)$.

The spectral characteristics were determined in the wavelength range 390-730 nm using a modulation method and apparatus based on the Perkin Elmer Lambda-35. From the experimental spectral characteristic we have received value $W=220$ nm.

Figure 1 gives the results of a calculation of the collection efficiency of solar cells with different thicknesses of the a-Si:H layer. The same figure includes the experimental spectral dependences $Q(\lambda)$. It is clear from the graphs that the interference phenomena played an important role at wavelengths $\lambda > 500$ nm, which affected the spectral sensitivity in the long-wavelength region. A satisfactory agreement was observed between the relative maxima and minima of the calculated and experimental curves.

The spectral dependences of the collection efficiency were calculated for the case of a totally absorbing back contact ($R = 0$) and were plotted in Fig. 1. A comparison of the

dependences $Q(\lambda)$ for the reflecting ($R = 0.9$) and absorbing ($R = 0$) rear contacts showed that the interference effects had a significant influence on the spectral characteristics in the case of small thicknesses of a-Si:H ($d < 500$ nm) because of an increase in the number of low-energy photons absorbed in the layer W , which separated effectively the photocarriers generated by the incident solar radiation.

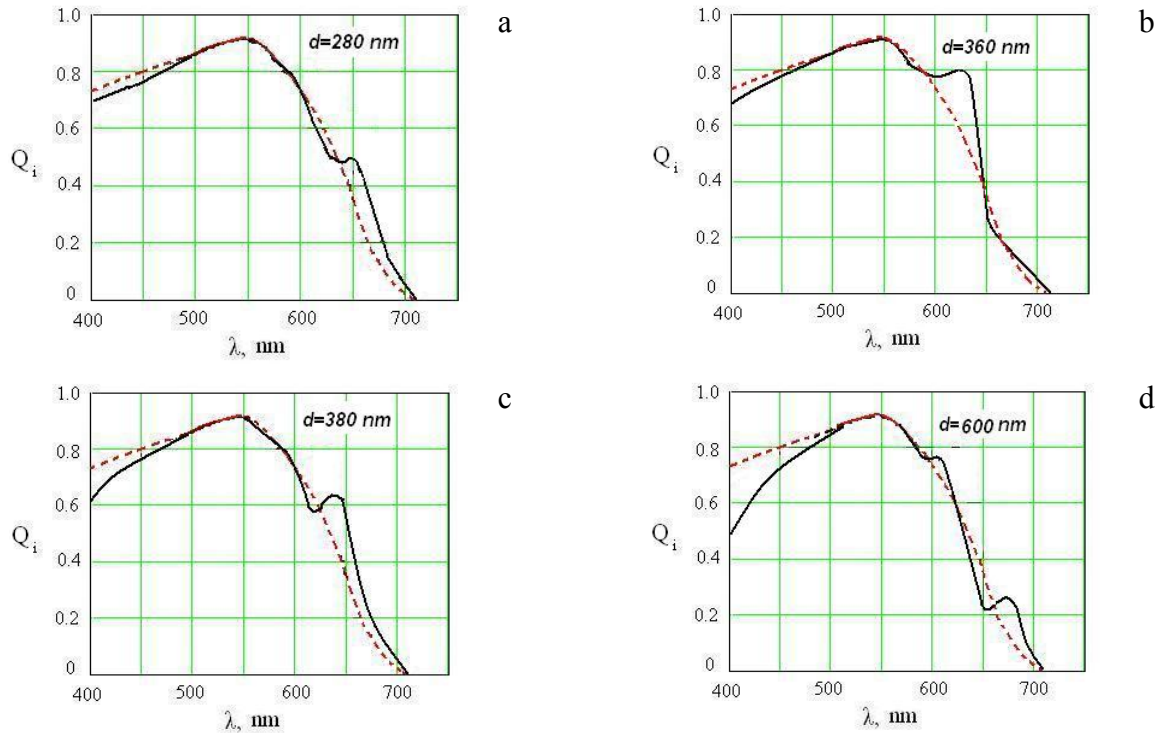


Fig. 1. Spectral dependence of initial quantum efficiency of a-Si:H solar cells with different film thickness. $R=0$ - dotted line, $R=0.9$ – solid line.

An increase in the thickness of the sample (Fig. 5d) weakened the interference effects because of the stronger absorption of the low-energy photons in a weak-field region ($d = W$). Moreover, the dependences $Q(\lambda)$ for $R = 0.9$ were characterized by an interval of λ where the collection efficiency was less than the corresponding value for the $R = 0$, i.e., in addition to an increase in the spectral sensitivity the interference effects could also reduce the relative value of $Q(\lambda)$. Therefore, variation of just one parameter d keeping the other constant made it possible to alter effectively the spectral characteristics of film solar cells.

We have derived a simple analytical expression for the calculation of the spectral dependence of the collection efficiency of thin solar cells with specular reflection of light from back contact. This expression provides a powerful diagnostic tool for analyzing and predicting cells performance and thus determining the optimal value of the intrinsic a-Si:H layer thickness, ensuring that the maximum short-circuit current density would be determined. 15–20 % enhancement of short-circuit current due to light trapping was achieved as compared with solar cells having a nonreflective back contact.

References

- [1] F.-J. Haug, T. Soderstrom, D. Domine, C. Ballif *MRSP* **1** 1153 (2009)
- [2] T. Soderstrom, F. J. Haug, V. Terrazoni-Daudrix, and C. Ballif *J. Appl. Phys.* **11** 103 (2008)
- [3] G. Zheng, L.Xu, M. Lai, Y. Chen, Y. Liu, X. Li *Optics Communication* **285** 2755 (2012)

ПЛАНАРНЫЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ МИКРОРЕЗОНАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АМОРФНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

А.В. Медведев, Н.А. Феоктистов, С.А. Грудинкин, А.А. Дукин, В.Г. Голубев

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

тел (812) 292-79 58 электронная почта: Medvedev@gvg.ioffe.ru

Исследование и разработка планарных светоизлучающих устройств на основе кремния, получаемых методом газофазного осаждения, привлекают неослабевающее внимание благодаря их возможной применимости при создании кремниевых оптоэлектронных интегральных схем. Излучательные свойства в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра пленочных материалов на основе кремния, таких как аморфные нитрид кремния [1–3] и карбид кремния [2–5], детально изучены. Однако эти материалы обладают широким спектром фотолюминесценции (ФЛ) до 150 нм и недостаточной для практического применения яркостью излучения.

Планарный микрорезонатор (МР) Фабри-Перо позволяет значительно сузить спектральную полосу и увеличить интенсивность ФЛ. Он представляет собой структуру, состоящую из двух распределенных брэгговских отражателей (РБО) и активного слоя между ними. За счет квантования электромагнитного поля в МР возникает дискретный набор собственных мод, количество которых определяется линейным размером активного слоя.

В настоящей работе методом плазмохимического газофазного осаждения изготовлены планарные МР Фабри-Перо с излучающим на границе видимого и инфракрасного диапазонов спектра активным слоем. МР состоят из активного слоя $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ с повышенным содержанием углерода и распределенных брэгговских отражателей (РБО) из чередующихся неизлучающих слоев $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}/a\text{-SiO}_2$. Активный слой и РБО выращены в едином технологическом цикле.

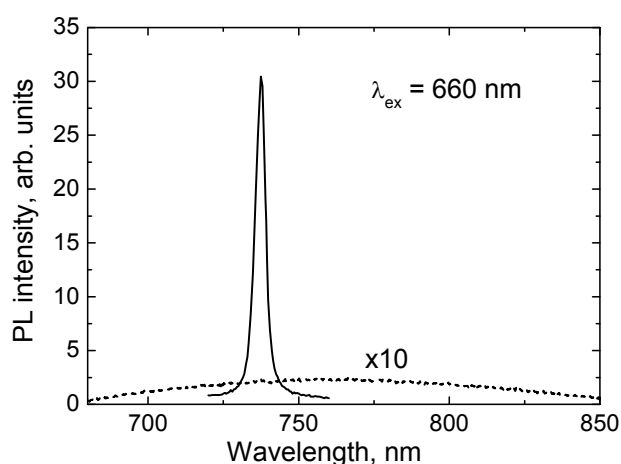


Рис.1 Спектр ФЛ из микрорезонатора (сплошная линия) и спектр ФЛ реперной пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ (пунктирная линия). Возбуждение ФЛ осуществлялось лазером с длиной волны 660 нм.

Интенсивность ФЛ из МР при комнатной температуре оказывается на два порядка выше по сравнению с интенсивностью излучения идентичного слоя $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ без РБО. (рис. 1) Благодаря высокому оптическому контрасту и малому поглощению слоев РБО достигнута большая добротность МР ($Q=316$) и высокая степень направленности излучения из МР (ширина диаграммы направленности $\sim 16^\circ$) при трех парах слоев в РБО (рис. 2). Из сопоставления экспериментальных и рассчитанных методом матриц переноса с учетом дисперсии вещественной и мнимой части показателя преломления $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ спектров пропускания сдела-

на оценка степени систематического отклонения толщин слоев в РБО и определена верхняя граница коэффициента поглощения в слоях $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

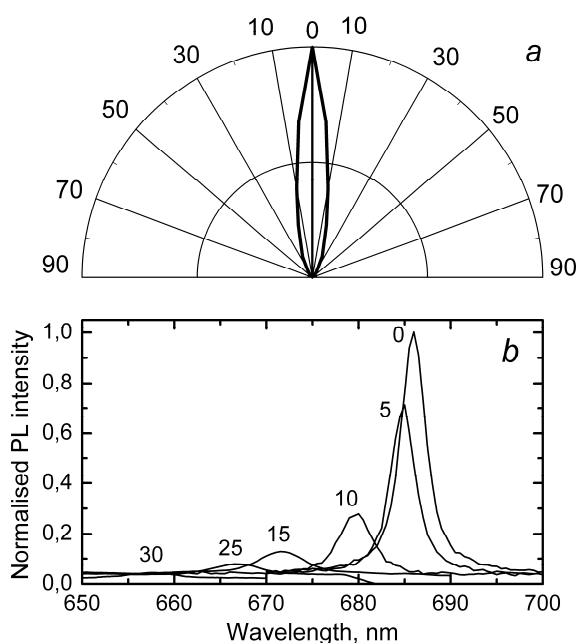


Рис.2. Диаграмма направленности излучения из микрорезонатора, построенная в полярных координатах (а) и спектры ФЛ из микрорезонатора, полученные при разных углах детектирования (b).

Важно отметить отсутствие ФЛ из МР вне резонансного пика в спектральной области от 600 до 850 нм. Это достигнуто за счет того, что для изготовления РБО специально был подобран более узкозонный $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ (по сравнению с $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ в активном слое) с меньшим значением содержания углерода ($x=0.1$). Слои $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ в РБО не имели заметной ФЛ при комнатной температуре, что обеспечило более высокую спектральную чистоту излучения МР по сравнению, например, с работой [6].

Литература

- [1] F. Giorgis, C. Vinegoni, L. Pavesi *Phys. Rev. B* **61** 4693 (2000)
- [2] F. Giorgis, P. Mandracci, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, L. Pavesi *J. Non-Cryst. Sol.* **266-269** 588 (2000)
- [3] J.-F. Lelievre, J. De la Torre, A. Kaminski, G. Bremond, M. Lemiti, R. El Bouayadi, D. Araujo, T. Epicier, R. Monna, M. Pirot, P.-J. Ribeyron, C. Jaussaud *Thin Sol. Films* **511-512** 103 (2006)
- [4] R.S. Sussmann, R. Ogden *Phyl. Mag. B* **44** 137 (1981)
- [5] I. Watanabe, Y. Hata, A. Morimoto, T. Shimizu *Jap. J. Appl. Phys. Lett.* **21** 613 (1982)
- [6] J. Xu, J. Mei, D. Chen, S. Chen, W. Li, K. Chen *Diamond Relat. Mater.* **14** 1999 (2005)

РЕНТГЕНО- И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ТЕРБИЕМ, В ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

Л.С. Хорошко¹, Н.В. Гапоненко¹, В.С. Кортон², В.А. Пустоваров²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

²УрФУ им. Б.Ельцина, Екатеринбург, Россия

тел: (017) 293-8869, факс: (017) 293-8869, эл. почта: nik@nano.bsuir.edu.by

Синтез композитов–оксидов, перовскитов и гранатов, легированных лантаноидами, в виде объемных материалов, тонких пленок и наполнителей пористых матриц представляет интерес для разработки различных преобразователей электромагнитного излучения. В данной работе представлены результаты синтеза алюмоиттриевых композитов, легированных тербием, осаждением из растворов солей и их фото- и рентгенолюминесценции в зависимости от концентрации тербия.

Для формирования алюмоиттриевого композита был приготовлен раствор нитратов солей иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, и тербия $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ с добавлением разбавленной азотной кислоты до установления кислотности раствора $pH=2$. Мольное соотношение Y^{3+}/Al^{3+} для всех растворов составляло 1,76. Мольное содержание тербия в композите по отношению к алюминию и иттрию варьировалось от 0,4 до 9,6 %. Растворы осаждали на пленку пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), сформированного на подложке кремния (толщина оксида 3 мкм, диаметр пор 100–120 нм), обеспечивающего адгезию композита к подложке. Для осаждения использовалось центрифугирование с промежуточной сушкой каждого слоя при 200 °С. После формирования 5 слоев композита следовал отжиг на воздухе при температуре 1000 °С в течение 30 мин. Фрагменты композита, сформировавшиеся в каналах пор анодного оксида алюминия на глубине около 1 мкм от поверхности образца отчетливо видны уже при нанесении одного слоя (рис. 1).

По данным рентгеновской дифракции композит представляет собой алюмоиттриевый перовскит $YAlO_3$ [1]. Для сформированных образцов зарегистрирована рентгено- (РЛ) и импульсная катодолюминесценция (ИКЛ), спектры РЛ представлены на рис. 2а, возбуждение люминесценции осуществлялось по методике [2]. Для двух видов возбуждения наблюдается линейный рост интенсивности люминесценции в зеленом диапазоне с увеличением концентрации тербия (рис. 2б,в).

Максимальная интенсивность люминесценции в структуре кремний/пористый анодный оксид алюминия/алюмоиттриевый композит, легированный тербием, возбуждаемой рентгеновским излучением наблюдается в направлении вдоль каналов пор анодного оксида алюминия, что может быть связано с оптической анизотропией ПАОА [3, 4]. В связи с этим оптимизация оптической анизотропии в структурах композит/пористый анодный оксид алюминия может в дальнейшем способствовать более эффективной конверсии возбуждающего излучения.

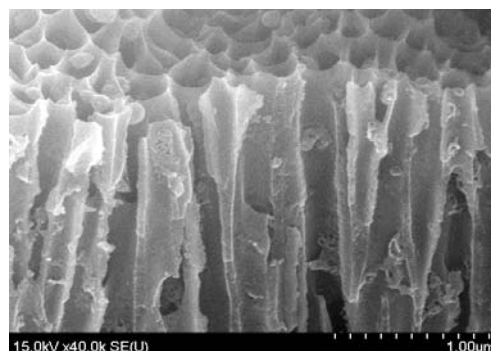
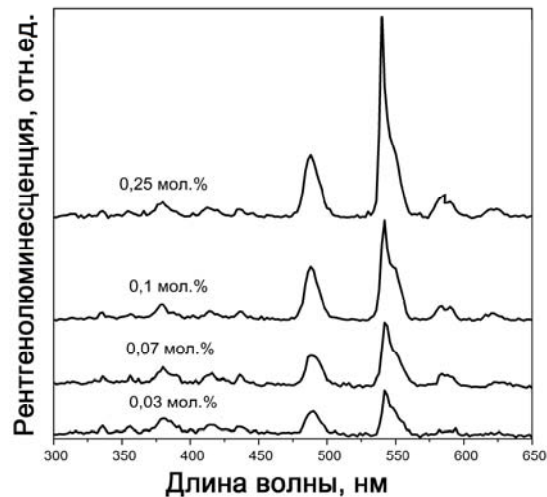
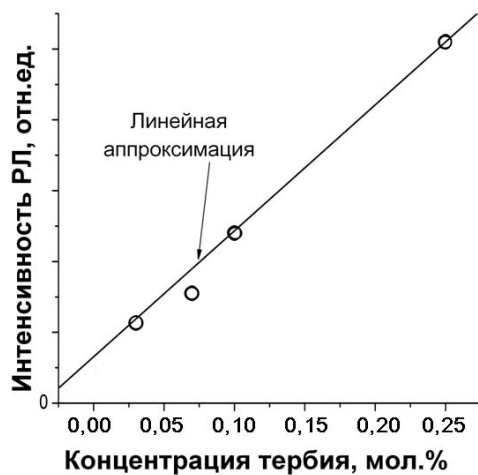


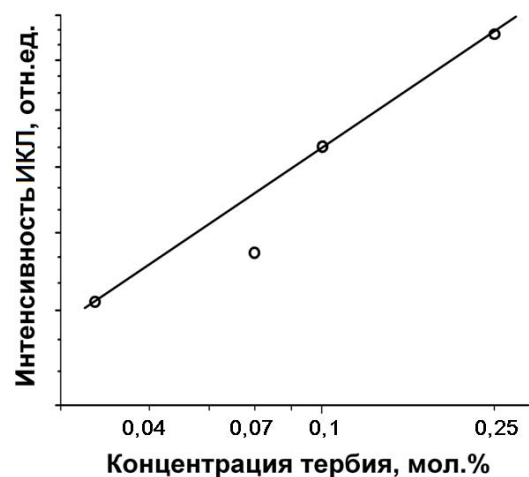
Рис.1. РЭМ-изображение скола структуры алюмоиттриевый композит/пористый анодный оксид алюминия на глубине 1 мкм от поверхности образца после формирования одного слоя композита.



а



б



в

Рис. 2. Спектры РЛ (а) и зависимость интенсивности РЛ (б) и ИКЛ (в) на длине волны 542 нм от концентрации тербия, полученные для структур ПАОА/ YAlO_3 , сформированных из растворов с различной концентрацией тербия: 0,03; 0,07; 0,1 и 0,25 мол.% (концентрация Tb^{3+} в композите 1,3; 2,9; 4,1 и 9,6 мол.% соответственно)

Литература

- [1] A. Podhorodecki, N.V. Gaponenko, G. Zatoryb, I.S. Molchan, M. Motyka, J. Serafinczuk, L.W. Golacki, L.S. Khoroshko, J. Misiewicz, G.E. Thompson *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 355302 (2013)
- [2] N.V. Gaponenko, V.S. Kortov, N.P. Smirnova, T.I. Orekhovskaya, I.A. Nikolaenko, V.A. Pustovarov, S.V. Zvonarev, A.I. Slesarev, O.P. Linnik, M.A. Zhukovskii, V.E. Borisenko *Microelectronic Engineering* **90** 131 (2012)
- [3] A.A. Lutich, S.V. Gaponenko, N.V. Gaponenko, I.S. Molchan, V.A. Sokol, V. Parkhutik *Nano Lett.* **4(9)** 1755 (2004)
- [4] N.V. Gaponenko, V.S. Kortov, M.V. Rudenko, V.A. Pustovarov, S.V. Zvonarev, A.I. Slesarev, I.S. Molchan, G.E. Thompson, L.S. Khoroshko, S.Ya. Prislopskii *J. Appl. Phys.* **111** 103101 (2012)

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ПОР НА ОСНОВЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МЕЗОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ АМОРФНОГО SiO_2

Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, С.А. Яковлев, Д.А. Кириленко,
Ю.А. Кукушкина, В.Г. Голубев

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

тел: (812) 292-7393, факс: (812) 297-1017, эл. почта: kattrof@gvg.ioffe.ru

Перспективными материалами для создания оптических сенсоров являются кремнеземные (SiO_2) частицы произвольной формы и размеров типа МСМ-41 и SBA-15, обладающие регулярной канальной мезопористой структурой и имеющие высокую адсорбционную емкость [1]. Принцип действия сенсоров основан на изменении интенсивности и формы спектра люминесценции красителя, содержащегося в мезопорах, при адсорбции аналита из газовой фазы [1].

В свою очередь, для изготовления оптических газовых сенсоров также используют пленочные опалоподобные фотонные кристаллы (ФК) из плотноупакованных «непористых» монодисперсных частиц аморфного кремнезема сферической формы [2]. Принцип действия таких сенсоров основан на регистрации смещения положения фотонной стоп-зоны (ФСЗ), обусловленного изменением средней диэлектрической проницаемости материала ФК, зависящей от концентрации определяемого аналита, проникающего в макропоры между частицами.

В настоящей работе предложено совместить достоинства сенсоров на основе мезопористых материалов и коллоидных ФК. Объединение в одном материале свойств ФК и мезопористой структуры, а именно, создание ФК с иерархической структурой мезо- и макропор позволит значительно улучшить чувствительность и селективность сенсора на его основе. Данные сенсоры будут быстродействующими из-за высокой скорости диффузии молекул веществ через крупные (транспортные) макропоры между плотноупакованными сферическими частицами в мезопоры самих частиц.

Нами получены пленки ФК с иерархической структурой пор из монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема (МСМЧК) и частиц, состоящих из «непористого» ядра SiO_2 и оболочки мезопористого кремнезема ($\text{SiO}_2@МК$). Частицы синтезированы темплатным методом, основанным на агрегативной модели формирования частиц за счет контролируемой коагуляции блоков плотноупакованных мицелл поверхностно-активного вещества, покрытых слоем SiO_2 , в агрегаты сферической формы [3], или коагуляции таких блоков вблизи поверхности предварительно введенных в реакционную смесь субмикронных «непористых» частиц SiO_2 («доращивание»). В качестве порообразующего вещества использован алкиламин $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$. В обоих случаях получены частицы диаметрами ~ 450 нм со среднеквадратичным отклонением размеров σ , не превышающем 6%. Удельная поверхность синтезированных частиц, рассчитанная в интервале давлений $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,15$ по методу Брунауэра-Эммета-Теллера, составила: $820 \text{ м}^2/\text{г}$ — МСМЧК, $374 \text{ м}^2/\text{г}$ — $\text{SiO}_2@МК$, объемы пор при относительном давлении $p/p_0 \rightarrow 1$ составили $0,63 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ и $0,27 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Средний диаметр мезопор, рассчитанный с использованием нелокальной теории функционала плотности, составил $3,1 \pm 0,15$ нм (рис. 1).

Формирование коллоидных пленок происходило в мениске суспензии частиц вблизи вертикально установленной подложки [3]. На рис. 2а приведены спектры отражения и пропускания пленок ФК, выращенных из всех типов синтезированных частиц. Спектральное положение ФСЗ, проявляющееся в виде максимумов в спектрах отражения и минимумов в спектрах пропускания, описывается уравне-

нием Вульфа-Брэгга. Значение коэффициента брэгговского отражения пленки ФК из частиц $\text{SiO}_2@MCK$ выше, чем пленки из частиц МСМЧК, что обусловлено меньшим среднеквадратичным отклонением диаметров частиц $\text{SiO}_2@MCK$ ($\sigma=4\%$), по сравнению с частицами МСМЧК ($\sigma=6\%$).

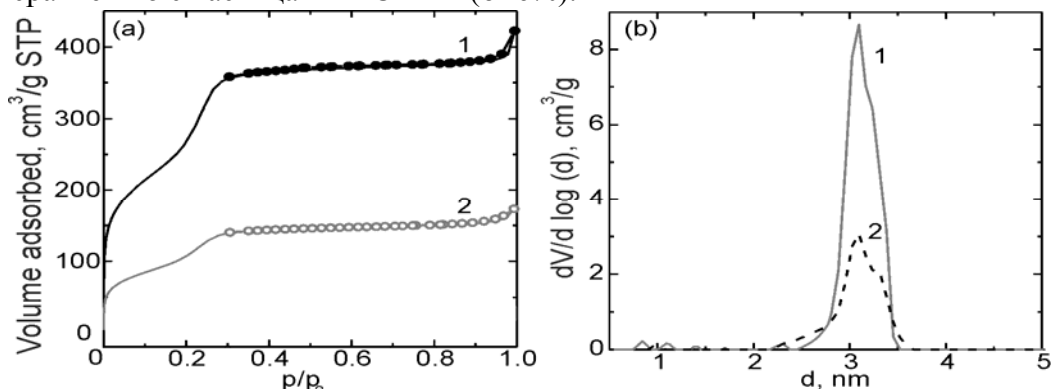


Рис. 1. (а) Изотермы адсорбции азота при 77 К на синтезированном пористом кремнеземе и распределение пор по размерам (b) после отжига при 550 °С: 1 — МСМЧК, 2 — $\text{SiO}_2@MCK$.

Данные атомно-силовой микроскопии (АСМ) также подтверждают высокое структурное совершенство пленки из частиц $\text{SiO}_2@MCK$ (рис. 2b, нижняя панель). Для сравнения (рис. 2b, верхняя панель) приведено АСМ изображение пленки ФК из частиц SiO_2 , которые выступали в качестве зародышей для синтеза частиц $\text{SiO}_2@MCK$. На рис. 2c приведено изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) частиц $\text{SiO}_2@MCK$, видно, что ядро имеет более темный контраст, обусловленный большей плотностью материала.

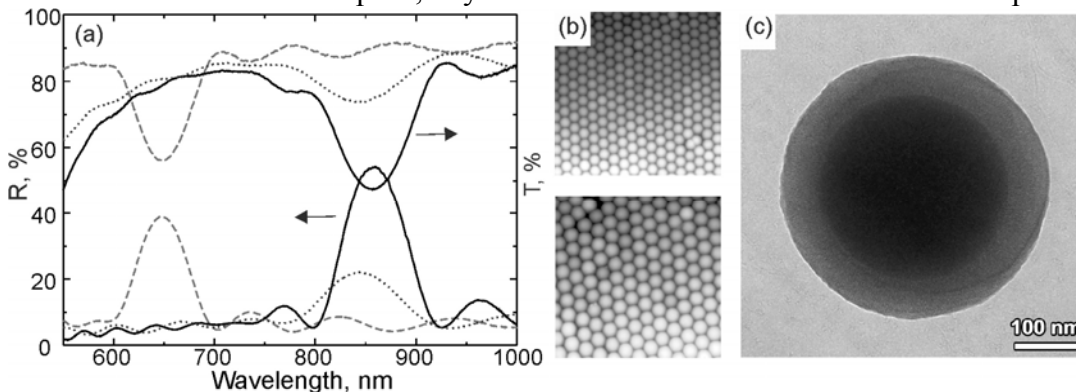


Рис. 2. (а) Спектры отражения и пропускания пленок ФК, выращенных из частиц: SiO_2 (пунктирные линии), $\text{SiO}_2@MCK$ (сплошные линии), МСМЧК (точки); (b) АСМ изображения пленок из частиц SiO_2 (верхняя панель) и $\text{SiO}_2@MCK$ (нижняя панель) размером 5×5 мкм; ПЭМ изображение частиц $\text{SiO}_2@MCK$.

Таким образом, в работе получены монодисперсные сферические мезопористые частицы с различной внутренней структурой и упорядоченные пленки на их основе - пленочные ФК, обладающие иерархической структурой транспортных макропор между частицами и мезопор внутри частиц. Материалы перспективны для создания оптических датчиков влажности, сенсоров на летучие органические соединения и пары токсичных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-31085 мол_а), Президиума РАН и Правительства Санкт-Петербурга.

Литература

- [1] B.J. Melde, B.J. Johnson, P.T. Charles *Sensors* **8** 5202 (2008)
- [2] C. López *Adv. Mater.* **15** 1679 (2003)
- [3] E.Yu. Trofimova et al. *Nanotechnology* **24** 155601 (2013)

ПЛАНАРНЫЙ МИКРОРЕЗОНАТОР НА ОСНОВЕ $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ / $a\text{-SiO}_2$ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ АЛМАЗНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ В АКТИВНОМ СЛОЕ

С.А. Грудинкин, Н.А. Феоктистов, А.В. Медведев, А.А. Дукин, В.Г. Голубев

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

тел: (812) 292-7393, факс: (812) 297-0073, эл. почта: grudink@gvg.ioffe.ru

В последние годы всплеск интереса к алмазу и его оптическим свойствам обусловлен наличием у него оптически активных центров - центров окраски (ЦО) [1]. К семейству ЦО относятся, например, точечные дефекты азот-вакансия и кремний-вакансия. Данные центры обладают яркой и стабильной фотолюминесценцией (ФЛ) с коротким временем жизни (1–10 нс) и узкой (1-10 нм) бесфононной линией ФЛ [2]. Уникальность люминесцентных свойств ЦО в алмазе открывает широкие перспективы применения данного материала в качестве твёрдотельных эмиттеров в квантовой информатике, фотонике и биомедицине [1, 2]. Для создания эффективных эмиттеров на основе ЦО в алмазе необходимо создание условий для эффективного возбуждения и увеличения интенсивности бесфононной линии ФЛ, обеспечение максимального внешнего квантового выхода излучения, подавление фононного крыла ФЛ, сужение спектральной полосы и диаграммы направленности излучения. Перечисленные задачи разрешимы путём интегрирования ЦО в алмаз в микрорезонатор (МР), в котором созданы условия для эффективного взаимодействия ЦО с электромагнитным полем собственных мод МР.

В данной работе предлагается подход к созданию планарных гибридных МР для управления ФЛ массива изолированных алмазных наночастиц с внедрёнными в них ЦО. Планарный гибридный МР представляет собой структуру, состоящую из двух распределённых брэгговских отражателей (РБО) и активного слоя между ними. В качестве РБО использованы чередующиеся пары четвертьволновых слоёв $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ и $a\text{-SiO}_2$. Активный слой представляет собой оптически однородную среду, состоящую из массива отдельных люминесцентных алмазных наночастиц, внедрённых в слой $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ с показателем преломления равным показателю преломления алмаза. Излучателем является точечный дефект Si-V в алмазе. Спектр фотолюминесценции этого ЦО состоит из бесфононной линии на длине волны 738 нм и широкой линии фононных повторений с максимумом в области 760 нм [2]. Спектральное положение резонансной моды МР настроено на длину волны 738 нм.

Процесс изготовления планарного гибридного МР состоял из следующих основных этапов: осаждение на подложке нижнего РБО, синтез на нижнем РБО изолированных алмазных наночастиц с одновременным легированием их кремнием, осаждение на них слоя $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ и прецизионная механическая полировка его поверхности, осаждение верхнего РБО.

Слои $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ и $a\text{-SiO}_2$ были получены методом плазмохимического газофазного осаждения (PECVD). Для роста алмазных наночастиц применялся метод микроволнового плазмохимического газофазного осаждения (MWPECVD). Контролируемое введение центров окраски Si-V в процессе роста алмазных наночастиц методом MWPECVD достигалось путём добавления силана в рабочую газовую смесь как источника примесных атомов Si [3].

Прецизионная механическая полировка слоя $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, осаждённого на алмазные частицы, проводилась наноалмазным порошком детонационного синтеза со средним размером зерна ~ 4 нм. При этом было достигнуто среднеквадратичное отклонение шероховатости поверхности активного слоя ~2 нм. Толщина ак-

тивного слоя в процессе полировки контролировалась по изменению спектра пропускания структуры, состоящей из нижнего РБО и активного слоя.

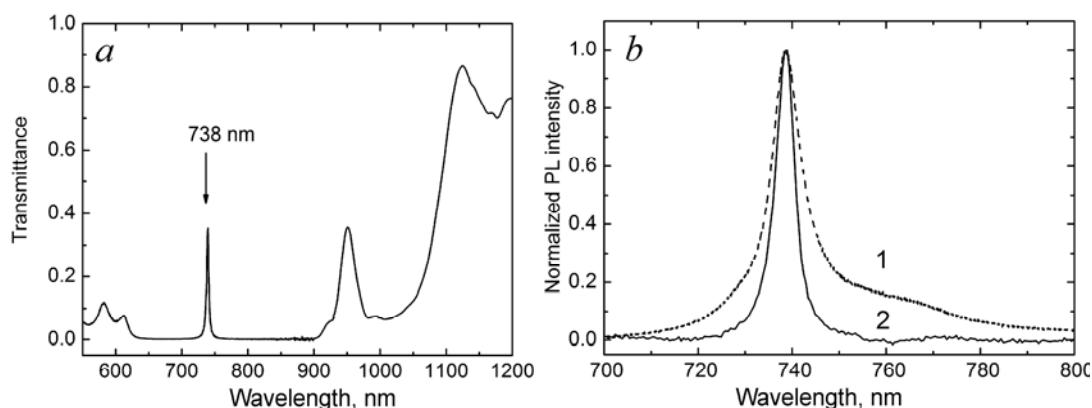


Рис.1. (а) спектр пропускания МР; (б) спектры ФЛ при комнатной температуре: (1) — алмазных наночастиц без верхнего РБО, (2) — из микрорезонатора.

В спектре пропускания гибридного МР наблюдается острый пик на длине волны 738 нм, который соответствует резонансной моде МР (рис. 1а). Его ширина на уровне половины максимума интенсивности составляет $\Delta\lambda=4,5$ нм. Полоса очень малого пропускания в диапазоне 630-900 нм соответствует стоп-зоне. Спектр ФЛ центров окраски Si-V в алмазных наночастицах имеет несимметричный контур, состоящий из бесфоновой линии на длине волны 738 нм шириной $\Delta\lambda=8$ нм и менее интенсивной широкой линии фоновых повторений с максимумом в области 760 нм (рис. 1б, кривая 1). В спектре ФЛ из МР в спектральной области стоп-зоны присутствует только центрированная на длине волны 738 нм узкая симметричная линия шириной $\Delta\lambda=5$ нм (рис. 1б, кривая 2), положение которой совпадает с резонансной модой МР.

Таким образом, в работе методами плазмохимического газофазного осаждения изготовлен планарный гибридный МР с содержащими центры окраски Si-V люминесцентными изолированными алмазными наночастицами в его активном слое. В МР достигнуто сужение бесфоновой линии и подавление фоновой крыла в спектре ФЛ центров окраски Si-V. Предложенный в работе подход к созданию планарного гибридного МР может быть использован в системах квантовой информатики для эффективного управления спонтанной эмиссией оптически активных центров (в том числе однофотонных) в алмазе.

Литература

- [1] I. Aharonovich, A.D. Greentree, S. Prawer *Nature Photon.* **5** 397 (2011)
- [2] I. Aharonovich, S. Castelletto, D.A. Simpson, C.-H. Su, A.D. Greentree, S. Prawer *Rep. Prog. Phys.* **74** 076501 (2011)
- [3] S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, A.V. Medvedev, K.V. Bogdanov, A.V. Baranov, A.Ya Vul', V.G. Golubev *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 062001 (2012)

ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ИЗОЛЯТОР-МЕТАЛЛ В ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

Н.В. Пермяков¹, А.В. Ильинский², В.А. Мошников¹, М.Э. Пашкевич³, Е.Б. Шадрин²

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

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

³СПбПУ, Санкт-Петербург

эл. почта: nvpermiakov@gmail.com

Представлены результаты исследований, показывающие, что методами атомно-силовой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), а также дифракционными методами может успешно осуществляться эффективный контроль модификации параметров фазового перехода изолятор-металл (ФПИМ) в пленках VO_2 . Эта модификация была вызвана бомбардировкой пленок диоксида ванадия потоком электронов средних энергий (6-10 кэВ). Установлено, что увеличение дозы облучения от 0 до $3,6 \cdot 10^{-1}$ Кл/см² сопровождается понижением температуры ФПИМ от 67°C до 4°C, уменьшением скачка коэффициента отражения от 80 % (на $\lambda = 1,0$ мкм) до нулевого значения, трансформацией фононных пиков спектра КРС моноклинной фазы в направлении их замены широкими полосами, характерными для тетрагональной фазы, сдвигом интерференционной структуры отражательной способности пленки VO_2 на 65 нм в коротковолновую область при дозе $3,6 \cdot 10^{-1}$ Кл/см², то есть $2 \cdot 10^{18}$ электронов/см².

Выполнен эксперимент по микромасштабному управлению параметрами ФПИМ, в котором на пути электронного луча вплотную к мишени помещалась металлическая сетка с квадратными ячейками размером 65x65 мкм при ширине нити 35 мкм. Период сетки составлял 100 мкм. Бомбардировка электронами приводила к модификации параметров ФПИМ в отверстиях сетки и формированию на пленке VO_2 решетки в виде регулярно расположенных квадратных областей с измененным бомбардировкой показателем преломления. Свойства сформированной решетки изучались путем дифракции на ней лазерного излучения (532 нм) и интерпретировались с помощью полученного авторами в рамках скалярной теории дифракции выражения для распределения дифракционной эффективности штриховой решетки по порядкам дифракции:

$$\eta_n = (1/\pi^2 n^2) [1 - \cos(2\pi n \beta)] \cdot (R_1 + R_2 - 2(R_1 R_2)^{1/2} \cos \Delta \phi),$$

где η_n – дифракционная эффективность решетки в порядке дифракции с номером n.

Методами двухпроходной АСМ-микроскопии проанализировано также пространственное распределение электрических свойств.

На рисунке 1 представлены изображения участка 100 на 100 мкм в режиме Кельвин зонд микроскопии. В двухпроходном режиме получен сигнал, соответствующий распределению поверхностного потенциала (справа) и топографическое изображение (слева). Наблюдаемое некоторое несоответствие воспринимаемых глазом квадратов связано с падением пучка электронов под углом к сетке и пленочному образцу.

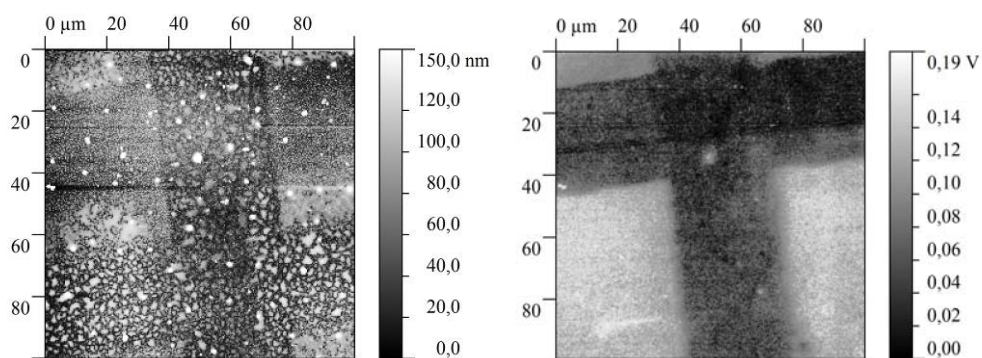


Рис.1. Атомно-силовое изображение фрагмента тонкой пленки VO_2 , предварительно облученной потоком электронов средней энергии. Слева — топография, справа — распределение поверхностного потенциала.

На рис.2 приведено пространственное распределение поверхностного потенциала, полученное в особом режиме работы атомно-силового микроскопа. Из рисунка наглядно видно, что облученные электронами квадратные области пленки обладают повышенной проводимостью, что и приводит к формированию рельефа потенциала, несмотря на то, что топографически пленка остается гладкой.

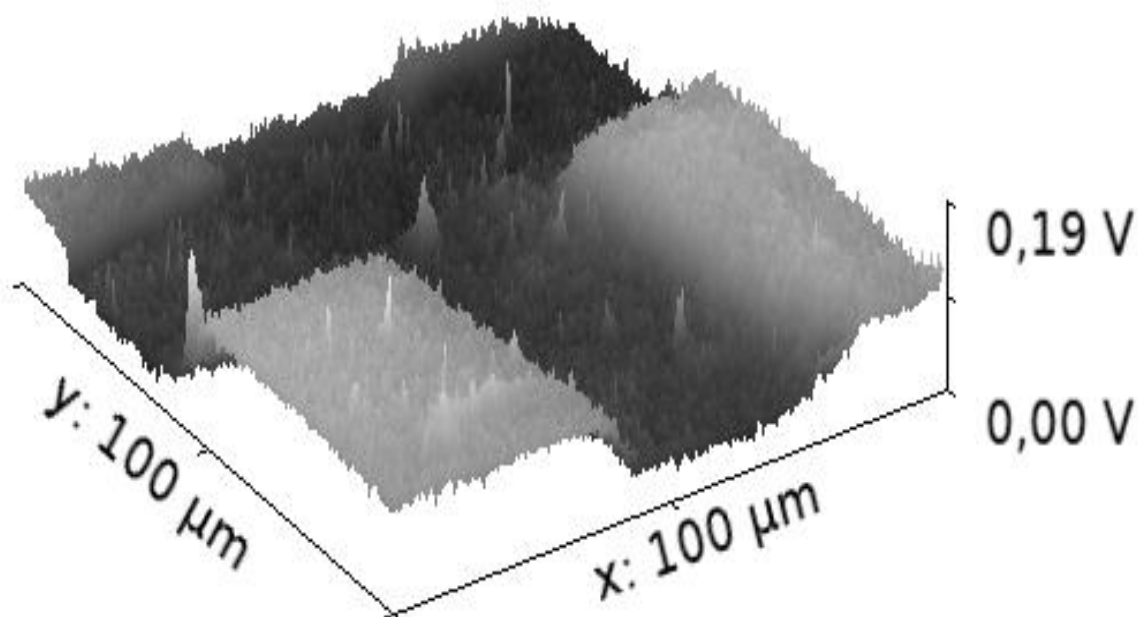


Рис.2. Атомно-силовое изображение фрагмента тонкой пленки VO_2 , предварительно облученной потоком электронов средней энергии.

Таким образом, в работе показано, что на пленке VO_2 электронным лучом могут быть сформированы чрезвычайно высокие значения градиентов показателя преломления (до $0,5 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$) и проводимости (до $10^9 \text{ Сим} \cdot \text{м}^{-1}$).

КОЛЕБАНИЯ ПРОВОДИМОСТИ ПРИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИИ В ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СИСТЕМЫ Ge–Sb–Te В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕНИЯ ТОКА

С.А. Фефелов¹, Л.П. Казакова^{1,2}, С.А. Козюхин³, К.Д. Цэндин¹, Д. Арсова⁴

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

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

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

⁴Институт физики твердого тела, София

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

В настоящее время производителями энергонезависимой памяти большое внимание уделяется разработке ячеек памяти на материалах, способных изменять фазовый состав под воздействием электрического импульса [1]. Такой тип памяти получил название “фазовой” (PCM — Phase Change Memory). В связи с этим важно выяснить основные механизмы, приводящие к переходу слоев халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) из высокоомного состояния в низкоомное и формированию состояния памяти. С целью выяснения этих механизмов в данной работе было проведено исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) на слоях ХСП системы Ge–Sb–Te, которая является перспективной для создания ячеек фазовой памяти. При измерениях использовался генератор тока, это позволило провести более детальное исследование ВАХ и получить наиболее полную информацию о процессах, происходящих при переключении и формировании состояния памяти.

Образцы для измерений представляли собой тонкопленочные структуры типа «сэндвич» из ХСП составов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_5\text{Te}_{80}$ и приготавливались методом термического напыления на подложки из стекла с проводящим покрытием из Au или ITO, которое служило нижним электродом. Верхний электрод – прижимной, точечный из золота. Площадь электрода составляла около 10^{-4} см^2 [2].

Типичная ВАХ, полученная в эксперименте, приведена на рис. 1.

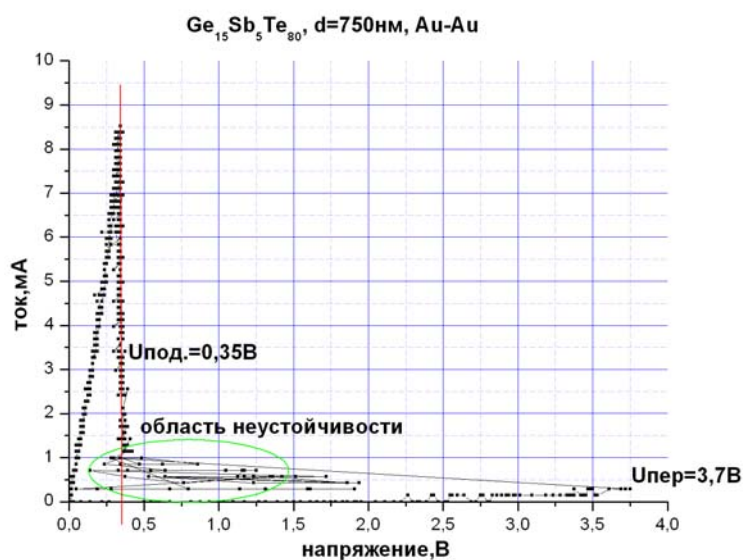


Рис. 1. ВАХ, полученная на образце $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_5\text{Te}_{80}$.

Напряжение $U_{\text{пер}}$ соответствует переходу образца из высокоомного состояния в низкоомное, $U_{\text{под}}$ — значению напряжения в образце в процессе формирования памяти.

Как видно из рисунка, на ВАХ при переключении наблюдается область неустойчивости. Установлено, что область неустойчивости возникает в условиях ограничения (дефицита) тока через образец ($I_{\text{обр}} < I_{\text{кр}}$). Эти колебания вызваны колебаниями проводимости образца и представлены на рис. 2.

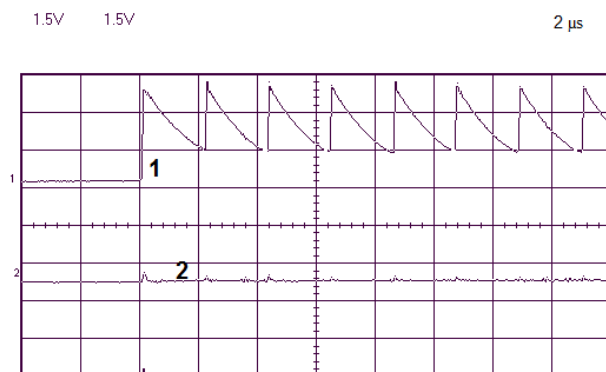


Рис. 2. Осциллограмма колебаний напряжения (1) при фиксированном токе (2) ($I_{\text{обр}} < I_{\text{кр}}$). Развертка — 2 мкс/дел.

Если $I_{\text{обр}}$ менее некоторого $I_{\text{кр}}$ (критического) значения, возникают колебания напряжения в интервале напряжений $U_{\text{под}} - U_{\text{пер}}$ со стабильным периодом. Видимо, в этом случае ток не достаточен для нагрева образованного канала, остывая область пробоя восстанавливает высокое сопротивление, падение напряжения возрастает, следует новый пробой. Так возникает неустойчивость, регистрируемая в виде колебаний напряжения на образце со стабильным периодом. При уменьшении тока, колебания прекращаются, восстанавливается высокое сопротивление.

Если $I_{\text{обр}} > I_{\text{кр}}$, то колебания срываются и напряжение на канале стабилизируется на уровне $U_{\text{под}}$. В этом случае возникший токовый шнур расширяется в условиях нарастающего тока при $U_{\text{под}} = \text{const}$.

Таким образом, выбранный режим измерений в условиях ограничения тока позволил детализировать отдельные физические механизмы процесса образования памяти.

Проводимость на различных участках ВАХ обусловлена структурным состоянием пленки. Стабилизация процесса образования канала проводимости позволяет установить связь между величиной подводимого тока и образованием канала с однородным фазовым составом, предшествующим кристаллизации.

Отметим, что благодаря использованию измерительной цепи с генератором тока были обнаружены области возникновения колебаний (осцилляций) проводимости. Сформулированы условия их возникновения в режиме дефицита тока канала проводимости в системе Ge–Sb–Te.

Литература

- [1] Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин *ФТП* **46** 577 (2012)
- [2] С.А.Фефелов, Л.П. Казакова, С.А. Козюхин, К.Д. Цэндин, Д. Арсова, В. Памукчиева *ЖТФ* **84** 80 (2014)

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Ю.В. Воробьев¹, Н.Б. Рыбин¹, Н. М. Толкач¹

¹Рязанский государственный радиотехнический университет (РГРТУ), Рязань
тел: (4912) 46-03-66, эл. почта: nikketos@gmail.com

Важной метрологической задачей современной солнечной энергоиндустрии является контроль качества антиотражающих покрытий фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на всех этапах техпроцесса. Желательно, чтобы поверхность была достаточно развитой. Это позволяет повысить эффективность преобразования солнечной энергии за счет снижения отражающей способности поверхности солнечных элементов [1].

Современная сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) позволяет получать информацию о поверхности фотоэлементов в широком диапазоне линейных размеров – от сотен микрон до единиц нанометров. Несмотря на это достоверность получаемых ими результатов не всегда определяется допустимым пространственным разрешением. СЗМ изображения могут быть искажены артефактами, представляющими собой различные дефекты на изображении.

В данной работе рассмотрены методы уменьшения пагубного влияния различного рода дрейфов зонда СЗМ: дрейфы вызванные неидеальностью характеристик пьезокерамики (нелинейность, гистерезис, крип) [2], используемой для перемещения зонда СЗМ, и термодрейф [3]. Следствием подобных дрейфов зонда является артефакт СЗМ изображений, проявляющийся в виде затухающего со временем по всему изображению искажения.

Для компенсации негативного влияния дрейфов были предложены несколько методов. Методы основаны на модификации растровой и спиралевидной траектории [4] перемещения зонда. Предварительно перед данной модификацией проводится калибровка – по анализу искаженных изображений подбираются параметры дрейфа.

Для анализа изображений, просканированных по растровой траектории, используется следующий алгоритм коррекции СЗМ–изображения (рис. 1).

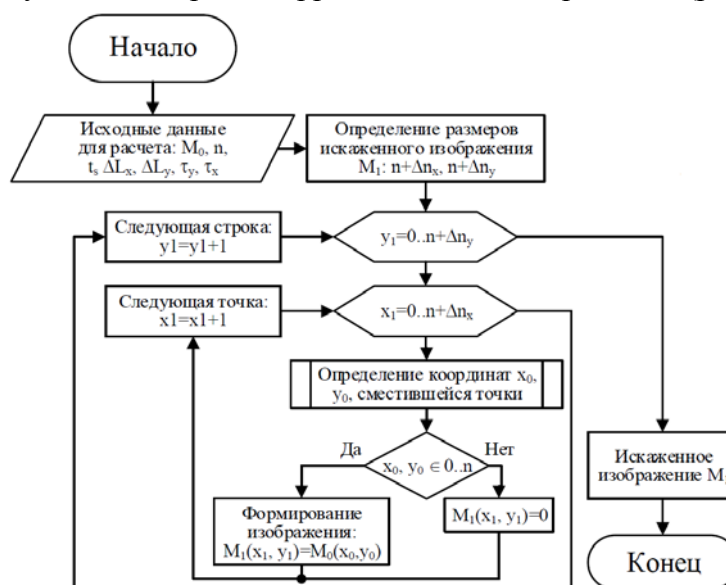


Рис. 1. Алгоритм коррекции СЗМ–изображения с учетом дрейфа.

Алгоритм производит обработку искаженного дрейфом изображения M_0 (рис. 2, б) с учетом исходных данных для расчета: n – количество пикселей в строке или столбце изображения, t_s – предполагаемое время сканирования, ΔLn_x и ΔLn_y – дрейф установки в пикселях по осям x и y , τ_x и τ_y – время релаксации по осям x и y . В данном алгоритме для удобства размеры задаются в пикселях. Размер одного пикселя определяется как отношение отсканированной области по оси x или y к количеству пикселей в столбце или строке изображения.

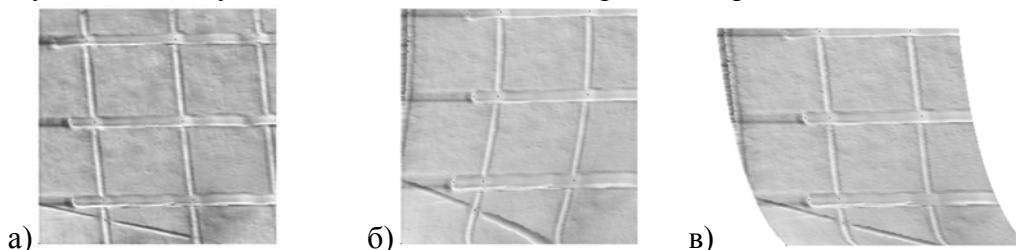


Рис. 2. СЗМ (АСМ) изображения поверхности структуры CdSe/ZnSe, 5×5 мкм: а) Неискаженное изображение, б) Искаженное в результате дрейфа изображение, в) Исправленное изображение.

Определение координат представляет собой решение системы уравнений:

$$\begin{cases} x_1 = x_0 - \Delta n_x + \Delta Ln_x \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t_s}{\tau_x} \cdot \frac{2n \cdot y_0 + x_0}{2n^2 - n - 1} \right) \right) \\ y_1 = y_0 - \Delta n_y + \Delta Ln_y \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t_s}{\tau_y} \cdot \frac{2n \cdot y_0 + x_0}{2n^2 - n - 1} \right) \right) \end{cases} \quad (1)$$

Результатом обработки изображения является исправленное от вносимых дрейфом искажений изображение (рис. 2, в). Данное изображение сравнивается с эталонным неискаженным изображением и если по топологии и форме представленные на изображениях объекты совпадают, то подобранные параметры считаются верными.

Метод сканирования по спиралевидной траектории позволяет минимизировать дрейфы, вызванные неидеальностью пьезокерамики, за счет того, что данная траектория является гладко-изменяемой и в ней отсутствуют резкие скачки, связанные с переходом зонда с одной строки на другую. Также за счет получения изображения на одном проходе достигается увеличение скорости сканирования по сравнению с растровой траекторией в 2 раза. Для компенсации термодрейфа в данном случае необходимо использовать алгоритм анализа изображений с подборкой калибровочных параметров аналогичный, представленному выше, но только для спиралевидной траектории.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ на оборудовании РЦЗМкп РГРТУ.

Литература

- [1] Panek, P. Porous silicon layer as antireflection coating in solar cells / P. Panek, M. Lipinski, H. Czernastek *Opto-electronics review* 2000. – 8(1). p.57–59
- [2] Миронов В. К. *Основы сканирующей зондовой микроскопии* М.: Техносфера, 2004
- [3] В.А.Быков, Е.В.Кузнецов. Уменьшение влияния температурного дрейфа в сканирующих зондовых микроскопах *Известия вузов, ЭЛЕКТРОНИКА*, № 5(85), 2010
- [4] Mahmood I. A., Reza Moheimani S. O. Fast spiral-scan atomic force microscopy *Nanotechnology*, Vol. 20, 2009, p. 365503, 4pp.

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ТАНТАЛАТА СТРОНЦИЯ ВИСМУТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ

М.В. Руденко, Н.В. Гапоненко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь

тел: (017) 293-8869, факс: (017) 293-8869, эл. почта: nik@nano.bsuir.edu.by

Сегнетоэлектрические перовскиты находят широкое практическое применение в опто- и микроэлектронике. Свойства сегнетоэлектрических перовскитов определяются их составом и структурой. К данному типу соединений относится танталат стронция висмута (ТСВ) [1]. Благодаря наличию спонтанной поляризации танталат стронция висмута относится к перспективным материалам элементов энерго-независимой памяти.

Пленки ТСВ получали золь-гель методом из двух видов золь с избыточной концентрацией висмута 5 и 15 %. Для синтеза золь использовали этоксид тантала ($Ta(OC_2H_5)_5$) и уксуснокислые соли стронция ($SrCH_3COO$) и одноосновного висмута ($BiOCH_3COO$). Золи наносили методом центрифугирования. После нанесения каждого слоя образцы подвергались термообработке при температуре $200^{\circ}C$ в течение 10–20 мин. Затем следовала окончательная термообработка в течение 40 минут при температуре 700 и $800^{\circ}C$.

На рисунке 1 а, б представлены изображения пленок ксерогеля ТСВ, полученных на монокристаллическом кремнии из золь после нанесения 7 слоев, толщина пленок составляет 110–120 нм. Изображения пленок ксерогеля ТСВ с избыточной концентрацией висмута 15%, полученные на подложке Pt/TiO₂/Si после термообработки при температуре $700^{\circ}C$, приведены на рисунке 1, в, г. Пленка содержит 10 слоев ксерогеля. Толщина слоя TiO₂ составляет 110 нм, толщина слоя платины – 75 нм, толщина пленки ксерогеля – 240 нм.

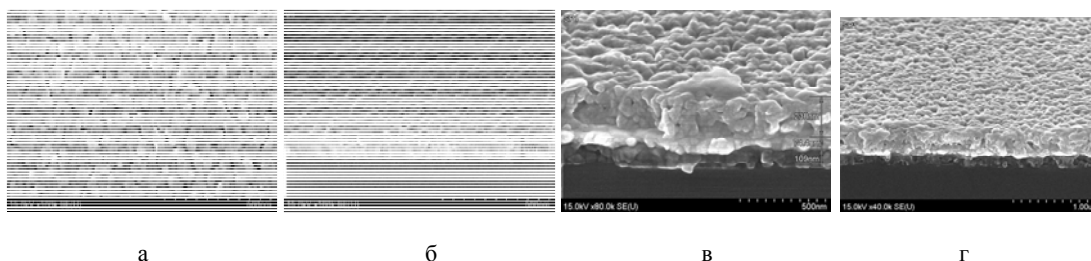


Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности и скола пленок ксерогеля $(Sr_xBi_y)Bi_2Ta_2O_9$, сформированного на монокремнии (а, б) и на подложке Pt/TiO₂/Si (в, г).

На рисунке 2 представлена дифрактограмма пленки ксерогеля, сформированной на структуре Pt/TiO₂/Si из золь избыточной концентрацией висмута 15 % при температуре $700^{\circ}C$. На дифрактограмме присутствуют пики, принадлежащие танталату стронция-висмута, а также пики подложки Pt/TiO₂/Si.

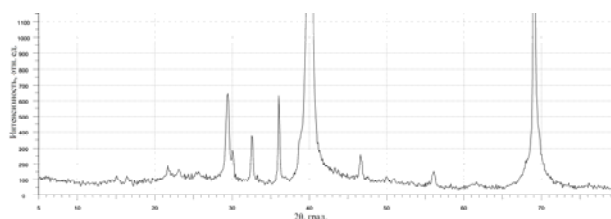


Рис. 2. Дифрактограмма пленки ксерогеля ТСВ, сформированной на подложке Pt/TiO₂/Si.

Результаты рентгенофазового анализа пленок ксерогеля ТСВ, сформированных на монокристаллическом кремнии, представлены на рисунке 3. Кристаллическая структура соответствует фазе танталата стронция висмута $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, (PDF 00-049-0609) [2]. Кристаллическая решетка имеет орторомбическую структуру с параметрами элементарной ячейки $a=5,51415 \text{ \AA}$, $b=5,51415 \text{ \AA}$, $c=25,0322 \text{ \AA}$. Пленки ТСВ, полученные при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ из золь с избыточной концентрацией висмута 5 и 15 % (рис. 3 а, г) содержат соединения висмута с кремнием, в частности, силицид висмута (PDF 00-036-0288). Образования побочных фаз можно избежать увеличением температуры термообработки до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3 б, в). Наилучшие результаты демонстрируют пленки ксерогелей, полученные при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ из золь с избыточной концентрацией висмута 5 % (рис. 3 б).

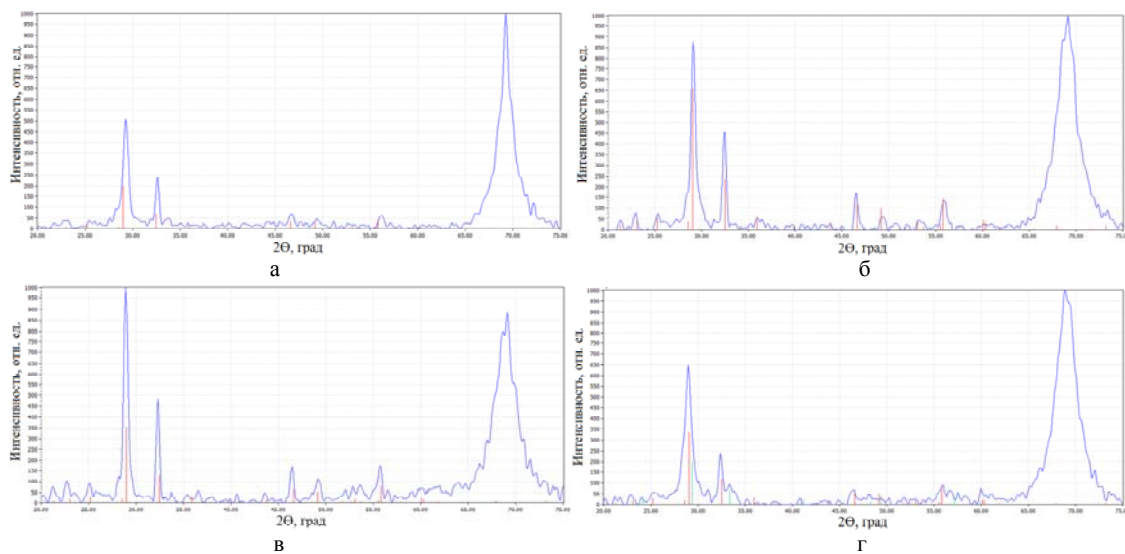


Рис. 3. Дифрактограммы пленок ксерогелей ТСВ, полученных из золь с избыточной концентрацией висмута 15 % при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (а), с избыточной концентрацией 5 % при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (б), с избыточной концентрацией 15 % при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (в), с избыточной концентрацией 5 % при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (г).

Таким образом, уменьшение избыточной концентрацией висмута до 5 % и увеличение температуры термообработки до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ способствует наилучшему фазообразованию пленки состава $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$.

[1] H. Akazawa, H. Ando *J. Appl. Phys.* **108** 083704 (2010)

[2] A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci.* **48** 418 (1992)

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ГИДРАТИРОВАННОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХРОМНОМ ЭФФЕКТЕ

О.Я. Березина, А.Л. Пергамент, Д.С. Яковлева

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск
тел: (812) 711-056, факс: (8142) 71-10-00, эл. почта: darina@mail.ru

Тонкие пленки гидратированного пентаоксида ванадия состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ обладают способностью обратимо менять свой цвет при электрополевым воздействии. Данный эффект назван нами внутренним электрохромным эффектом, т.к. он способен протекать внутри пленки образца в отсутствие электролита. Способность пленок к электрохромному эффекту сохраняется длительное время (нами наблюдалась и в пленках, имевших возраст 5-6 лет). Эффект устойчив к различным воздействиям (термический отжиг, травление в соляной кислоте, легирование ионами натрия), выдерживает до 10^4 циклов переключения.

Для получения пленок использовали золь-гель метод: порошок пентаоксида ванадия (температура плавления $T_{пл} = 680^\circ C$) плавил в муфельной печи, расплав нагревали до температуры $900^\circ C$, выдерживали в течение 1 часа и быстро выливали при интенсивном размешивании в дистиллированную воду при комнатной температуре. В результате получался однородный гелеобразный раствор состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6 \div 1,8$) темно-коричневого цвета, который хорошо растекался по подложке (стекло, кремний, ситал), образуя при высыхании на воздухе относительно однородную по толщине пленку ($2,0 \div 2,5$ мкм) ксерогеля, представляющую собой полупроводник со смешанным типом проводимости.

Визуально электрохромный эффект в пленках ксерогеля проявляется в виде смены цвета пленки с темно-коричневого на красный при приложении постоянного напряжения. Окрашенная область имеет форму круга, возникающего вокруг отрицательного точечного электрода в электрохромной ячейке. Electroды располагались на расстоянии 5–6 мм друг от друга. Минимальное напряжение, необходимое для возникновения окраски составляло 7–10 В, время отклика 10–20 с. Окраска исчезает через 2–3 мин в случае смены полярности, и через 24 часа на открытом воздухе.

В результате электрополевого воздействия обнаружены изменения в оптических и электрофизических свойствах пленок в окрашенной области [1]. Обнаружено уменьшение ширины оптической щели пленки ксерогеля V_2O_5 с $E_g = 2,30$ эВ в исходном состоянии до $E_g = 2,10$ эВ в окрашенном, отмечено небольшое (около 0,05 мкм) уменьшение толщины пленки в окрашенной области по сравнению с исходной.

Рентгенографический анализ показал отсутствие резких структурных изменений в окрашенной области т.к. качественно кривые интенсивности рассеяния полностью идентичны (рис. 1). Однако максимум на кривой для окрашенной пленки смещен относительно исходного образца в сторону больших значений угла рассеяния, что свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния, которое составило $11,97 \text{ \AA}$ в исходном состоянии и $11,31 \text{ \AA}$ в окрашенном, что может быть вызвано уменьшением количества молекул воды в межслоевом пространстве пленки.

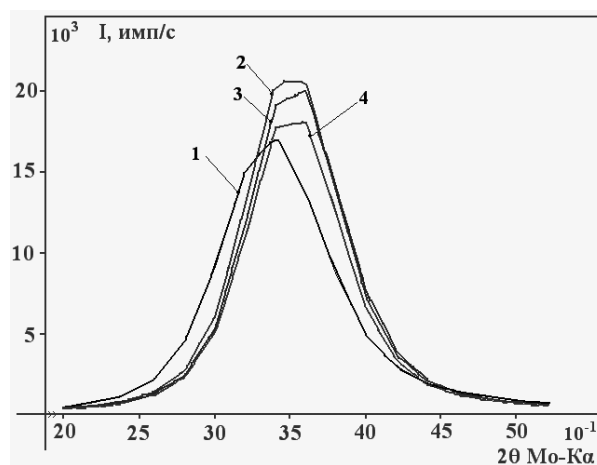


Рис. 1. Интенсивности рассеяния первого максимума на кривой распределения интенсивности. (1) – исходный образец, (2) – окрашенная пленка, (3) – через 4 суток, (4) – через 10 суток.

С помощью атомно-силового микроскопа получили данные о морфологии поверхности образца до и после электрополевого воздействия. В исходном образце (рис. 2а) прослеживается волокнистая структура пленки ксерогеля, что соответствует литературным данным [2]. Поперечный размер нитей составляет порядка $12 \div 15$ нм, а высота $\sim 2 \div 5$ нм. В результате окрашивания наблюдается значительное размытие волокон (рис. 2б). При этом поперечный размер нитей уменьшился до $4 \div 6$ нм, а высота снизилась до $0,5 \div 1$ нм.

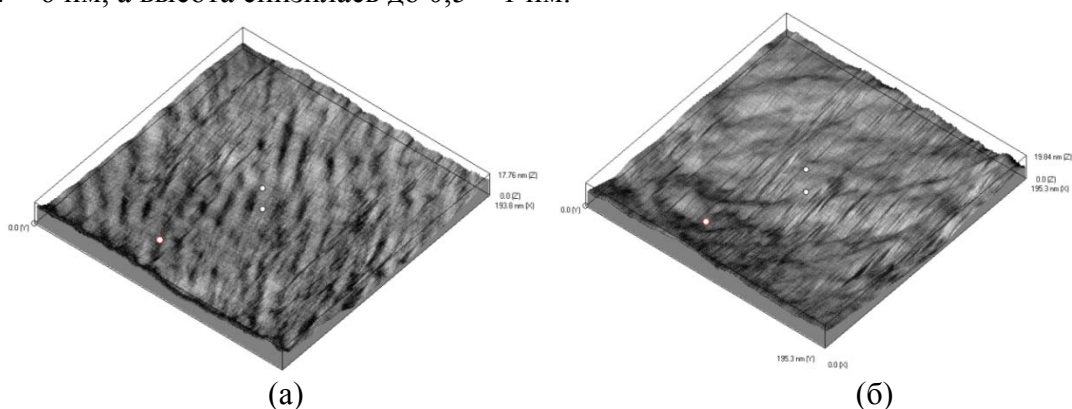


Рис. 2. АСМ изображение поверхности образца в режиме 3D. (а) — до электрополевого воздействия (размер увеличенной области 193,8 нм x 193,8 нм), (б) — после (размер увеличенной области 195,3 нм x 195,3 нм).

Изменения структуры и морфологии поверхности пленок ксерогеля при электрополевым воздействии могут быть связаны с искажением ванадий-кислородного октаэдра, перераспределением протонов H^+ внутри пленки в окрашенной области и образованием новой фазы - ванадиевой бронзы состава $H_xV_2O_5$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России по заданию № 2014/154 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания, НИР № 1704, а также Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 годы.

Литература

- [1] Д.С. Яковлева, В.П. Малиненко, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович *Письма в ЖТФ* **33** 94 (2007)
- [2] P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi, J. Livage *Materials Research Bulletin* 669–676 (1981)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЕМКОСТНЫХ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК LiFePO_4

Е.М. Ершенко¹, А.В. Чуриков², А.В.Бобыль¹, Е.И. Териуков¹

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

²Саратовский Государственный Университет, Саратов

тел: (812) 323-4292, эл. почта: evgenii.ershenko@mail.ru

Проведены комплексные исследования катодных материалов для литий-ионных батарей с использованием следующих методик: просвечивающая электронная микроскопия, рентгено-структурный анализ, мессбауэровская спектроскопия и порометрия. Исследования проведены на четырех промышленных катодных образцах, и одном экспериментальном образце полученном по оригинальной технологии в СПбГТИ(ТУ)[1]. Установлена корреляция между ОКР и напряжения катодных материалов, рассчитанных из рентгено-рефлексов, их химических составов и электрохимической емкостью. Обнаружено, что образцы обладающие наименьшим ОКР и напряжениями, имеют максимальную ёмкость. На основе гальваностатических испытаний с различными токовыми нагрузками, проведен прогноз ресурса материалов.

С использованием эффекта Мессбауэра на изотопе Fe^{57} исследованы валентное состояние и локальная координация ионов Fe и показано, что более 90% ионов железа имеют валентные состояние Fe^{2+} . Установлено, что наилучшими электрохимическими характеристиками обладают образцы с ОКР ~ 200 нм и напряжением порядка 1%. На рис.1 показана характерная морфология порошка полученная с помощью ПЭМ. Значительного влияния покрытие частиц пиролитическим углеродом на электрохимические свойства катодных порошков не обнаружено. Анализ литературных данных показал, что большинство исследователей считают, что ключевыми факторами, влияющими на емкость катодного материала, являются размер частиц и содержание углеродной добавки. Установлено, что увеличение ОКР и напряжения в исходном сырье приводит к уменьшению емкости аккумулятора. Результаты исследований позволяют предположить, что важнейшими параметрами порошка для катодного материала перезаряжаемых литий-ионных батарей являются ОКР и величина напряжения.

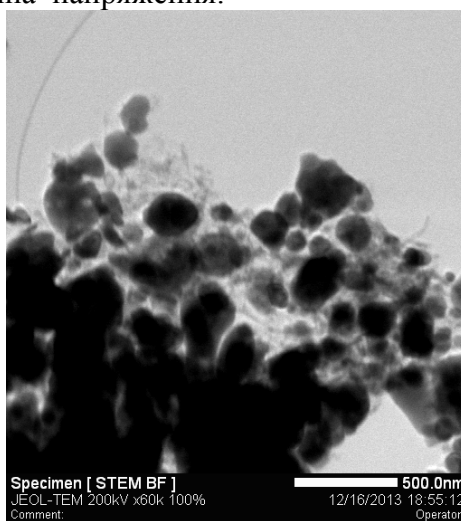


Рис. 1. Морфология LiFePO_4 порошка.

Литература

[1] Быстров Ю.А., Е.Н. Кудрявцев, Б.В. Кирьянов и др., *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2010. №7, С.3–8

КОНДЕНСАТОРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Х. Сохраби Анараки¹, Н.В. Гапоненко¹, С.М. Завадский¹, Д.А. Голосов¹, А.Н. Петлицкий², В.В. Колос².

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

²ОАО “Интеграл”, Минск, Беларусь

тел: (017) 293-8869, факс: (017) 293-8869, эл. почта: nik@nano.bsuir.edu.by

Разработка технологии формирования пленок титаната стронция представляет интерес для формирования пленочных структур электронной техники – конденсаторов, варисторов и мемристоров. Пленки титаната стронция формируют магнетронным распылением, лазерной абляцией, молекулярно-лучевой эпитаксией, золь-гель методом и др. Золь-гель метод обладает низкой себестоимостью и не требует дорогостоящего вакуумного оборудования.

Целью данной работы является изучение влияния температуры и толщины пленок на кристаллическую структуру и проводимость пленок титаната стронция, сформированных золь-гель методом, то есть ксерогелей титаната стронция.

Для формирования ксерогеля титаната стронция были синтезированы золи с использованием ацетата гидрата стронция $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ и тетраизопропоксида титана $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$. В качестве растворителей использовали уксусную кислоту и монометиловый эфир этиленгликоля. Ацетат стронция смешивали с уксусной кислотой до полного растворения солей. Тетраизопропоксид титана растворяли в монометиловом эфире этиленгликоля. После этого полученные растворы смешали и добавили ацетон в качестве стабилизатора. Использовались золи с концентрацией 55 мг/мл. Для изготовления пленочной конденсаторной структуры на подложки кремния наносились слои титана и платины, выполняющие роль нижнего электрода. Золи наносились методом центрифугирования со скоростью 2700 об/мин, после чего золь большинства металлорганических прекурсоров переходит в гель [1]. После формирования центрифугированием каждый слоя геля подвергался термообработке при 200 °С. Высокотемпературная термообработка проводилась при температурах 750 и 800 °С в течение 30 и 60 мин.

Как видно из данных электронной микроскопии (рис. 1), пленки SrTiO_3 после отжига при температуре 750 °С в течение 30 мин имеет менее четкую зернистую структуру по сравнению с пленкой, полученной после отжига в течение 60 мин. При использовании конденсаторных структур с нижним электродом из титана и платины (рис. 2 а) была обнаружена высокая проводимость между верхними и нижними электродами для толщины пленки титаната стронция не более 240 нм. В дальнейшем предстоит выяснить, связана ли высокая проводимость структуры с частичной аморфностью пленки ксерогеля титаната стронция или обусловлена шунтированием конденсатора за счет образования сквозных шипов платины. При обработке титаната стронция при температуре 800 °С в течение 60 мин (рис. 2 б) была сформирована конденсаторная структура со значениями диэлектрической проницаемости 186 и тангенса угла диэлектрических потерь 0.08, измеренных на частоте 1 МГц.

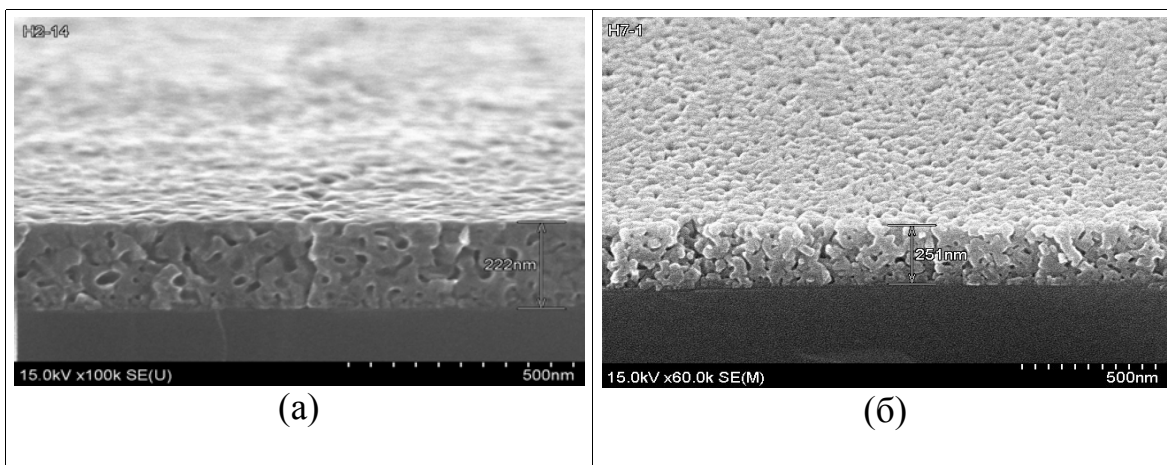


Рис. 1. РЭМ изображения пленок титаната стронция на монокристаллическом кремнии, содержащих пять слоёв ксерогеля после отжига при температуре 750 °С в течение 30 мин (а) и 60 мин (б).

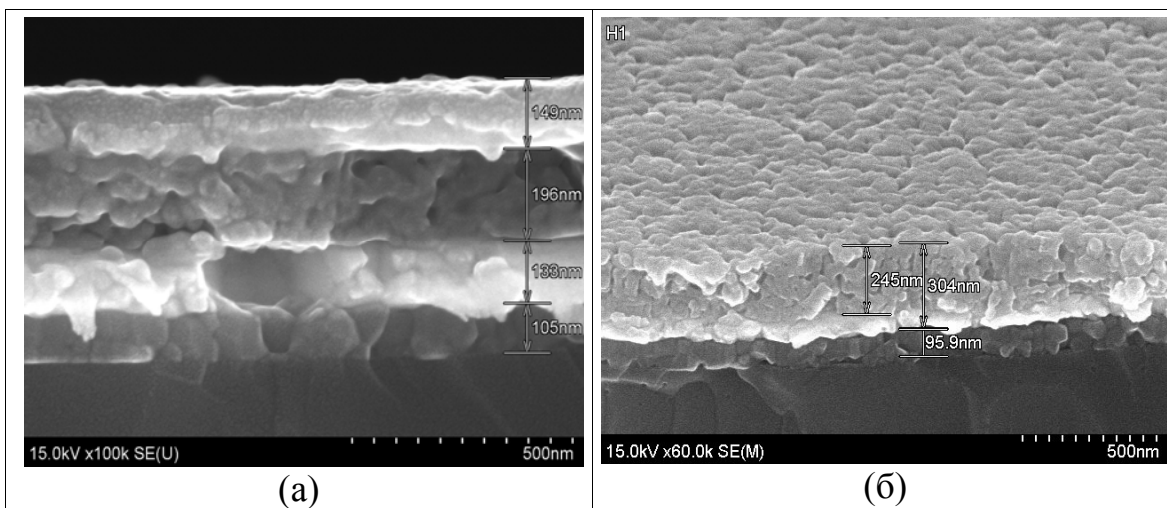


Рис.2. РЭМ изображения конденсатора на основе ксерогеля титаната стронция на структуре кремний/титан/платина после отжига при температуре 750 °С в течение 30 мин (а) и 800 °С в течение 60 мин (б).

Таким образом, разработана лабораторная технология формирования пленок титаната стронция золь-гель методом со значением диэлектрической проницаемости 186 на частоте 1 МГц.

Литература

[1]. Н.В. Гапоненко *Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах* (Мн.: Беларуская навука)136 с. (2003)

РАЗРАБОТКА ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ОСНОВЕ ТОНКОПЛЕНЧНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ С НАКОПЛЕНИЕМ ЭНЕРГИИ В АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЯХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Г.А. Иванов¹, В.Н. Вербицкий¹, А.В. Бобыль¹, Е.И. Теруков^{1,2}, Г.А. Горбатовский¹

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

²НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе

тел: (812) 292-7173, эл. почта: genychchgul@rambler.ru

Для проведения исследований эффективности энергосистем на основе фотоэлектрических модулей в Физико-техническом институте им А.Ф. Иоффе была разработана экспериментальная гибридная энергоустановка установленной мощностью 3,6 кВт. Отличительной особенностью данной энергоустановки является накопление выработанной энергии в различных типах аккумуляторных батарей: свинцово-кислотные и литий-ионные батареи. Структурная схема установки показана на рисунке 1.

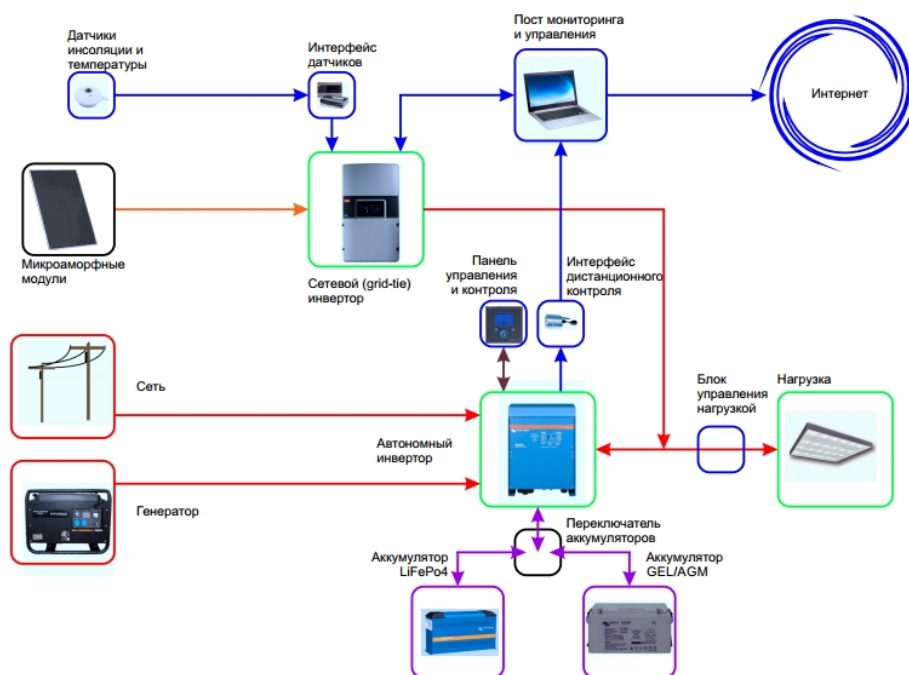


Рис. 1. Структурная схема автономной гибридной энергоустановки.

Таблица 1. Состав автономной гибридной энергоустановки

	Наименование	Количество
1	Тонкопленочные солнечные модули 125Вт	5
2	Солнечный инвертор ULX-1800i	1
3	Автономный инвертор MultiPlus 24 3000 70	1
4	Свинцово-кислотные аккумуляторные батареи Fiamm FG2A007 (12В, 100Ач, AGM)	4
5	Литий-железо фосфатные аккумуляторные батареи (3В, 100Ач), с катодным материалом LiFePO4	16
6	Контрольно-измерительный блок	1
7	Дизель-генератор УГД-3000Е, 3 кВт	1

В данной энергоустановке фотоэлектрические модули расположены на металлической конструкции, в которой предусмотрено ручное изменение угла наклона модулей. Зенитальное положение модулей может меняться от 30 до 60 градусов. Внешний вид конструкции представлен на рисунке 2.



Рис. 2. Внешний вид фотоэлектрических модулей на поворотной конструкции.

Генерированная от солнечных батарей энергия может накапливаться либо в свинцово-кислотных аккумуляторах, либо литий ионных аккумуляторах. Литий ионные аккумуляторные батареи имеют систему контроля и управления, с помощью которой обеспечивается балансировка напряжений на каждой ячейке АКБ.

Кроме генерации электроэнергии фотоэлектрическими модулями в установке предусмотрена подзарядка аккумуляторных батарей от сети и от дизель-генератора.

В качестве нагрузки использована сплит-система SUPRA US410 с потребляемой мощностью 800 Вт.

Установка также включает себя датчик измерения потока солнечной радиации, датчик температуры окружающей среды и датчик температуры одного фотоэлектрического модуля.

Регистрации внешних и энергетических параметров происходит в контрольно-измерительном блоке. Все регистрируемые параметры сохраняются на компьютере.

Сбор данных будет производиться длительное время (от нескольких месяцев до года). Анализ данных позволит оптимизировать схемные решения аналогичных электроустановок, оценить эффективность применения литий-ионных батарей в солнечных станциях.

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ЯЧЕЕК ПАМЯТИ НА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Попов А.И.¹, Сальников С.М.^{1,2}, Дудин А.А.², Ануфриев Ю.В.^{1,2}

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

тел.(495) 362 7168 эл. почта popovai.mpei.ru

В работе проведен анализ двух поколений [1] ячеек памяти на фазовых переходах, который показал, что приборы второго поколения, благодаря своим конструктивным особенностям, с одной стороны обладают существенно большей надежностью хранения записанной информации, но с другой стороны ограничены более жесткими требованиями к конструкции ячеек с точки зрения минимизации тепловых потерь при записи информации. В связи с этим в работе рассмотрено влияние различных типов конструкций ячеек с различными размерами активной области на характеристики и работоспособность ячеек в целом.

Были изготовлены ячейки трех типов. Во всех случаях подложкой служила оксидированная кремниевая пластина, в качестве активного материала использовался сплав $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225), а в качестве материала электродов платина. В ячейках первого типа (рис. 1 а) активная область сформирована в поре в диэлектрике диаметром 220 нм, толщина активной области GST225 (расстояние между электродами) 550 нм. Площадь нижнего контакта $0,038 \text{ мкм}^2$. Ячейки второго типа (рис. 1 б) имеют планарную конструкцию. Расстояние между электродами (толщина активной области GST 225) равно 75 нм. Площадь одного контакта GST 225 с электродом составляет $0,012 \text{ мкм}^2$. В ячейках третьего типа (рис. 1 в) нижний электрод сформирован с помощью Sрасег-процесса, который представляет собой осаждение тонкой пленки на сильно наклоненные поверхности и позволяет получить планарные размеры существенно меньше технологической нормы. Активная область ячейки имела основание $50 \times 20 \text{ нм}$, высоту 140 нм и площадь нижнего контакта $0,001 \text{ мкм}^2$.

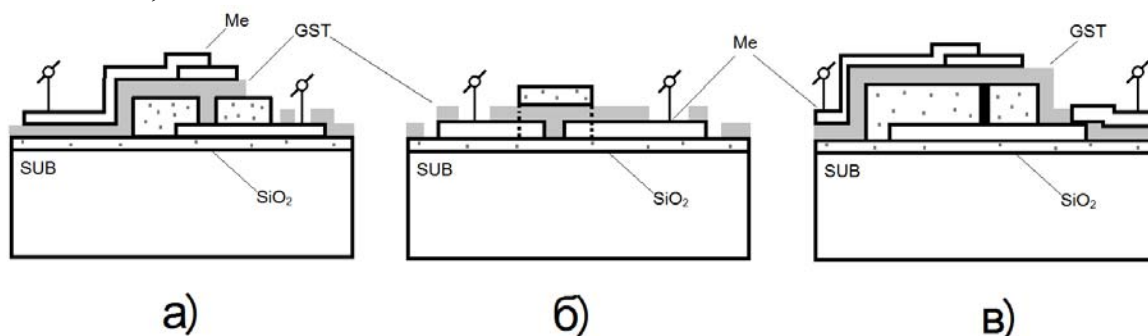


Рис. 1. Конструкции ячеек первого (а), второго (б) и третьего (в) типов.

Ячейки всех трех конструкций показали стабильное переключение из высокоомного в низкоомное состояние. Пороговая напряженность электрического поля составляет $(1-4) \cdot 10^5 \text{ В/см}$, а ток при переключении изменяется на 2–3 порядка величины, после чего наступает запоминание низкоомного состояния. Типичная вольтамперная характеристика (ячейка 1-го типа) приведена на рис. 2.

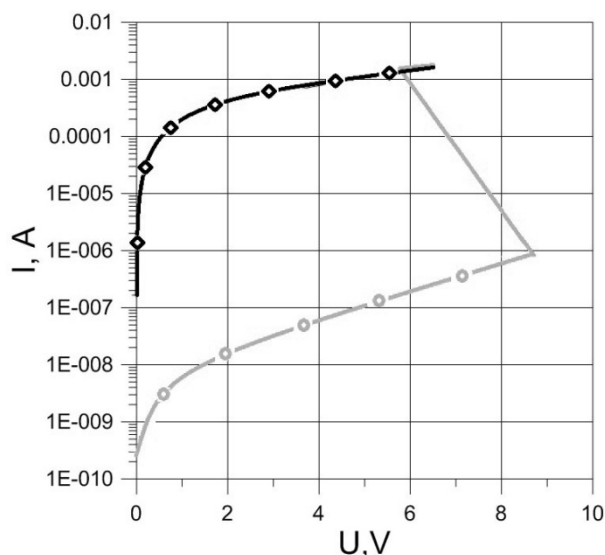


Рис. 2. Типичная вольтамперная характеристика ячейки.

Для переключения в высокоомное состояние на ячейки подавались прямоугольные импульсы длительностью 20 нс с фронтами 5 нс и амплитудой от 5 вольт. Однако при этом в ячейках первого и второго типов переключения не наблюдалось, а увеличение амплитуды импульса до 11 вольт приводило к выходу ячеек из строя. Для выяснения причин отказа было проведено исследование

внутренней структуры ячеек методом кросс-секции, который заключается в получении растровых электронных изображений вертикального среза при послойном травлении интересующей области. Приведенный в докладе анализ изображений кросс-секций показал, что в ячейках первого типа в результате воздействия импульсов произошло разрушение нижнего платинового электрода в месте его контакта с GST225, а в случае ячеек второго типа произошло разрушение как платиновых электродов, так и пленки халькогенидного сплава. В ячейках третьего типа при указанных параметрах импульсов происходит переключение в высокоомное состояние. В докладе анализируются причины различного поведения трех типов ячеек.

При переключении ячейки в высокоомное состояние количество теплоты, выделившейся в активной области, должно быть достаточно для нагрева материала выше температуры плавления кристаллической фазы, что определяется процессами тепловыделения в активной области прибора, и теплоотвода от неё. Оценки количества тепла, выделившегося в активной области, для трех типов ячеек ($Q = I^2 \cdot R \cdot t_{\text{имп}}$) для длительности импульса 20 нс дали значения в пределах $10^{-11} - 10^{-10}$ Дж. В то же время приближенный расчет теплоотвода от активной области за время импульса, выполненный для стационарных условий по закону теплопроводности Фурье ($P = -\kappa \cdot S \cdot \Delta T / l$) для первого и второго типа ячеек дает значения в диапазоне $(1-3) \cdot 10^{-8}$ Дж. Таким образом, теплоотвод на два порядка величины превышает выделение тепла в активной области, что не дает возможности реализации фазового перехода кристаллическое \rightarrow аморфное состояние. В противоположность этому, в ячейках третьего типа количество отводимой за время импульса теплоты составляет 10^{-10} Дж, то есть является величиной того же порядка, что и выделяемая в активной области теплота. Следовательно, выделяемое и удерживаемое в активной области количество тепловой энергии оказывается достаточным для обеспечения фазового перехода.

Литература

- [1] Popov A. *Phys. Status Solidi B*, v. **246**, 2009, p. 1837–1840

МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Д.С. Хорошко¹, Н.В. Гапоненко¹, Е.Н. Крутько², А.И. Кулак², В.Е. Борисенко¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

²Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

тел: (017) 293-8869, факс: (017) 293-8869, эл. почта: nik@nano.bsuir.edu.by

Использование оксидов металлов, как фотокатализаторов хорошо известно, и исследуется для полной минерализации молекул загрязнителей в воде и воздухе. Одним из перспективных материалов для фотокатализа является оксид титана. Представляет практический интерес развитие технологий синтеза оксида титана, осуществляющих контроль поверхности катализатора. В течение последнего десятилетия активно исследуются свойства пленок оксида титана, сформированных золь-гель методом (ксерогелей) [1]. Недавно мы сообщали о фотокаталитическом разложении органического красителя в воде в присутствии структур ксерогель оксида титана/пористый анодный оксид алюминия [2, 3]. На наш взгляд, представляет интерес использовать фотолитографию для изготовления фотокаталитически активных пленочных структур, что дает дополнительную возможность изменять их поверхность. В данной работе приведены первые результаты фотокаталитической активности структур ксерогель оксида титана/пористый анодный оксид алюминия, полученных с применением фотолитографии.

Микроструктурированные пленки пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) получали с применением электрохимического анодирования, золь-гель синтеза, фотолитографии и химического анизотропного травления. ПАОА получен двухстадийным анодированием алюминиевой фольги марки А5 в потенциостатическом режиме при напряжении 60 В в 3% растворе щавелевой кислоты при постоянном перемешивании электролита и поддержании температуры не выше 15 °С. Полученный в результате первой стадии анодирования оксид удалялся в растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте при температуре 70 °С. Вторая стадия анодирования проводилась в условиях, аналогичных первой. Окончательно образцы высушивались на воздухе в течение получаса при температуре 100 °С. Затем на поверхности ПАОА центрифугированием золя на основе тетраэтоксититана формировали 10-слойную пленку оксида титана, на которую затем наносили фоторезист и проводили фотолитографию согласно шаблону. Затем в окнах литографической маски селективно травлили дорожки на всю глубину анодного оксидного слоя. Далее фоторезист удаляли, а на полученную ребристую поверхность после очистки наносили центрифугированием 5 слоев оксида титана. Окончательную термообработку проводили на воздухе в течение 30 минут при температуре 400 °С. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), ксерогель оксида титана формируется как на поверхности ПАОА, так и в канавках травления (рис. 1).

Фотокаталитическая активность структуры исследовалась по тестовой реакции изменения оптической плотности раствора красителя Родамина С в присутствии образцов при активации ультрафиолетовым излучением, как описано в [3], в сравнении с ксерогелем TiO_2 , сформированным из того же золя на исходной алюминиевой фольге. На рис. 2 представлены графики изменения оптической плотности тестового раствора с течением времени, измеренной на длине волны максимума поглощения красителя 550 нм.

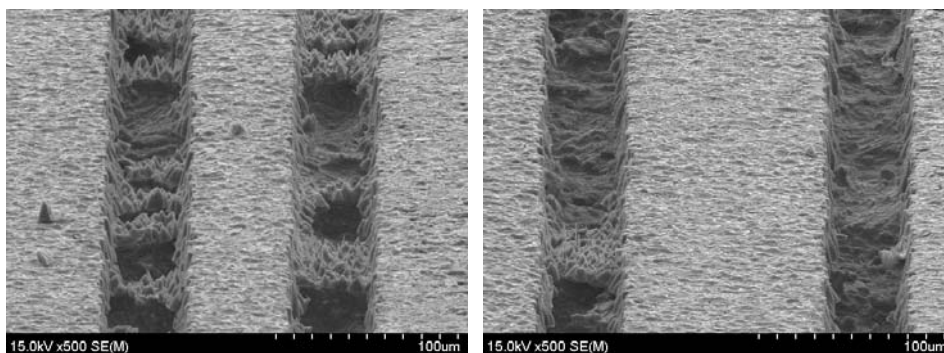


Рис. 1. РЭМ-снимки микроструктурированных пленок $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с канавками травления

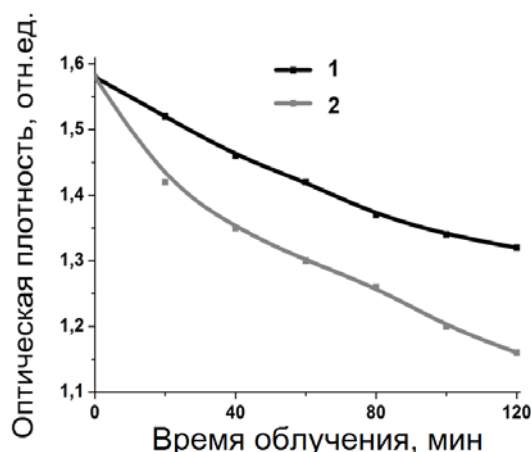


Рис. 2. Изменения оптической плотности тестового раствора Родамина С (40 мкмоль/л) для структуры TiO_2/Al (график 1) и микроструктурированной пленки $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (график 2).

Наличие на границе раздела пространственной мезопористой структуры оксида титана играет решающую роль в фотокатализе с облучением, адсорбцией и десорбцией красителя и его производных. Из рис. 2 видно, что деструкция органического красителя более эффективно происходит на микроструктурированных пленках, что можно связать с более развитой поверхностью. При этом каналы пор (рис.1) практически закрыты ксерогелем оксида титана. Целью наших дальнейших исследований является улучшение технологии формирования пленок ксерогель $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с сохранением их мезопористой структуры после формирования канавок травления с помощью фотолитографии.

Литература

- [1]. Гапоненко Н.В. *Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах* (Мн.: Беларуская навука) 136 с. (2003)
- [2] N.V. Gaponenko, V.S. Kortov, N.P. Smirnova, T.I. Orekhovskaya, I.A. Nikolaenko, V.A. Pustovarov, S.V. Zvonarev, A.I. Slesarev, O.P. Linnik, M.A. Zhukovskii, V.E. Borisenko *Microelectron. Eng.* **90** 131 (2012)
- [3] Е.Н. Крутько, А.И. Кулак, Л.С. Хорошко, И.А. Николаенко, А.М. Ашариф, Н.В. Гапоненко, В.Е. Борисенко, А. Подгородески, Я. Мисевич *Аморфные и микрокристаллические полупроводники* (С.-Пб) с. 311 (2012)

ВОЗБУЖДЕНИЕ ГИПЕРЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ МЕЗОПОРИСТЫХ СФЕР ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПОРАМИ, ЗАПОЛНЕННЫМИ НИКЕЛЕМ

А.С. Саласюк¹, Д.А. Еуров¹, Д.А. Курдюков¹, Е.Ю. Ствяга¹, А.В. Щербаков¹,
J. Jäger², А.В. Акимов^{1,3}, А.Л. Кент³, Д.Р. Яковлев^{1,2}, М.Вайер^{1,2}, В.Г. Голубев¹

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

²Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund, Дортмунд

³School of Physics and Astronomy, University of Nottingham, Ноттингем

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

В акустооптических экспериментах исследовались акустические свойства мезопористых сферических наночастиц диоксида кремния (МСНДК), заполненных никелем и осажденных на кварцевых подложках в виде опалоподобных пленок [1]. Измеренные с пикосекундным временным разрешением сигналы оптического пропускания демонстрируют гармонические осцилляции, вызванные когерентными колебаниями МСНДК, соответствующими нижайшим радиальным лэмбовским модам колебательного спектра частиц. По длительности осцилляций, зависимости их спектрального состава от размеров сфер и содержания никеля в их порах мы делаем вывод об однородности исследуемых структур, акустических параметрах МСНДК, включая упругие коэффициенты. Проведенные исследования важны для применения мезопористых наночастиц в наномедицине и биотехнологиях с использованием ультразвуковых методов диагностики.

Объект исследований — пленки осажденных на кварцевую подложку МСНДК [2]. Диаметр сфер составлял 620 или 1050 нм (стандартное отклонение диаметров сфер составляло менее 4%), размер пор в сферах — $3 \pm 0,15$ нм. В поры были введены нанокристаллы никеля. Всего было исследовано 5 образцов с содержанием никеля от 3 до 25% от объема пор.

Схема проведенных экспериментов методом накачка-зондирование показана на рис. 1а. Упругие колебания МСНДК возбуждались фемтосекундными лазерными импульсами (длина волны — 800 нм, длительность — 200 фс, частота повторения — 100 кГц, энергия в импульсе до 2 мкДж). Отщепленный от возбуждающего зондирующий луч, прошедший через генератор второй гармоники (длина волны 400 нм), фокусировался по нормали к поверхности образца в области возбуждения упругих колебаний. Экспериментальные сигналы измерялись как временная зависимость относительных изменений интенсивности зондирующего луча при прохождении через исследуемую структуру. Временное разрешение обеспечивалось изменением задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами.

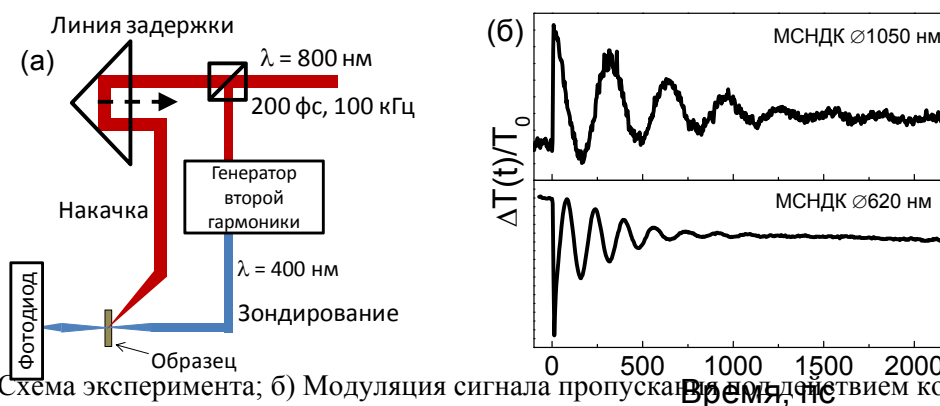


Рис. 1. а) Схема эксперимента; б) Модуляция сигнала пропускания в результате когерентных упругих колебаний МСНДК (за ноль на шкале времени принят момент возбуждения пленки импульсом накачки).

Полученные экспериментальные сигналы, пример которых показан на рис. 1б, имеют вид затухающих осцилляций с зависящей от диаметра сфер частотой в несколько ГГц и длительностью несколько наносекунд. Фурье-анализ сигналов показал, что в структурах с диаметром МСНДК 620 и 1050 нм частота осцилляций составляет ≈ 6 ГГц и $\approx 3,3$ ГГц, а их время жизни - $\sim 0,47$ нс и $\sim 1,4$ нс, соответственно. Наблюдаемые осцилляции обусловлены когерентными колебаниями МСНДК. Оптический импульс накачки поглощается нанокристаллами никеля, находящимися в порах, что приводит к термическому расширению сфер и возбуждению когерентных упругих колебаний. Равномерное распределение никеля в сферах приводит к сферической симметрии колебательных возбуждений и, таким образом, возбуждению только полносимметричной радиальной колебательной моды. Численное моделирование полученных сигналов позволило определить основные акустические параметры входящих в состав пленок МСНДК: скорость звука, модули упругости (сдвиговый и объемный), акустическую добротность сфер. Более того, интерполяция данных полученных для содержащих никель МСНДК позволила определить упругие параметры незаполненных сфер, что наиболее важно для дальнейшего использования в медицинской и биологических приложениях.

Литература

- [1] D. A. Eurov, D. A. Kurdyukov, E. Yu. Stovpiaga, A. S. Salasyuk, J. Jäger, A. V. Scherbakov, A. V. Akimov, A. J. Kent, D. R. Yakovlev, M. Bayer, V. G. Golubev <http://arxiv.org/abs/1404.6936>
- [2] E. Yu. Trofimova, D. A. Kurdyukov, S. A. Yakovlev, D. A. Kirilenko, Yu. A. Kukushkina, A. V. Nashchekin, A. A. Sitnikova, M. A. Yagovkina and V. G. Golubev *Nanotechnology* **24** 155601 (2013)

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ПОМОЩЬЮ ПРОВОДЯЩЕЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

С.С. Балаганский, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, Ю.В. Воробьев, С.И. Мальченко

Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

тел: (4912) 46-02-99, эл. почта: yuri.vorobjov@rsreu.ru

Одна из областей применения АСМ — исследование локальных электропроводящих свойств материалов. Благодаря тому, что остроконечный зонд в АСМ находится в постоянном контакте с поверхностью, становится возможным измерение электрического тока, протекающего в системе «зонд ↔ поверхность» при приложении к ней напряжения. Величина тока в этом случае будет нести информацию об удельном сопротивлении материала. Сложность расчета удельного сопротивления по данным сопротивления растекания связана с контактными явлениями в системе «зонд ↔ поверхность», влияние которых в традиционном четырехзондовом методе исключается путем компенсации контактного сопротивления [1].

В случае АСМ реализуется переходный между диффузионным (омическим) и баллистическим режимом контакта. Выражение для электрического сопротивления в этом случае имеет следующий вид:

$$R\left(\frac{l}{a}\right) = R_S + \gamma\left(\frac{l}{a}\right)R_M, \quad (1)$$

где R_M , R_S - омическое и «баллистическое» сопротивления системы «зонд ↔ поверхность», соответственно; a — радиус области соприкосновения острия зонда с поверхностью; l — средняя длина свободного пробега носителей заряда; ρ — удельное сопротивление исследуемого материала; $\gamma(l/a)$ — интерполирующая функция [2].

Оценочные расчеты по формуле (1) с использованием экспериментальных данных, полученных в работе [3], показывают, что величина сопротивления системы в случае контакта проводящего зонда АСМ с тонкой пленкой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ будет составлять порядка 22 ГОм. Для оценки вклада сопротивления материала пленки в полное сопротивление системы можно воспользоваться допущением, что растекание тока в объеме тонкой пленки происходит под углом 45° [4]. В этом случае омическое сопротивление можно определить из следующего выражения:

$$R_M = \frac{\rho h}{\pi a(a+h)}, \quad (2)$$

где h — толщина пленки.

Для пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 100 нм оценочная величина сопротивления, рассчитанная из (2), составляет 17 ГОм.

Получаем, что вклады контактного сопротивления зонда АСМ и объемного сопротивления пленки неупорядоченного полупроводника имеют один порядок величины. Поэтому при построении методики определения распределения удельного сопротивления по поверхности пленки неупорядоченного полупроводникового материала требуется учитывать обе составляющие общего сопротивления системы «зонд ↔ поверхность» - как контактное сопротивление (1), так и объемное сопротивление пленки (2). Причем для вычисления обеих составляющих требуется знать величину радиуса контактной области на границе «зонд ↔ поверхность».

Для этого, в свою очередь, необходимо знать механические характеристики контакта, радиус закругления острия зонда и силу его взаимодействия с исследуемой поверхностью. Для определения последней требуется знание величины изгиба консоли зондового датчика и ее жесткости. Резюмируя вышесказанное, алгоритм определения величины локального удельного сопротивления и его распределения по площади можно представить в следующем виде:

3. Сканирование исследуемого участка поверхности в контактном режиме с одновременным приложением напряжения между зондом и образцом и регистрацией тока, протекающего в системе.
4. Расчет сопротивления системы в каждой точке растровой развертки АСМ изображения.
5. Расчет размеров контактной области на основе спецификаций зондовых датчиков и данных их калибровки.
6. Расчет величины удельного сопротивления на основе имеющихся данных о толщине пленки, которые также можно получить методом АСМ [5].

Таким образом, в работе предложен метод измерения удельного сопротивления тонких пленок высокоомных полупроводников с использованием зондовой системы атомно-силового микроскопа, что позволяет измерять ρ с локализацией по плоскости до 10 нм. Данный метод апробирован на пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной ~ 100 нм, и находящихся изначально в кристаллическом состоянии: величина удельного сопротивления, измеренного в локальной области, составила ~ 2.8 Ом·см.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ на оборудовании Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета (РЦЗМкп РГРТУ).

Литература

- [1] R. O'Hayre, G. Feng, W.D. Nix [et al.]. *J. Appl. Phys.* **96**, 3540, (2004)
- [2] V. Nikolić, P.B. Allen. *Phys. Rev. B.* **60**, 3963, (1999)
- [3] П.И. Лазаренко, С.А. Козюхин, А.А. Шерченков [и др.]. *Вестник РГРТУ.* **46**, 83, (2013)
- [4] D. Adler, H.K. Henisch, N. Mott. *Rev. of Mod. Phys.* **50**, 209, (1998)
- [5] А.П. Авачёв, Т.Г. Авачёва, Н.В. Вишняков [и др.]. *Вестник РГРТУ.* **46**, 79, (2013)

КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ САМООРГАНИЗОВАННЫХ СТРУКТУР

А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, С.М. Мурсалов, Н.В. Рыбина

Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

тел: (4912) 46-02-99, эл. почта: me@rsreu.ru

В настоящее время получило развитие создание самоорганизованных микро- и наноструктур. В связи с этим необходимо разрабатывать методы исследования процессов самоорганизации структуры материалов, в первую очередь корреляционных свойств структуры.

В данной работе нами предлагается применить комплексный подход к исследованию самоорганизованных структур, а именно совместное применение метода двумерного флуктуационного анализа с исключенным трендом (two-dimensional detrended fluctuation analysis, далее 2D DFA [1-2]) и средней взаимной информации (СВИ). Метод СВИ позволяет классифицировать материалы по степени упорядоченности, но не позволяет определить конкретное значение вектора корреляций. Для определения масштаба корреляций информативен метод 2D DFA.

Цель работы — показать преимущества комплексного метода исследования корреляционных параметров для различных самоорганизованных структур.

Для этого были выбраны следующие тестовые структуры: поверхности с одной синусоидальной составляющей (с периодом T , $T/2$, $T/4$, $T/8$), поверхности с двумя синусоидальными составляющими (с периодами $T/2+T/4$, $T+T/8$), поверхности с шумовой составляющей («гауссов шум», «гауссов шум»+синусоида с периодом $T/2$). Примеры поверхностей показаны на рис. 1. Зададим физический размер поверхностей 1×1 мкм.

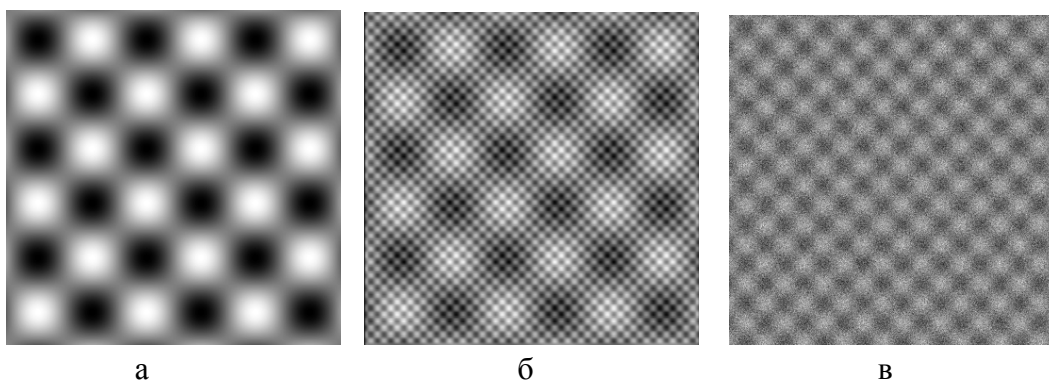


Рис. 1. Примеры модельных поверхностей: (а) — синусоидальная с периодом T , (б) — с двумя синусоидальными составляющими с периодами $T+T/8$, (в) — «гауссов шум»+синусоида с периодом $T/2$.

Результаты расчета взаимной информации представлены в таблице 1. Поскольку все поверхности содержали гармоническую составляющую, то оценки проводились по значению максимальной взаимной информации (МВИ).

Как видно из таблицы, значения МВИ для всех модельных поверхностей соответствуют упорядоченной структуре. Различия в значениях для первых четырех поверхностей не столь существенны. Таким образом, если система упорядоченная, то значение МВИ будет одним и тем же. Результат для следующих двух поверхностей аналогичен; при этом по сравнению с предыдущими поверхностями значение МВИ занижается, хотя упорядоченность сохраняется. Интересен результат для поверхностей «гауссов шум» и «гауссов шум» + синусоида: значение

МВИ одинаковое и соответствует упорядоченной структуре, но преобладающее влияние оказывает шумовая составляющая. Таким образом, при исследовании сложных структур методом СВИ не удастся выявить период гармонической составляющей, а удастся выявить шумовую составляющую.

Таблица 1. Параметры тестовых структур, определенных с помощью СВИ и 2D DFA

№	Описание	МВИ	Скейлинговый показатель	Корреляционный вектор, нм
1	период T	0.727	2; 0	332
2	период T/2	0.731	2; 0	168
3	период T/4	0.730	2; 0	83
4	период T/8	0.718	2; 0	41
5	периоды T/2+T/4	0.672	2; 0.7; 0	170; 84
6	периоды T+T/8	0.651	2; 0.6; 0	333; 41
7	«гауссов шум»	0.542	0.5	-
8	«гауссов шум» + синусоида с периодом T/2	0.542	1.1; 0.1	195

В таких случаях необходимо применять метод 2D DFA, позволяющий выявлять величины периодов гармонических составляющих, даже если в структуре присутствует шум.

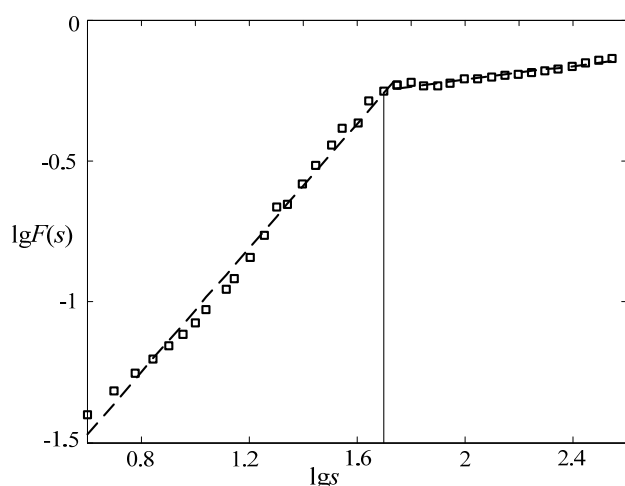


Рис. 2. Зависимость флуктуационной функции от масштаба для поверхности № 8

Из рис. 2 видно, что для поверхности «гауссов шум» + синусоида с периодом T/2 на графике 2D DFA имеется перегиб, подтверждающий наличие гармонической составляющей в структуре. Значение тангенса угла наклона (скейлинговый показатель), равное 1,1 до перегиба и 0.1 перегиба, соответствует наличию шумовой составляющей.

Таким образом, в работе показано, что наиболее информативным для упорядоченных структур является метод 2D DFA, а для неупорядоченных – СВИ. При этом совместное применение 2D DFA и СВИ позволяет исследовать любые сложные самоорганизованные структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЗЦМкп) при Рязанском государственном радиотехническом университете.

Литература

- [1] А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Гришанкина. *ФТП*, **47** (3), 340 (2013)
- [2] А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Гришанкина, С.М. Мурсалов. *Вестник РГРТУ*, **4** (42) ч. 2, 12 (2012)

АЛГОРИТМ НАХОЖДЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО ЧИСЛА УСРЕДНЕНИЙ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ СПЕКТРОВ НЧ ШУМА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ

Н.В. Вишняков, А.В. Ермачихин, В.Г. Литвинов,

Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

тел: +7(4912) 46-03-66, эл. почта: al.erm@mail.ru

Как известно, спектры НЧ шума полупроводниковых материалов определяются особенностями энергетического спектра электронных состояний. Измерение спектров НЧ шума сопровождается определенными временными затратами, связанными с усреднением измеряемых и вычисляемых величин спектральной плотности мощности (СПМ). Недостаточное усреднение измеряемых величин СПМ приведет к появлению артефактов на кривых и дальнейшим ошибкам при анализе данных. Целью работы является разработка алгоритма для определения оптимального количества усреднений при измерении спектров НЧ шума в полупроводниковых структурах для предотвращения неоправданного увеличения времени проведения эксперимента.

Существуют и достаточно хорошо разработаны методы планирования как однофакторных, так и многофакторных экспериментов [1–3]. Но основная область применения планирования эксперимента – это планирование массовых однотипных испытаний, когда вид модели эксперимента известен заранее, а задача состоит в выборе наиболее экономичного плана испытаний для установления численных параметров эксперимента. Поэтому в данной работе планирование измерений спектров НЧ шума было разбито на два этапа. Цель первого этапа – выбор такой последовательности работы и такой ее организации, при которой можно доказать достоверность полученных результатов. На втором этапе происходит снижение временных затрат при проведении эксперимента путем расчета оптимального количества усреднений СПМ НЧ шума. Порядок расчета следующий:

- оценка затрат времени t_n на подготовку эксперимента (в нашем случае $t_n \approx 13$ мин, что обусловлено выходом измерительного оборудования спектров НЧ шума на рабочий режим);
- оценка среднего времени t_i на получение каждого из n -усредненных отчетов (зависит от нижней частоты измерения f_{min} , при $f_{min} = 0,01$ Гц время $t_i = 100$ с);
- оценка возможного соотношения систематической θ_Σ и случайной σ_i погрешностей получаемых отчетов: допускаем $\theta_\Sigma \approx \sigma_i$;
- нахождение вспомогательной переменной по формуле $r = \frac{\theta_\Sigma}{\sigma_i} \sqrt{\frac{t_n}{t_i}}$;
- расчет оптимального времени t_{opt} проведения n -го измерения [4]:

$$t_{opt} = \frac{t_n}{(2r)^{2/3} \cdot (1 + (1/3r)^{3/4})}; \quad (1)$$

- расчет оптимального количества измерений [4]:

$$n_{opt} = (t_{opt} / t_i). \quad (2)$$

Впервые к измерению НЧ шумов это применялось в [5]. Но следует учитывать следующее: во-первых, при расчете принимался ряд допущений (таких, например, как $\theta_\Sigma \approx \sigma_i$); во-вторых, расчет n_{opt} ни в коем случае не указывает на достижение

оптимальной точности результатов измерения, а показывает оптимальное, с точки зрения временных затрат, количество измерений. На примере р-і-n структуры α -Si:H были рассчитаны величины n_{opt} . На рис. 1 показаны n_{opt} для четырех разных значений напряжения обратного смещения на структуре при различных температурах. Коэффициент Стьюдента выбирается автоматически, в зависимости от числа усреднений и коэффициента надежности [6] (в нашем случае 0,95), и находится случайная погрешность. Затем все расчеты повторяются несколько раз до тех пор, пока σ_i не перестанет зависеть от количества усреднений. Таким образом, мы избавляемся от допущения $\theta_{\Sigma} \approx \sigma_i$, что повышает достоверность измеренного СПМ. Этот алгоритм и лежит в основе разработанной программы для ЭВМ [7].

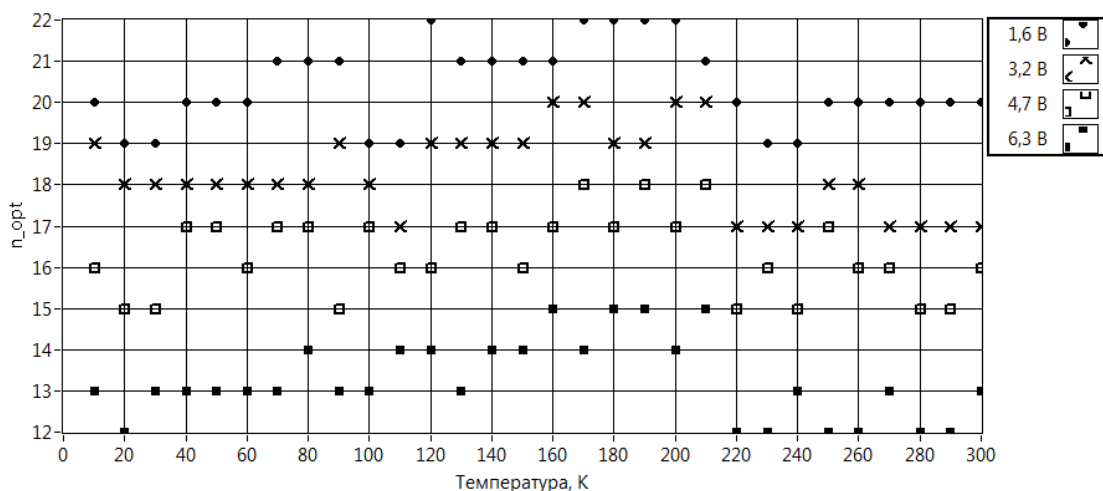


Рис. 1. Зависимость оптимального количества измерений от температуры.

Выбор количества усреднений всегда ставит экспериментатора в тупик. В данной работе предложен расчет оптимального количества усреднений СПМ, что позволяет достичь компромисса между точностью и временем измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, с использованием оборудования РЦЗМкп при ФГБОУ ВПО «РГРТУ».

Литература

- [1] Хикс Ч. *Основные принципы планирования эксперимента / Пер. с англ. Под ред. В.В. Налимова.* (М.: Мир) 406 с. (1967)
- [2] Бабуров Э.Ф., Куликов Э.Л., Маригодов В.К. *Основы научных исследований.* (Киев: Выща шк.) 230 с. (1988)
- [3] Радкевич И.А. *Организация и планирование научных исследований: Учебное пособие.* (М.: изд-во МФТИ) 214 с. (1986)
- [4] Новицкий П.В., Зограф И.А. *Оценка погрешности результатов измерений.* 2-е изд. перераб. и доп. Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд.. 304 с. (1991)
- [5] Ермачихин А.В. *Диагностика наноматериалов и наноструктур* (Труды V всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых, Рязань) Т. III. С. 42–49. (2012)
- [6] Кассандрова О.Н., Лебедев В.В.. *Обработка результатов наблюдений.* (М.: Наука). 104 с. (1970)
- [7] Ермачихин А.В. *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ: № 2013616399.* (2013)

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ НЧ ШУМА

А.В. Ермачихин, С.А. Кострюков, В.Г. Литвинов

Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

тел: +7(4912) 46-03-66, эл. почта: al.erm@mail.ru

В настоящее время одним из перспективных методов исследования электрофизических свойств полупроводниковых структур является спектроскопия НЧ шума. При изучении полупроводниковых структур с квантовыми ямами или точками необходимо учитывать их особенности, связанные с наличием квантово-размерной части. Проведению измерений спектров НЧ шума при различных температурах должен предшествовать анализ вольт-амперных (I–V) и вольт-фарядных (C–V) характеристик. Этот анализ позволит выбрать требуемые режимы измерения спектров НЧ шума. Цель данной работы — разработка и апробация методики исследования электрофизических характеристик полупроводниковых структур с квантовыми ямами с использованием спектроскопии НЧ шума.

Для апробирования предлагаемого подхода к проведению комплексных исследований электрофизических свойств полупроводниковых структур в работе применялась диодная структура Шоттки InGaAs/GaAs с квантовой ямой. Структура образца была следующая: на n⁺-GaAs подложке выращен методом эпитаксии из молекулярных пучков буферный слой n-GaAs толщиной 300 нм с уровнем легирования $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, затем барьерный слой n-GaAs толщиной 450 нм с уровнем легирования $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в 5 нм обкладках нелегированных слоев GaAs выращен слой квантовой ямы $\text{In}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}$ толщиной 7 нм и покровный слой n-GaAs толщиной 400 нм с уровнем легирования $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Далее были сформированы с обратной стороны подложки омический контакт и со стороны покровного слоя Au контакт Шоттки. Эксперимент проводился в несколько этапов: для выбора режимов измерения спектров НЧ шума вначале измерялись в диапазоне температур 10–300 К обратные I–V и C–V характеристики (рис. 1). Эти данные позволяют выбрать напряжение смещения на структуре таким образом, что край слоя объемного заряда (СОЗ) не достигал КЯ, находился в КЯ (напряжение смещения соответствовало примерно середине “полки” на C–V характеристике) и “выходил” за пределы КЯ.

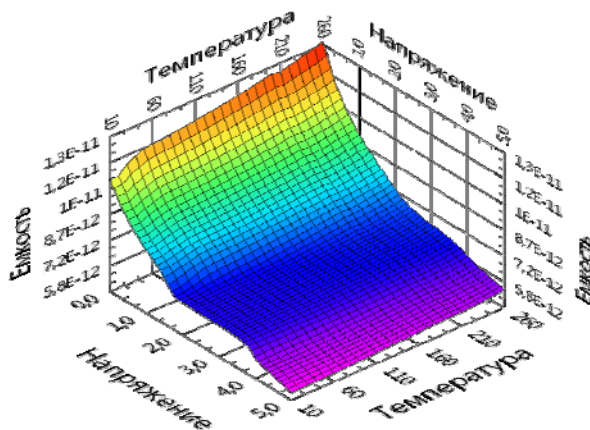


Рис. 1. C–V характеристика образца.

Напряжение шума измерялось по схеме, в которой образец был последовательно включен с источником напряжения (батареей) и измерительным резистором,

сопротивление которого соизмеримо с динамическим активным сопротивлением образца. I–V и C–V характеристики использовались для расчета падения постоянного напряжения смещения на образце при изменении его температуры и для измерения спектров НЧ шума или СПМ. Измерения СПМ происходило на частотах 1–10000 Гц при нескольких усреднениях. На рисунке 2 приведены средние значения СПМ первых 20 отсчетов частот для каждого из трех напряжений. Измерения показали, что при температурах выше 150 К наблюдается повышение амплитуды СПМ для напряжения, соответствующего положению края СОЗ в КЯ (рис. 2). Это объясняется тем, что в КЯ уровень Ферми пересекает основной уровень размерного квантования электронов в КЯ, начинается процесс генерации и захвата электронов квантовой ямой из барьерных слоев, причем скорости эмиссии и захвата попадают в диапазон частот измерения СПМ, что подтверждается результатами исследования DLTS-спектров данного образца [1]. Ранее считалось, что основной вклад в НЧ шум в структурах на основе GaAs вносит ток утечки или обратный ток [2–4], однако в данной работе показано, что спектр НЧ шума также зависит от наличия квантово-размерной части в диоде.

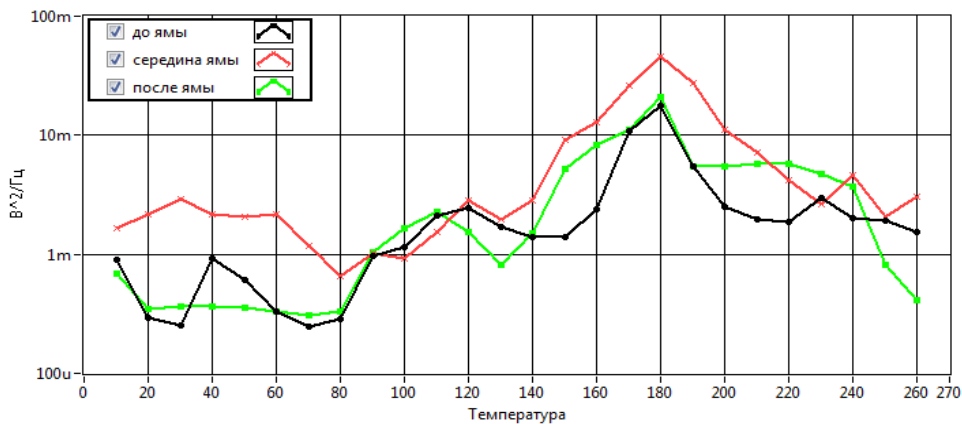


Рис. 2. СПМ НЧ шума.

Таким образом, в работе разработана и апробирована методика исследования электрофизических характеристик полупроводниковых структур с квантовыми ямами с использованием спектроскопии НЧ шума. Методика в дальнейшем будет использована для изучения электрофизических свойств структур на основе аморфных и микрокристаллических полупроводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования РЦЗМкп при ФГБОУ ВПО «РГРТУ».

Литература

- [1] Литвинов В.Г., Ермачихин А.В., Кусакин Д.С. *Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета*, **44** (2), 91 (2013)
- [2] M. Pioro-Ladriere, J. H. Davies, A. R. Long, A. S. Sachrajda, L. Gaudreau, P. Zawadzki, J. Lapointe, J. Gupta, Z. Wasilewski, and S. Studenikin, *Phys. Rev.* **B 72** 115331 (2005)
- [3] C. Buizert, F. H. L. Koppens, M. Pioro-Ladriere, H-P. Tranitz, I. T. Vink, S. Tarucha, W. Wegscheider, and L. M. K. Vandersypen, *Phys. Rev. Lett.* **101** 226603 (2008)
- [4] Y. X. Liang, Q. Dong, M. C. Cheng, U. Gennser, A. Cavanna, and Y. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **99** 113505 (2011)

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОННЫХ СТЕКОЛ ИЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, Е.Ю. Стовпяга, С.А. Яковлев, В.Г. Голубев

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

тел: +7 (911) 296-2805, эл. почта: edan@mail.ru

В последнее десятилетие активно исследуются фотонные материалы, состоящие из разупорядоченных в пространстве структурных элементов. Особый интерес вызывают неупорядоченные системы из монодисперсных сферических частиц, не имеющие позиционного порядка — фотонные стекла (ФС) [1]. Усиление рассеяния света на длинах волн, соответствующих резонансам Ми в каждой рассеивающей сфере, обуславливает резонансную спектральную зависимость ключевых параметров материала, определяющих диффузионное распространение света в ФС [1]. Данные материалы предложено использовать для создания миниатюрных безрезонаторных лазеров со спектральной селективностью эмиссионных спектров и низким порогом генерации [2].

Получение разупорядоченных структур из монодисперсных сферических частиц — сложная технологическая задача. Водная суспензия коллоидных монодисперсных частиц субмикронного размера, как правило, агрегативно устойчива. Когда концентрация частиц в ней повышается под влиянием внешних факторов, то под действием сил молекулярного притяжения и электростатических сил отталкивания частицы оказываются на определенном расстоянии друг от друга, образуя плотноупакованную упорядоченную структуру. Такой процесс длится от одного до нескольких часов, является равновесным и обратимым (частицы могут быть вновь диспергированы). Для формирования разупорядоченной структуры (ФС) необходимо, чтобы процесс взаимодействия частиц протекал быстро и спонтанно. Данное условие реализуется в случае необратимой коагуляции агрегативно-неустойчивой суспензии с последующей седиментацией флокул на подложку.

Целью настоящей работы было получение ФС методом седиментации из субмикронных монодисперсных сферических частиц аморфного кремнезема (α -SiO₂). Для коагуляции суспензий монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) в процессе синтеза ФС использованы NH₄Cl, HCl и цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Механизм коагуляции в случае каждого из соединений различен, в результате чего образуются флокулы (структурные элементы ФС) различные по размеру и с разной разупорядоченностью МСЧК внутри самих флокул, что обеспечивает варьирование степенью разупорядочения ФС. Все выбранные коагулянты без труда удаляются из конечных структур либо простой отмывкой, либо термическим отжигом. Методом спектроскопии пропускания определены значения концентраций используемых соединений, необходимые для быстрой (<10 мин) коагуляции суспензий МСЧК.

Из водных суспензий, содержащих коагулянты, выращены образцы коллоидных пленок. Для определения разупорядоченности полученных коллоидных пленок проведен анализ автокорреляционных функций (АКФ) изображений их поверхностей, полученных атомно-силовым микроскопом. АКФ упорядоченной структуры представляет собой периодическое распределение максимумов из-за корреляции дальнего действия (трансляционная симметрия). Беспорядок в структуре приводит к экспоненциальному убыванию АКФ, которое описывается с помощью корреляционной длины (l_c) — расстояния, на котором еще существует порядок в расположении МСЧК. Чем меньше корреляционная длина, тем более разупорядоченным является материал. Для полученных образцов рассчитаны значения корреляционных длин. Соответствующие значения варьируются в диапазоне

(0,2–4,5)d, где $d=380\pm 15$ нм — диаметр сфер. Полученные результаты приведены на рис.1. Для сравнения на рисунке приведены результаты для фотонно-кристаллической (ФК) пленки, выращенной из тех же МСЧК.

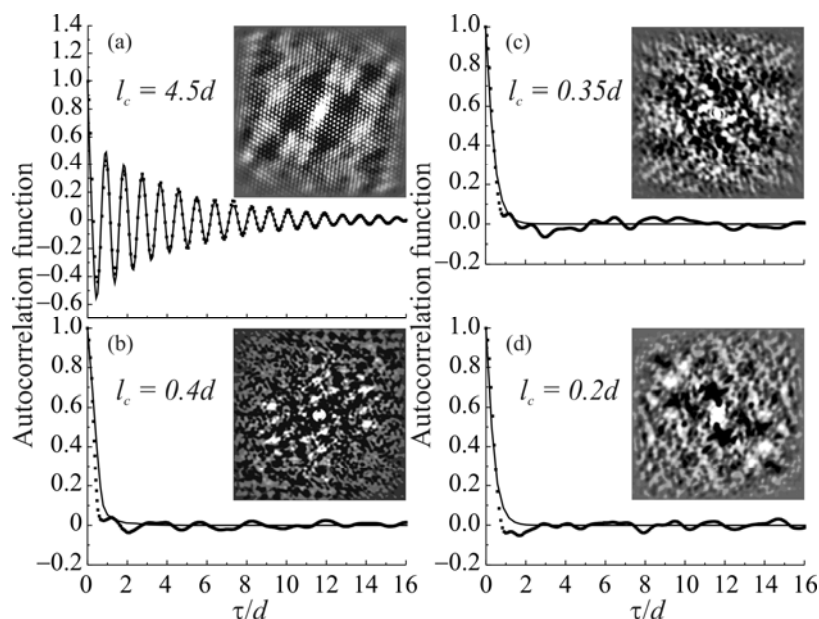


Рис. 1 АКФ и соответствующие им графики для полученных коллоидных пленок: (a) — ФК, (b) — ФС (коагулянт- NH_4Cl), (c) — ФС (HCl), (d) — ФС (ЦТАБ).

Гравиметрическим методом определена пористость выращенных коллоидных пленок. Полученные значения пористости для пленок фотонных стекол ФС(NH_4Cl), ФС(HCl) и ФС(ЦТАБ) составляют 40%, 41% и 45%, что соответствует характерным значениям пористости для фотонных стекол [2].

Разработанный метод седиментации применен для выращивания пленок ФС из монодисперсных сферических *мезопористых* частиц кремнезема (МСМЧК). Субмикронные МСМЧК, имеющие среднеквадратичное отклонение диаметров не более 6%, синтезированы по методу, описанному в [3]. Важным достоинством таких частиц является наличие внутренней системы каналов одинакового диаметра ($3,00\pm 0.15$ нм) объемом до 60% от объема частицы, которые доступны для заполнения различными функциональными материалами. При синтезе ФС из МСМЧК в качестве коагулянта использовали ЦТАБ, применение которого позволяет получать наиболее разупорядоченные коллоидные пленки. Характерные значения автокорреляционных длин для пленок из МСМЧК составили (0,2–0,3)d. Отметим, что пленки ФС из монодисперсных сферических *мезопористых* частиц кремнезема обладают двумя функциональными подсистемами пор (поры между частицами и поры внутри самих частиц) и открывают дополнительные возможности модификации структуры материала при получении на их основе нанокомпозитов с заданными свойствами.

Таким образом, в настоящей работе методом седиментации выращены пленки фотонных стекол из МСЧК и МСМЧК. Продемонстрирована возможность управляемого изменения степени структурного разупорядочения коллоидных пленок путем варьирования агрегативной устойчивости водной суспензии частиц.

Литература

- [1] P.D. García et al. *Phys. Rev. A* **78** 023823 (2008)
- [2] S. Gottardo et al. *Nature Photonics* **2** 429 (2008)
- [3] E.Yu. Trofimova et al. *Nanotechnology* **24** 155601 (2013)

РАЗРАБОТКА, СОЗДАНИЕ И ВВОД В ЭКСПЛУАТАЦИЮ ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ТЕРМО-ЭДС ТОНКИХ ПЛЕНОК ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

А.А Шерченков., Ю.И. Штерн, П.И. Лазаренко, А.О. Якубов, А.А. Бабич, М.Ю. Штерн, И.С. Караваев

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва
 тел: (916) 092-4739, эл. почта: alexsey007@mail.ru

Последние десятилетия электронная техника активно развивается, покоря все новые рубежи производительности и пределы миниатюризации. В связи с этим, как никогда актуальной задачей является поиск новых материалов и комплексное исследование свойств тонких пленок на их основе. Детальное понимание электрофизических характеристик новых функциональных материалов и механизмов переноса носителей заряда является исключительно важным для развития и оптимизации приборов электронной техники, в частности устройств фазовой памяти.

В связи с этим, целью данной работы являлась разработка, создание и ввод в эксплуатацию программно-аппаратных комплексов для исследования вольтамперных характеристик (ВАХ) и термо-ЭДС тонких пленок фазовой памяти в широком диапазоне температур.

В ходе работы был разработан программно-аппаратный комплекс для исследования ВАХ тонких пленок фазовой памяти (рис. 1 а), состоящий из четырех функциональных блоков: термостоллика HFS600E-PB4 Linkam, системы контроля и измерения температуры, системы измерения электрофизических свойств и управляющего ПК.

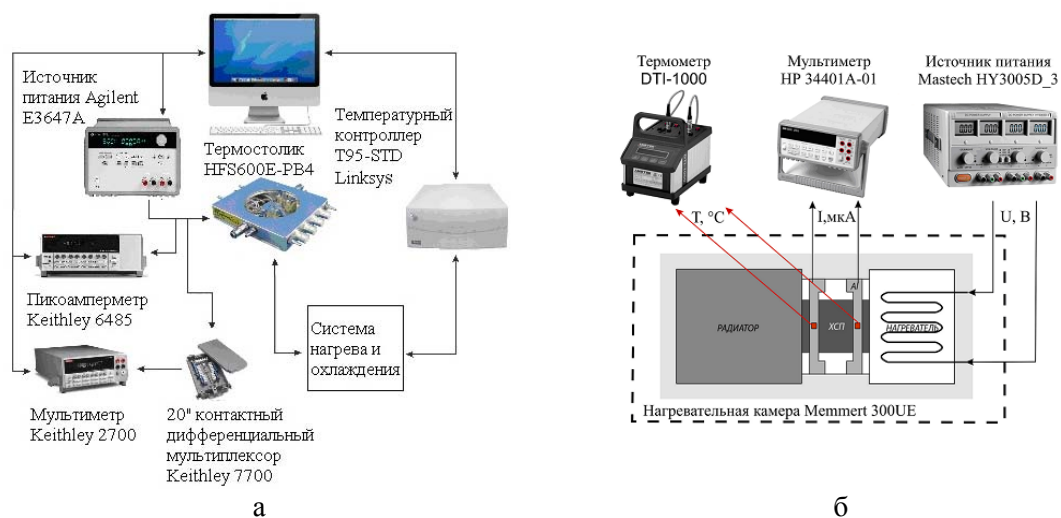


Рис. 1 Структурные схемы ПАК: а — для исследования ВАХ, б — для исследования термо-ЭДС

Управление нагревом и охлаждением осуществляется контроллером T95-STD, с помощью программного обеспечения Linksys 32. В системе измерения электрофизических свойств используются: источник питания Agilent E3647A, пикоамперметр Keithley 6485 и мультиметр Keithley 2700, дифференциальный мультиметр Keithley 7700.

Данный комплекс обладает возможностью проводить измерения в диапазонах: температуры $196 \div 600 \pm 0,1^\circ\text{C}$, скорости нагрева $0,1 \div 150^\circ\text{C}/\text{мин}$, напряжений $100 \text{ мВ} \div 1 \text{ кВ}$, тока $2 \text{ нА} \div 3 \text{ А}$.

Проведенные калибровочные измерения в диапазоне от 200 до -195°C выявили отклонение показаний температуры датчика расположенного внутри подложкодержателя от истинной температуры на $4,3^\circ\text{C}$ при 200°C и $1,5^\circ\text{C}$ при 150°C . Калибровочные измерения комплекса осуществлялись с помощью отградуированных платиновых датчиков, погрешность которых не превышает $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Для проведения измерений термо-ЭДС тонких пленок ХСП был разработан и создан специальный исследовательский комплекс (рис. 1 б).

Градиент температур между алюминиевыми электродами создавался при помощи нагревательного элемента, обеспечивающего нагрев образца с одной стороны, и медного радиатора, обеспечивающего теплоотвод от образца — с другой. За счет изменения параметров тока и напряжения на источнике питания Mastech NY3005D_3 обеспечивалось изменение температуры нагревателя. Измерение градиента температуры проводилось двумя калиброванными датчиками Pt-100, подключенными к прецизионному цифровому термометру DTI-1000.

Измерение термо-ЭДС тонких пленок осуществляется мультиметром HP 34401A-01, подсоединенным к электродам исследуемого образца через специальную печатную коммутационную плату с никелевыми токоведущими дорожками.

Возможность осуществления дополнительного внешнего нагрева обеспечивается за счет нагревательной камеры инкубатора Memmert 300UE, внутри которой располагается измерительный столик.

Использование описанных решений позволяет проводить измерения термо-ЭДС тонких пленок материалов электронной техники в диапазоне температур от комнатной до 200°C с возможностью изменения градиента температур в диапазоне от 1 до 10°C .

В качестве исследуемого материала использовался $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225), считающийся одним из наиболее перспективных для применения в устройствах электрической фазовой памяти. Тонкие пленки данного материала осаждались методом ВТИ. Толщины пленок варьировались в диапазоне $50\text{--}80 \text{ нм}$ и контролировались на атомно-силовом микроскопе NT-MDT SolverPro. Исследование состава осажденных тонких пленок методом резерфордовского обратного рассеяния показало, что состав близок к $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [1].

Для измерения ВАХ тонких пленок фазовой памяти использовались структуры с расстоянием между алюминиевыми электродами 7 и 12 мкм , сверху которых через маску осаждались исследуемые пленки ХСП. Для измерения термо-ЭДС формировались структуры с межэлектродным расстоянием, составляющим 20 нм , что позволяло создать необходимый градиент температуры между электродами.

Таким образом, в ходе работы были проведены разработка, создание и ввод в эксплуатацию программно-аппаратных комплексов для исследования вольтамперных характеристик и термо-ЭДС тонких пленок фазовой памяти. Данные ПАК позволили получить температурные зависимости удельного сопротивления тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в широком диапазоне положительных и отрицательных температур, а также определить тип их проводимости.

Работа выполнена в рамках НИР ФЦП Министерства образования и науки РФ, а также при поддержке проектов РНФ, РФФИ (13-03-00314) и ФСР МП НТС (№ 169867).

Литература

[1] С.А. Козюхин, А. А. Шерченков, Е. В. Горшкова и др. *Неорганические материалы*. 45 408–413 (2009)

СИНТЕЗ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ ЛЕГИРОВАННЫХ ФТОРИДОМ КАЛЬЦИЯ

С.М. Филиппов¹, А.С. Долгин¹, М.В. Кескинова¹, К.А. Огурцов¹, М.М. Сычев¹,
Ф.И. Высикайло², В.В. Беляев³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург

²Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
Москва, Троицк

³Московский государственный областной университет, Москва

тел: (812) 494-9397, эл. почта: ogurtsov@front.ru

Люминофоры входят в структуру средств отображения информации, а именно электролюминесцентных источников света (ЭЛИС). ЭЛИС широко используются в дисплейных технологиях, рекламе, строительстве, а также при производстве продукции военного и двойного назначения, в частности, в авиационном.

Известно, что хорошим электролюминофором является сульфид цинка, сильно легированный медью. В таком случае в объеме и на поверхности его кристалликов образуются преципитаты (островки нанометровых размеров) фазы Cu_xS (где $x = 1,8...2$) с проводимостью p-типа [1, 2].

В работе [3] было изучено влияние различных концентраций магния, вводимого в виде добавок MgS или $MgCl_2$ в шихту, на основные характеристики синтезированных порошковых $ZnS:Cu$ люминофоров. Установлен эффект повышения яркости фотолюминесценции и возрастания доли «зеленых» центров относительно «синих» в спектре свечения.

В данной работе были синтезированы по стандартной технологии ZnS люминофоры, активированные медью и легированные добавками различных количеств CaF_2 (1,5, 3, 5 и 10 мол. %). По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что все легированные образцы, также как образец сравнения имеют кубическую решетку сфалерита. Увеличение содержания фторида кальция приводит к небольшому росту параметра решетки порошков люминофоров, однако средний параметр решетки всех образцов равен 0,541 нм, что соответствует литературным данным. Яркость фотолюминесценции всех легированных CaF_2 образцов значительно ниже, чем у образца сравнения (в 2–3 раза). Среди легированных образцов максимальной яркостью обладает люминофор, легированный 5% CaF_2 (рис. 1). Яркость электролюминесценции легированных образцов также значительно ниже образца сравнения.

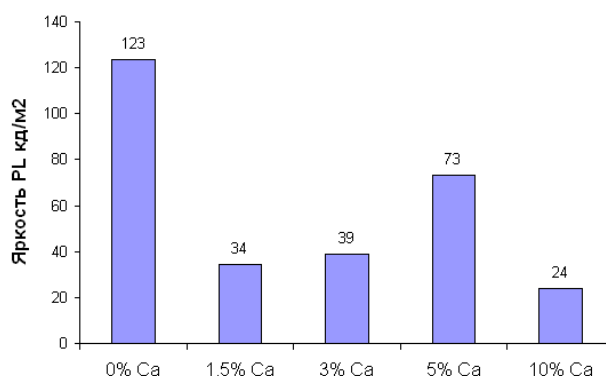


Рис. 1. Яркость фотолюминесценции ZnS люминофоров, легированных различным содержанием CaF_2 .

В результате легирования фторидом кальция спектр фото- и электролюминесценции полученных люминофоров сместился в более длинноволновую область. Если максимум спектра у нелегированного образца находится на 450 нм, то у всех легированных образцов он находится уже в районе 500–510 нм. При этом наиболее значительное смещение спектра люминесценции в «зеленую» область наблюдается у образца с 5% CaF₂ (рис. 2).

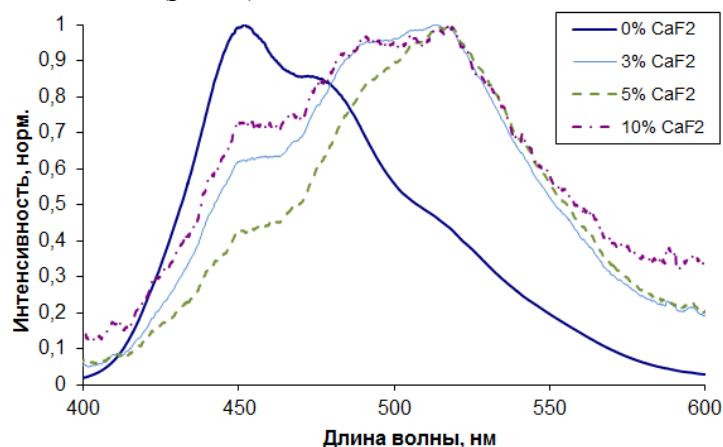


Рис. 2. Спектр электролюминесценции ZnS люминофоров, легированных различным содержанием CaF₂.

Известно [2], что в электролюминофоре состава ZnS:Cu,Cl центрами «зеленой» люминесценции, дающими полосу излучения с максимумом в области 520...525 нм, являются донорно-акцепторные пары, представляющие собой ассоциаты иона меди в узле цинка с ионом хлора в узле серы: (Cu_{Zn}'Cl_S'). Центрами «синей» люминесценции являются ассоциаты иона меди в узле цинка с ионами меди в междоузлии кристаллической решетки ZnS:(Cu_{Zn}'Cu_i'), дающие излучение в области 450...460 нм. Смещение спектра может быть вызвано лучшим внедрением активатора (меди) и соактиватора (хлора) в структуру люминофора с соответствующим увеличением количества «зеленых» центров свечения.

Таким образом, легирование ZnS люминофоров CaF₂ приводит к смещению спектра люминесценции в «зеленую» область, однако значительно ухудшает яркость свечения, что вероятно вызвано нежелательным внедрением другого соактиватора (фтора).

Литература

- [1] Георгобиани А.Н. *Электролюминесценция полупроводников и полупроводниковых структур* Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 3. с. 105–111
- [2] Фок М.В. *Прикладная электролюминесценция*. М.: Сов. радио, 1974. с.414
- [3] К.А. Огурцов, В.В. Бахметьев, А.М. Абызов, М.Н. Цветкова, М.М. Сычев. Влияние магния на основные характеристики ZnS:Cu люминофоров *Журнал "Известия Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технического Университета) №7(33)/2010*, с. 13–16

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ХЛОРСИЛИКАТНОГО ЛЮМИНОФОРА

М.В. Кескинова, К.А. Огурцов, И.А. Туркин, В.Р. Белялов, А.Ю. Постнов,
М.М. Сычев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический Университет)

тел.: 8124949397, факс: 7127791, эл. почта: Keskinova88@mail.ru

В настоящее время активно развивается светодиодное освещение. В связи с чем актуальной задачей является синтез люминофоров с улучшенными характеристиками. Значительный интерес представляют хлорсиликатные люминофоры, которые превосходят наиболее распространенный легированный церием алюмоиттриевый гранат по стабильности, термостабильности и долговечности [1]. Одним из перспективных способов получения люминофоров является синтез в микроволновой печи, имеющий следующие преимущества: значительное сокращение времени реакции и узкое распределение частиц по размерам [2].

В работе тремя технологическими приемами синтезирован активированный европием хлорсиликатный люминофор: 1) синтез под слоем угля при температуре 1030°C в течении 5 часов; 2) синтез в атмосфере водорода при температурах 700 и 980°C и времени выдержки 1 и 2,5 часа соответственно; 3) синтез термообработкой в микроволновой печи на частоте 2,45 ГГц, мощности 200-300 Вт. в течение 5 минут и температуре образца 70 °С.

Таблица 1. Яркостные характеристики хлорсиликатных люминофоров

Образец № (условия синтеза)	Яркость, отн. ед.
1 (под слоем угля – 5 часов)	0,05
2-1 (в атмосфере H ₂ – 1 час)	0,6
2-2 (в атмосфере H ₂ – 2,5 часа)	1,8
3-1 (в микроволновой печи – 5 мин.)	1,8

Максимальную яркость показали люминофоры синтезированные конвективным нагревом в атмосфере водорода и в микроволновой печи в воздушной атмосфере.

На рисунке 1 представлены спектры фотолюминесценции образцов № 2-2 и 3-1 люминофоров. Свечение обоих образцов соответствует белому свету, ионы европия в данных образцах находятся в степени окисления 2+. Полосы свечения Eu²⁺ обусловлены переходами между 4f⁶5d¹ и 4f⁷ электронными состояниями. Согласно правилам отбора, такие переходы являются разрешенными [3].

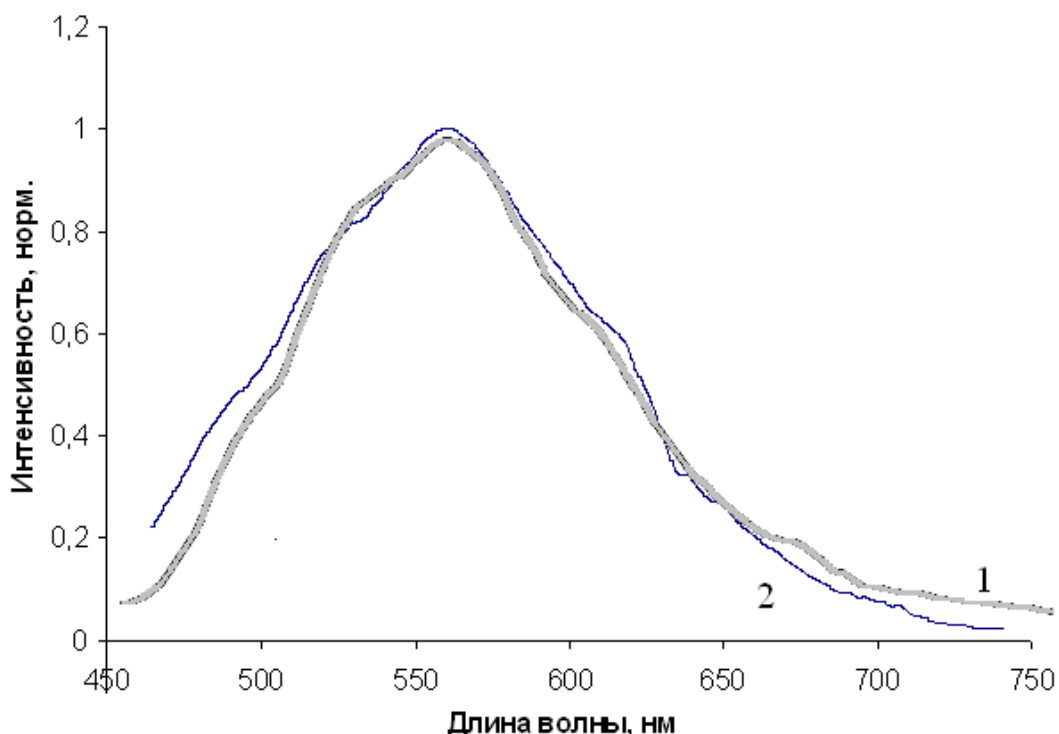


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов: 1 — № 2-2, 2 — № 3-1

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 14-07-00277 «Комплексное исследование новых процессов формирования и свойств перспективных нанокompозитных материалов на основе оксидов и сульфидов металлов и углерода для электрооптических и оптоэлектронных устройств».

Литература

- [1] H. Nguyen, I. Yeo, S. Mho *Identification of The Two Luminescence Sites of $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ and $(Sr,Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$ Phosphors* (ECS Transactions) p. 167–173 (2010)
- [2] P. Zhang, L. Li, M. Xu, L. Liu *The new red luminescent $Sr_3Al_2O_6:Eu^{2+}$ phosphor powders synthesized via sol-gel route by microwave-assisted* (Journal of Alloys and Compounds) p. 216–219 (2008)
- [3] Dorenbos P. *f-d transition energy of divalent lanthanides in inorganic compounds* (J. Phys. Condense Matter) p. 575 (2003)

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ТИТАНА С КОНУСОВИДНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

Купреева О.В., Лазарук С.К., Борисенко В.Б.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск

тел: (37517) 293-8869, факс: (37517) 293-8869, эл. почта: serg@nano.bsuir.edu.by

Актуальным вопросом на сегодняшний день является получение недорогих эффективных антиотражающих покрытий, которые находят широкое применение в солнечной энергетике, при производстве ЖК-дисплеев и контактных линз. Добиться изменения показателя преломления можно с помощью текстурирования поверхности, то есть создания на ней массива из конусообразных рассеивателей.[1] В настоящей работе предложен метод формирования оксида титана с двойными стенками трубок. Особое внимание уделено верхней части трубчатой структуры, конфигурация которой может быть модифицирована при помощи ультразвуковой обработки и принимает вид усеченного конуса.

В результате анодирования титановой фольги в 0.3% растворе фторида аммония в этиленгликоле с добавлением 2 об.% воды при пониженной температуре электролита [2] и напряжении формовки 60 В был получен пористый оксид, состоящий из плотноупакованных трубок. Термическая обработка на воздухе при температуре 450°C в течение 60 минут приводит к отделению внутренней части трубки от внешней, что в конечном счете обеспечивает формирование двустенной трубчатой структуры [3]. Толщина полученных пленок составляла порядка 2 мкм. Диаметр пор находился в диапазоне от 30 до 35 нм. Пористость полученных пленок составила порядка 10–20%.

Сформированная структура из двустенных трубок с верхним слоем из ячеек типа пчелиных сот может быть модифицирована при помощи ультразвуковой обработки. На рис. 1 представлены фотографии исследуемых структур после термической обработки (рис. 1 а) и после ультразвуковой обработки (рис. 1 б).

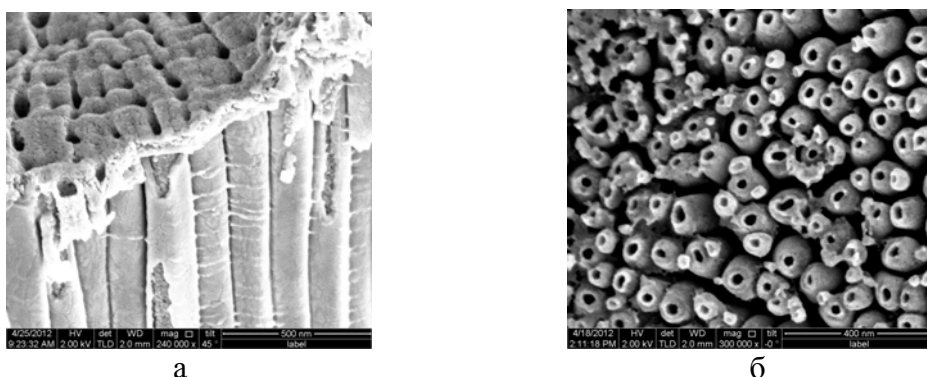


Рис. 1. Фотографии трубчатых структур оксида титана: а — после термической обработки, б — после ультразвуковой обработки (вид сверху).

Как видно из фотографий, верхний слой трубчатого оксида после вышеотмеченных операций из однородной структуры типа пчелиных сот последовательно трансформируется в структуру с внешним нанопористым слоем после отжига (рис. 1 а) и далее в структуру конусообразного типа, где верхняя часть трубок представляет собой усеченный конус (рис. 1 б). Причем внешние и внутренние

трубки, будучи разделенными в нижней и средней областях сформированной пленки, в верхней области соединяются в заостренных частях трубок.

На рис. 2 схематически представлены этапы образования двустенной трубчатой структуры с конусовидным верхом.

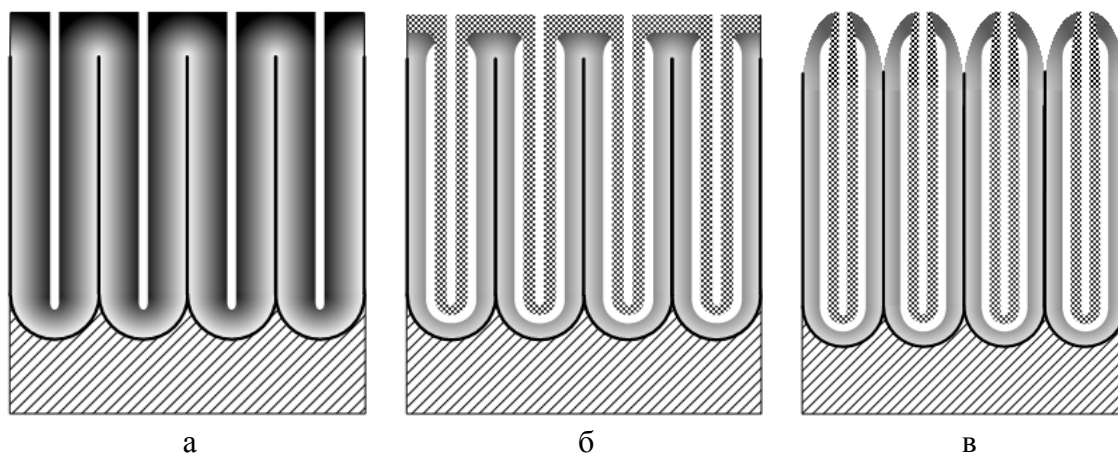


Рис. 2. Схематическое изображение этапов образования двустенной трубчатой структуры с конусовидным верхом: а — трубчатая структура после электрохимического анодирования; б — двустенная трубчатая структура после термического отжига; в — двустенная трубчатая структура с конусовидным верхом после ультразвуковой обработки

Литература

- [1] A. Deinega, I. Valuev, B. Potapkin, Y. Lozovik *J. Opt. Soc. Am. A* 28 (5) 770–777 (2011)
- [2] Lazarouk S.K., Sasinovich D.A., Kupreeva O.V., Orehovskaia T.I., Rochdi N., Arnaud d’Avitaya F., Borisenko V.E. *Thin Solid Films* 526 41–46 (2012)
- [3] Kupreeva O.V., Orekhovskaya T.I., Borisenko V.E., Kardynal B., Grützmacher D., Kun L., Tay B.K. in *“Physics, Chemistry and Application of Nanostructures”*, ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam (World Scientific Press, Singapore, 2013) 351–354 (2013)
- [4] Liang K., Tay B.K., Kupreeva O.V., Orekhovskaya T.I., Lazarouk S.K., Borisenko V.E. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (4) 991–995 (2014)

EFFECT OF TCO MATERIAL AND FRONTAL INTERFACE ON CHARACTERISTICS OF Si:H p-i-n JUNCTION

H. Martinez, A. Kosarev, A. Itzmoyotl

National Institute for Astrophysics, Optics and Electronics, Puebla, 72840, Mexico
hiram@inaoep.mx, akosarev@inaoep.mx

P-i-n structures with plasma deposited Si:H layers are commonly used in commercial devices including application for photovoltaic (PV) solar cells. They are widely reported in literature but many questions still exist, however and data reported by different authors are controversial.

In this work we report the study of p-i-n junction with Si:H layers deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PE CVD) with indium-tin oxide (ITO) and zinc oxide doped by Al (AZO) layers as frontal transparent conductors (TCO) and some modification of frontal interface. The structures have different area ($S = 0.05$ to 0.75 cm^2). The samples were fabricated in cluster tool system with 3 chambers from "MVSyst. Inc.". Intrinsic Si:H was deposited from 10%SiH₄+90%H₂ mixture, p+ doped layer Si:H(B) from 0.32%B₂H₆+ 3.64%CH₄+ 6.43%SiH₄ + 89.6%H₂ mixture and n+ doped layer from 0.01%PH₃+ 9.9%SiH₄+ 90.09% H₂ mixture. Deposition temperature was $T_d = 160^\circ \text{ C}$. RF discharge was excited at frequency $f = 13.56 \text{ MHz}$ and power $W = 3 \text{ W}$, AZO (optical transmission $T_{550\text{nm}} = 88\%$ and sheet resistance $R_{\text{sheet}} = 100 \Omega/\text{sq.}$), and ITO ($T_{550\text{nm}} = 88\%$ and $R_{\text{sheet}} = 20 \Omega/\text{sq.}$) on Corning glass substrate were obtained from "Thin Film Devices Inc."

Summary of main observations and results: a) shunt resistance R_{sh} of the structures as a function of cell area S shows non monotonous behavior changing faster with S from 0.5 to 0.15 and inversely proportional to area in the range of $S = 0.15$ to 0.75 cm^2 , b) diode dark characteristics (saturation current I_s , quality factor n , shunt and series resistances R_{sh} and R_s) of ITO p-i-n are better than those of AZO p-i-n, c) under illumination AZO p-i-n shows better open circuit voltage $V_{\text{oc}} = 0.825 \text{ V}$ in comparison with ITO $V_{\text{oc}} = 0.8 \text{ V}$, but maximum output power voltage V_m was higher in ITO p-i-n ($V_m = 0.49 \text{ V}$) than that in AZO p-i-n ($V_m = 0.46 \text{ V}$), d), diode characteristic for illuminated structures are better for AZO p-i-n though shows higher R_s ; e) incorporation of C as anti-diffusion layers in frontal interface demonstrates that AZO-C p-i-n improves photocurrent I_{ph} from 3.5×10^{-4} to $4.7 \times 10^{-4} \text{ A}$, increases saturation current from $I_s = 1.3 \times 10^{-9}$ to $6.2 \times 10^{-9} \text{ A}$ reduces series resistance from $R_s = 1.4 \times 10^3$ to $6.1 \times 10^2 \text{ Ohm}$ and reduces shunt resistance R_{sh} from 1.2×10^5 to $7.9 \times 10^3 \text{ Ohm}$, reduces V_m from 0.68 to 0.61 V, n factor is not practically changed; f) incorporation of Ti as anti-diffusion layers in frontal interface demonstrates that in AZO-Ti p-i-n current I_{ph} reduces from 3.5×10^{-4} to $2.9 \times 10^{-4} \text{ A}$, I_s rises from 1.3×10^{-9} to $1.4 \times 10^{-7} \text{ A}$, series resistance reduces from $R_s = 1.4 \times 10^3$ to $8.6 \times 10^2 \text{ Ohm}$ and shunt resistance R_{sh} reduces from 1.2×10^5 to $3 \times 10^4 \text{ Ohm}$; V_m also reduces from 0.68 to 0.57 V, and n factor changes from 2.59 to 3.77.

This work is supported by SENER-CONACYT project No. 152244.

HYBRID a:Si-LIQUID CRYSTALS DEVICE FOR LOW POWER NONLINEAR OPTICS APPLICATIONS

A. Fuentes-Garcia¹, B. A. Martínez Irvias², M. L. Arroyo Carrasco²,
J.C. Ramirez-San-Juan¹, M.D. Iturbe-Castillo¹, and R. Ramos-Garcia¹.

¹National Institute of Astrophysics, Optics and Electronics, Optics Department.
Apartado Postal 51 y 216, Puebla Pue, 72000 México

²Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, BUAP, Av. San Claudio y Río Verde, Col.
San Manuel, C.U. Puebla, Pue, 72570 México

We fabricated a nonlinear optical hybrid device based on hydrogenated amorphous silicon (a:Si-H)-liquid crystals that can be activated with powers as low as 0.5 mW obtaining nonlinear refractive index change of $n_2 \sim 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{W}$. The device consists of thin layer ($\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$) of 5CB nematic liquid crystal sandwiched between a photoconductive hydrogenated amorphous silicon (a:Si-H) substrate and an ITO covered glass-plate [1]. The device operates in the red to near-infrared part of the spectrum which makes it attractive due to its potential applications in telecommunications and military applications. An AC electric field is applied between the electrodes. Under dark conditions, the resistivity of the a:Si-H is much larger than the liquid crystal resistivity, so the voltage drops mainly on the a:Si-H, however, under illumination the situation reverse and the voltage drops on the liquid crystal layer. The torque τ_E exerted by the electric field inside the liquid crystal is given by [2] $\tau_E = \Delta\epsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})(\mathbf{n} \times \mathbf{E})$, where $\Delta\epsilon$ is the dielectric anisotropy of the liquid crystal, \mathbf{n} is the director axis and the electric field \mathbf{E} inside the liquid crystal is obtained numerically. If spatially periodic illumination, produced by the interference of pair of coherent beams from a laser, impinges on the device then spatially periodic reconfigurable electrodes will be created by light. The spatially varying electric field is expected to modulate the refractive index of the liquid crystal creating a hologram. Figure 1 shows the device configuration and the optical set up for hologram recording. The largest diffraction efficiency measured is small $\sim 3.3\%$, so the diffraction efficiency of the first order is given by

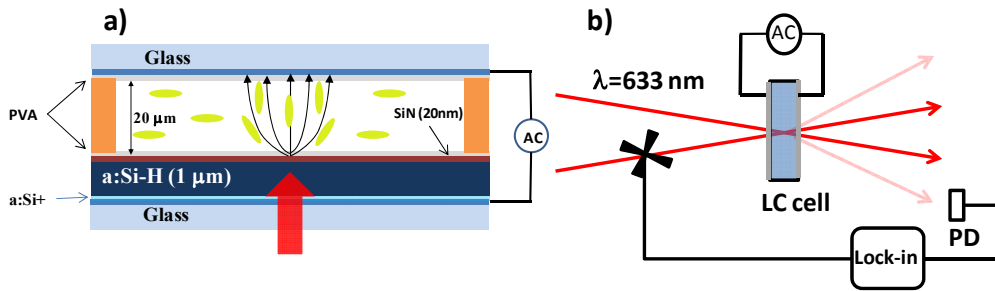


Fig. 1. a) Device and b) experimental configuration for hologram recording. The thick lines represent the transmitted beams (zero-order beams) while the weaker ones represent the first diffracted order beams.

$$\eta_1 = \frac{I_1}{I_1 + I_0} = J_1^2(2\pi n_2 I d / \lambda) \approx (\pi n_2 I d / \lambda)^2, \quad (3)$$

where J_1 is the first-order Bessel function, n_2 is the nonlinear refractive index, d is the liquid crystal thickness, I the total beam intensity and λ is the wavelength of the laser beam. It is worth to mention that no hologram recording could be achieved if the applied field is turned off. This indicated that the laser beam itself is unable to reorient the LC molecules. However, liquid crystal reorientation can be achieved with no applied field by focusing a single laser beam (z-scan experiments) on the device. This is at-

tributed to space-charge field generated by charge redistribution within the a:Si film. Details of the device operation and some applications will be discussed.

References

1. A. Fuentes-Garcia, M. C. Grados-Luyando, J. C. Ramirez-San-Juan, and R. Ramos-Garcia, "Amorphous silicon-liquid crystals device for photonic applications" *Optical Materials Express*, Vol. **3**, Issue 6, pp. 691–699 (2013)

2. I. C. Khoo, *Liquid Crystals* (Wiley, 1995)

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ С ПАМЯТЬЮ В СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

Н.П. Маркова¹, Д.А. Кириенко¹, В.П. Зломанов², О.Я. Березина¹, М.Е. Марков¹

¹ПетрГУ, г. Петрозаводск

²МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

тел: (8142) 71-10-56, факс: (8142) 71-10-00, эл. почта: khomlyk@mail.ru

В последнее время интенсивно развивается научное направление, связанное с получением и изучением тонких пленок оксидов переходных металлов. Одним из широко распространенных способов получения тонких пленок оксидов переходных металлов является использованный в данной работе золь-гель метод, обладающий целым рядом достоинств по сравнению с традиционными способами. Он отличается простотой и дешевизной, не требует сложного технологического оборудования, что чрезвычайно важно при массовом производстве [1]. Метод позволяет наносить плёнки на поверхности различной формы и большой площади [2].

Одним из перспективных материалов для микроэлектронных, электрохимических и оптоэлектронных устройств является диоксид ванадия (VO_2). Например, фазовый переход металл-полупроводник в VO_2 и обусловленный им эффект электрического переключения могут быть использованы для создания запоминающих устройств, высокочастотных транзисторов, сенсорных устройств.

В ходе данной работы изучалось влияние условий нанесения пленок диоксида ванадия новой модификацией ацетилацетонатного золь-гель метода на параметры резистивного переключения и фазового перехода металл-полупроводник.

Для получения пленок диоксида ванадия используется ацетилацетонатный золь-гель метод. Синтез пленок включает в себя следующие этапы: а) приготовление раствора (золя) ацетилацетоната ванадила ($\text{VO}(\text{acac})_2$) в метиловом спирте; б) нанесение золя на подложку методом центрифугирования, при этом золь превращается в студенистый осадок (гель); в) ИК-прогрев (сушка) геля полученной пленки для удаления растворителя, частичного разложения ($\text{VO}(\text{acac})_2$) и образования центров кристаллизации диоксида ванадия (VO_2); г) повторное нанесение на эту пленку золя, который при этом осаждается не на исходную подложку, а на подслои диоксида ванадия, образовавшегося при ИК-прогреве; д) ступенчатый термический отжиг нанесённых слоев в атмосфере влажного азота для формирования кристаллического VO_2 .

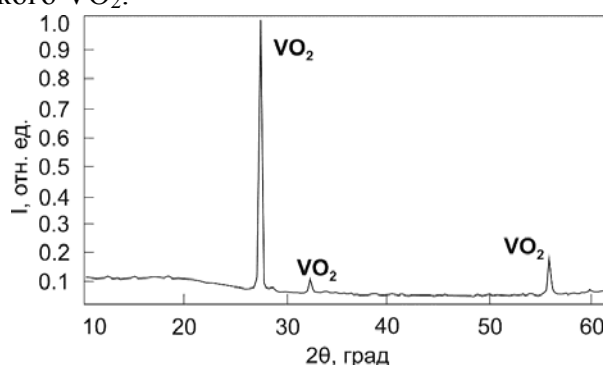


Рис. 1. Дифрактограмма пленок на кремнии после восстановления $\text{VO}(\text{acac})_2$ до диоксида ванадия.

Наибольшее влияние на фазовый состав и структуру пленок диоксида ванадия оказывает этап восстановительного отжига. Исследование влияния режимов отжига на структуру пленок произведено с помощью рентгенофазового анализа. В результате определено, что оптимальным является поэтапный восстановительный отжиг в атмосфере влажного азота (нагрев от комнатной температуры до

550°C за 15 минут; отжиг при 550°C в течение 35 минут; нагрев до 600°C в течение 5 минут, скорость тока азота 0,37–0,7 см³/с). Дифрактограмма пленок, полученных при данных условиях, изображена на рис. 1.

Исследования электрических свойств полученных пленок диоксида ванадия проведены на структурах Au–VO₂–Si. Вольтамперная характеристика структуры, выполненная на кремнии р-типа с толщиной слоя диоксида ванадия ~80нм, представлена на рис. 2. ВАХ структуры имеет три устойчивых состояния, обозначенных на рисунке римскими цифрами, и обладает редким явлением двойного пробоя.

Процесс многостадийной формовки может быть объяснен введением трехслойной модели структуры при допущении, что в процессе нанесения VO₂ пленки финальный этап отжига при температуре 600°C мог инициировать рост промежуточного слоя из оксида кремния. Таким образом, высокоомное состояние I (рис. 2) обусловлено сопротивлением этого слоя. Подача напряжения на электроды приводит к пробиванию SiO₂ слоя, но при этом не затрагивается структура пленки VO₂, и ВАХ переходит в состояние II (рис. 2). Затем при дальнейшем увеличении тока структура окончательно формируется, образуя устойчивый канал переключения.

На участке 6-7 ВАХ структуры Au-VO₂-Si (рис. 2) наблюдается эффект электрического переключения, обусловленный переходом металл-изолятор (ПМИ). Однако, в отличие от обычного переключения в сэндвич структурах на основе анодных оксидов, где характеристики переключения не зависят от приложенной полярности, здесь наблюдается зависимость параметров переключения от временного фактора и приложенной полярности к электродам.

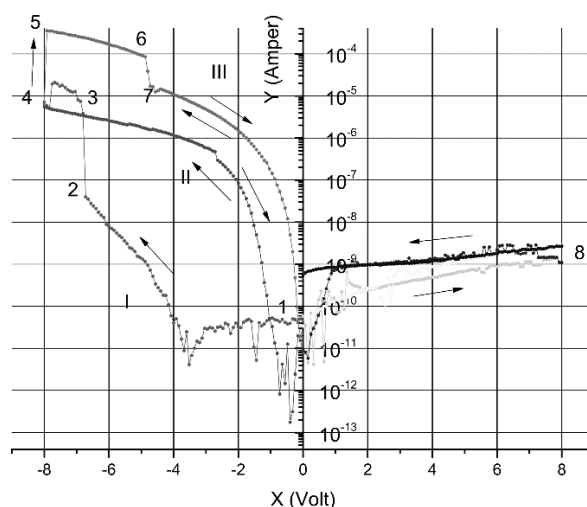


Рис. 2. Вольтамперная характеристика структуры Au-VO₂-Si (р-тип). I — формирование проводящего канала; II — промежуточное состояние оксидной пленки; III — конечное состояние оксидной пленки. 2-3 — процесс электрического пробоя; 4-5 — формирование проводящего канала; 6-7 — фазовый переход металл-изолятор; 1-8 — положительная ветвь ВАХ.

ВАХ структуры Au–VO₂–Si(р-тип) после формовки конечного проводящего канала приведена на рис. 3.

Подача отрицательного напряжения на золотой электрод (рис. 3, кривая I), приводит к инициации эффекта электрического переключения, вызванного ПМИ. Параметры эффекта остаются постоянными и сохраняются при многократном (>100 раз) циклировании в случае отсутствия смены полярности на контактах.

Однократное приложение положительного смещения (рис. 3, кривая III) с последующей подачей напряжения противоположного знака приводит к смещению

параметров переключения (рис. 3, кривая II) относительно изначального положения в сторону увеличения значений пороговых напряжения и тока. При этом состояние II (рис. 3) является метастабильным и исчезает за время одного циклирования, переходя в состояние I (рис. 3). Такой эффект можно интерпретировать в рамках модели электронного управления переходом металл-изолятор в VO_2 .

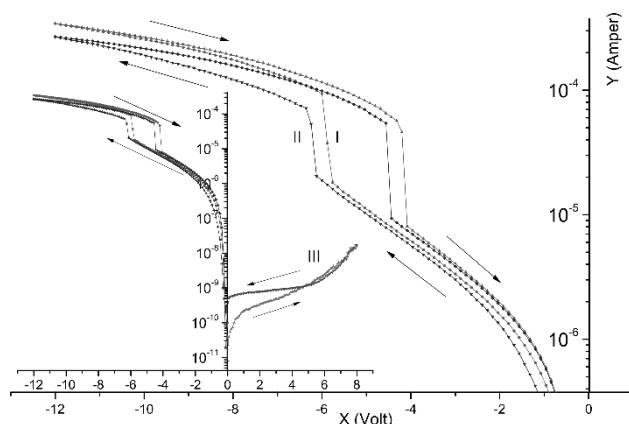


Рис. 3. ВАХ структуры Au- VO_2 -Si(p-тип) после формовки конечного проводящего канала.

Таким образом, в результате работы установлено, что послойное нанесение пленок ацетилацетоната ванадила с инфракрасной сушкой каждого слоя и последующий многоступенчатый отжиг позволяют получить пленки диоксида ванадия с высокой степенью однородности; в структурах Au- VO_2 - SiO_2 -Si(p-тип) с диоксидом ванадия, полученным предлагаемым методом, наблюдается энергонезависимое электрическое переключение. Эти структуры перспективны для использования в современных запоминающих устройствах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России по заданию № 2014/154 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания, НИР № 1704, гранта РФФИ (номер проекта 13-03-00662), а также Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 годы.

Литература

- [1] А. А. Елисеев. *Функциональные наноматериалы*. (М.: ФИЗМАТЛИТ) 456 с. (2010)
- [2] S. Sakka. *Handbook of sol-gel science and technology: processing characterization and applications* (New York: Springer) 792 pp. (2005)

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ДИОКСИДА АЗОТА С ПОМОЩЬЮ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ИНДИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

А.С. Ильин¹, М.Н. Мартышов^{1,2}, И.А. Ситников¹, Н.П. Фантина¹, П.А. Форш^{1,2},
П.К. Кашкаров^{1,2}

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

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

тел: (910) 402-3813, эл. почта: as.ilin@physics.msu.ru

Оксид индия (In_2O_3) в настоящее время широко используется в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров резистивного типа для детектирования диоксида азота (NO_2) в атмосфере. Однако существующие сенсоры на основе In_2O_3 работают при достаточно высоких температурах (порядка 400°C) [1, 2]. Необходимость использования нагревательных элементов значительно увеличивает энергопотребление сенсоров и является проблемой при их миниатюризации и встраивании в мобильные устройства. Для ускорения процессов адсорбции и десорбции детектируемых газов вместо нагрева чувствительного слоя сенсора может быть использовано ультрафиолетовое излучение. Это позволит снизить энергопотребление и рабочую температуру сенсора вплоть до комнатной [3]. Целью данной работы было изучение принципиальной возможности детектирования диоксида азота с помощью нанокристаллического оксида индия при комнатной температуре в условии ультрафиолетовой подсветки, а также изучение влияния размера нанокристаллов In_2O_3 и режимов освещения на чувствительность оксида индия к детектируемому газу.

Синтез нанокристаллических образцов In_2O_3 проводили золь-гель методом. Полученный гель высушивали в течение 24 часов при 50°C , затем отжигали в печи при температурах 300°C , 500°C и 700°C в течение 24 часов. Размеры определялись с помощью просвечивающей электронной микроскопии на приборе Chemisorb 2750 (Micrometrics). Изготовленные образцы состояли из нанокристаллов со средним размером 8, 17 и 40 нм в зависимости от температуры отжига. Для проведения измерений полученные пленки In_2O_3 толщиной 1 мкм наносились на стеклянные подложки, на поверхность пленок напылялись золотые контакты. Образцы помещались в камеру, в которой создавалась атмосфера с необходимым содержанием диоксида азота. Сухой воздух, создаваемый генератором ГЧВ-1,2-3 смешивался с диоксидом азота в заданной пропорции и поступал на вход в камеру. Концентрация диоксида азота изменялась в диапазоне от 2 до 8 ppm. Через оптическое окно камеры образец освещался ультрафиолетовым светом с длиной волны 385 нм и интенсивностью 5 мВт/см^2 .

На рисунке 1 показано изменение фотопроводимости нанокристаллического In_2O_3 при периодическом появлении в атмосфере молекул диоксида азота в различных концентрациях. Видно, что при появлении молекул NO_2 фотопроводимость образца резко падает, а после прекращения подачи газа под действием ультрафиолетового освещения фотопроводимость практически возвращается к своему первоначальному значению, что говорит о десорбции молекул диоксида азота с поверхности пленки. Чувствительность нанокристаллического In_2O_3 , определяемая как отношение фотопроводимости пленки до и после адсорбции молекул NO_2 возрастает при изменении концентрации диоксида азота от 2 до 8 ppm, что обеспечивает возможность детектирования диоксида азота в воздухе в заданном диапазоне концентраций.

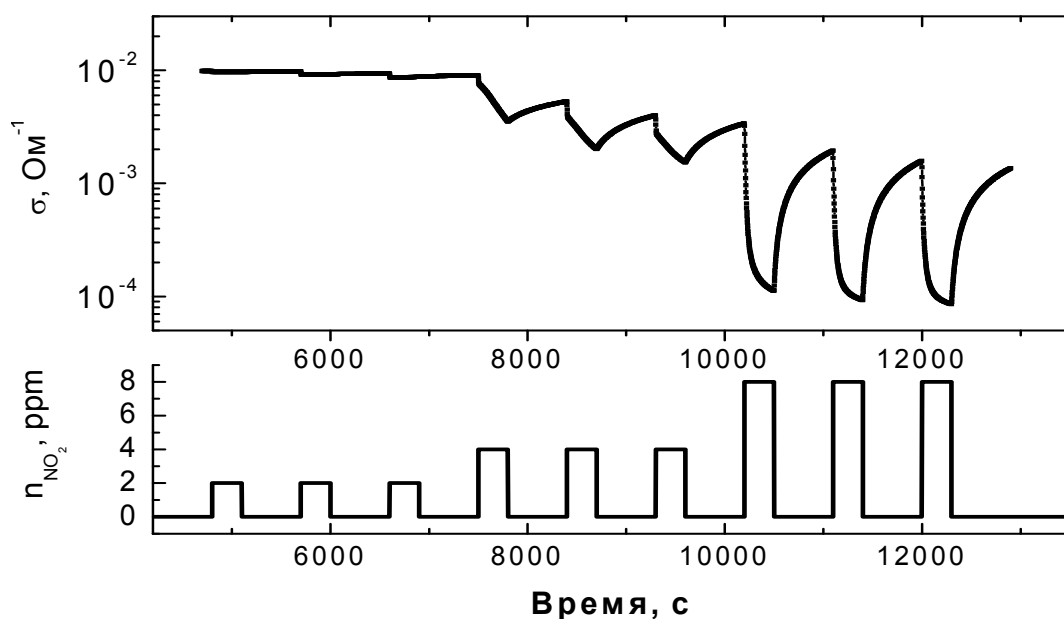


Рис. 1. Влияние адсорбции молекул диоксида азота на фотопроводимость нанокристаллического оксида индия с размерами нанокристаллов 17 нм.

Кроме того, в ходе исследований было обнаружено, что чувствительность нанокристаллического In_2O_3 к диоксиду азота растет с уменьшением размера нанокристаллов. По-видимому, это связано с увеличением площади удельной поверхности материала при уменьшении среднего размера нанокристаллов. Таким образом, максимальная чувствительность была получена для образцов со средним размером нанокристаллов 8 нм.

Также была изучена возможность использования мигающего режима работы ультрафиолетового светодиода при детектировании молекул диоксида азота. Применение мигающего режима освещения может быть практически важно для снижения энергопотребления сенсора. Известно, что в данных образцах релаксация фотопроводимости в темноте характеризуется большими временами релаксации порядка нескольких часов, поэтому можно подобрать такой режим мигания, чтобы фотопроводимость не могла сильно упасть за тот промежуток, пока светодиод не горит. Исследования показали, что возможность детектирования диоксида азота остается даже при уменьшении времени работы светодиода в 10–15 раз.

Таким образом, в работе была продемонстрирована возможность использования нанокристаллического оксида индия для детектирования диоксида азота при комнатной температуре в условиях ультрафиолетового освещения. Было выявлено, что уменьшение размера нанокристаллов позволяет увеличить чувствительность In_2O_3 к диоксиду азота. Кроме того, было показано, что при мигающем режиме работы ультрафиолетового светодиода возможность детектирования сохраняется.

Литература

- [1] G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, R.P. Gupta *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **29** 3-4 (2004)
- [2] Capone S. et al. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **5** 5 (2003)
- [3] T. Wagner, C. Kohl, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann *Sensors and Actuators B* **187**, 488–494(2013)

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ОКСИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН

С.Е. Никитин¹, О.И. Коньков¹, А.В. Бобыль¹, Е.И. Теруков¹, С.В. Тимофеев²,
И.Н. Трапезникова¹

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

²ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург

тел. (812) 2927973; e-mail: nikitin@mail.ioffe.ru

Тонкие слои переходных металлов и их оксидов на поверхности кремния широко используются в качестве изолирующих слоев, контактных площадок и соединений в микроэлектронных устройствах. Перспективным является использование наноструктурированных силицидов (например $TiSi_2$) в качестве катализаторов. В этом случае формирование активных каталитических слоев происходит на развитой поверхности кремния. Ведутся работы по созданию пористых кремниевых электродов для топливных элементов методом анизотропного травления в растворах щелочей через маски диоксида кремния. [1–3]. В связи этим существует необходимость количественного определения микроколичеств SiO_2 , переходных металлов и их оксидов на сложной и развитой поверхности кремния. Практически все известные способы измерения микроколичеств переходных металлов и их оксидов сводятся к измерению толщин тонких слоев с использованием интерферометрии, электронной микроскопии и профилометрии, которые дают хорошие результаты в случае изначально гладких поверхностей. Перечисленные методики наталкиваются на большие трудности при измерениях на поверхностях обладающих сложной или неупорядоченной геометрией. Альтернативой этим способам может быть методика, основанная на том, что кремний, не растворим в плавиковой кислоте, а некоторые переходных металлы и оксиды. (Ti , Zr , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2) растворяются в водных растворах фтористоводородной кислоты с образованием комплексных соединений. Методика основана на растворении оксида или переходного металла находящегося на поверхности кремния в растворе HF с последующим количественным анализом в потенциометрической ячейке на основе перфторированных мембран. Т.к. процесс растворения SiO_2 и Ti в растворах HF изучен, а скорость их растворения достаточно велика, то суть способа можно наглядно показать на примере определения микроколичеств этих материалов на поверхности кремния. Растворение SiO_2 и титана происходит в соответствии с реакциями $SiO_2 + 6 HF = H_2[SiF_6] + 2H_2O$ (1) и $Ti + 6 HF = H_2[TiF_6] + 2H_2$ (2), а кремний, нерастворимый в HF остаётся в твердой фазе. В результате в растворе изменяется концентрация ионов F^- и H^+ , а также появляются ионы $[SiF_6]^{2-}$ (в случае SiO_2) или $[TiF_6]^{2-}$ (в случае Ti). По изменению концентрации ионов F^- и H^+ , можно оценивать количество участвующего в этой реакции SiO_2 или титана. Для заметного изменения концентрации ионов H^+ или F^- необходимо, чтобы количество HF участвующей в реакции (1) было сравнимо с количеством оксида или переходного металла. Чтобы избежать трудностей при работе с микрообъемами, использовались разбавленные растворы HF ($C_{HF} = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$). Обычно концентрации ионов H^+ и F^- измеряются с помощью стеклянных электродов и электродов на основе LaF_3 . Электроды на основе LaF_3 работоспособны при $pH > 4,5$, а стеклянные электроды невозможно использовать в растворах HF . Следовательно, необходим датчик концентрации ионов, устойчивый к воздействию HF . Измерение концентрации ионов H^+ , а следовательно количества растворенного SiO_2 или Ti произ-

водилось в двухкамерных ячейках, где использовались мембранно-электродные блоки (МЭБ) на основе перфторированных мембран МФ-4СК на которые нанесены пористые слои платины [4]. МЭБ на основе мембран МФ-4СК химически устойчивы в растворах HF, обладает высокой протонной проводимостью и хорошими прочностными свойствами. Если в такую ячейку поместить водные растворы с разной концентрацией ионов H^+ , на электродах ячейки возникает ЭДС. Величину

ЭДС можно оценить по формуле Нернста: $E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_2}{C_1}$ (3); где C_1 и C_2 — кон-

центрации протонов в растворах. Ячейка представляла собой две фторопластовые камеры объемом 1 cm^3 , между которыми герметично зажат МЭБ. Напряжение снималось с электродов МЭБ. Работоспособность и чувствительность этой методики исследованы в работе [5], где измерена зависимость эдс, возникающая в ячейке, в камерах которой находились водные растворы с различными концентрациями HF. Концентрация одного из растворов C_1 была точно известна и не изменялась во всех измерениях. Этот раствор использовался в качестве раствора сравнения (РС). Концентрация второго раствора C_2 варьировалась в интервале от $C_2 = 1,4 \times C_1$ до $C_2 \approx 10^2 \times C_1$. При небольших разностях концентраций ($C_2/C_1 \leq 5$) экспериментальное значение ЭДС согласуется с расчетом по формуле (3). При большей разности концентраций измеренное значение ЭДС меньше расчетного. При разности концентраций более чем в 100 раз электродная функция сенсора исчезает. В результате реакций (1) или (2) изменяется концентрация ионов H^+ , и можно построить зависимость ЭДС от количества прореагировавшего SiO_2 или Ti . Готовился раствор HF заданной концентрации- раствор сравнения (РС). Для приготовления образцов, с известными микроколичествами SiO_2 использовались пластины кремния, на которых методом термического окисления был сформирован слой SiO_2 . Процесс термического окисления кремния хорошо изучен, поэтому толщина d слоя SiO_2 и его плотность ρ были известны ($d \approx 350 \text{ nm}$; $\rho \approx 2,2 \text{ g/cm}^3$). Из пластины вырезались образцы с площадью S от $0,08$ до $1,3 \text{ cm}^2$. Эти образцы обрабатывались в РС до полного растворения SiO_2 . Количество молей диоксида кремния N , содержащегося в этих образцах подсчитывается по формуле $N = 2 \cdot \frac{S \cdot d \cdot \rho}{M}$; M - мольная масса SiO_2 . Для приготовления образцов с извест-

ными количествами Ti использовались полированные пластины кремния, на которых методом магнетронного распыления осаждался Ti . Толщина слоя титана измерялась с помощью SEM микроскопа и составляла $\approx 300 \text{ nm}$. Из пластины вырезались образцы с площадью S от $0,08$ до $1,3 \text{ cm}^2$. Эти образцы обрабатывались в РС до полного растворения Ti . Количество молей титана N , содержащегося в этих образцах подсчитывается по формуле $N = \frac{S \cdot d \cdot \rho}{A}$; A — атомная масса

Ti ; d -толщина пленки; ρ — плотность титана.

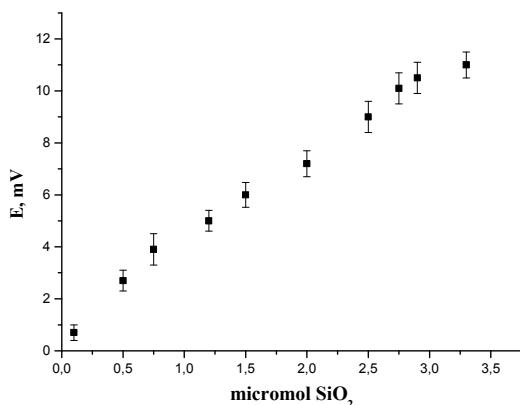


Рис. 1. Зависимость ЭДС от количества растворенного SiO_2 .

Растворы помещались в одну из камер потенциметрической ячейки, во вторую камеру которой, помещался РС, измерялась ЭДС и строилась калибровочная зависимость. Время полного растворения веществ

ва определялось путем измерения эдс в зависимости от времени обработки исследуемого образца в РС. Зависимость имеет два участка- участок нарастания ЭДС, и участок, на котором ЭДС не зависит от времени. На первом участке происходит растворение SiO_2 или титана. На втором участке ЭДС стационарна т.к. реакции (1,2) завершены. Определялось время t_0 перехода ко второму участку, и это время

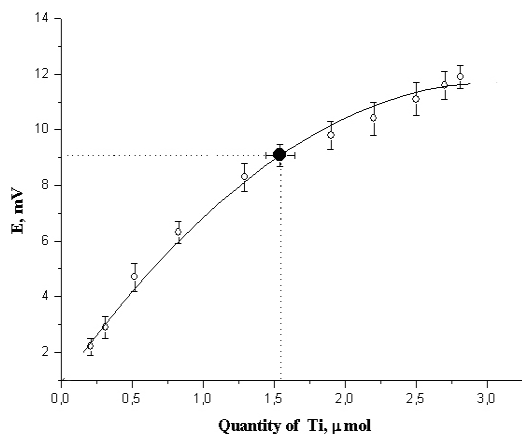


Рис. 2. Зависимость ЭДС от количества растворенного титана; [O] — значения эдс, полученные при растворении точно известных микроколичеств титана; [—] — градуировочная кривая; • — определение количества титана на развитой поверхности кремния по измеренному значению эдс; I — разброс экспериментальных данных.

ся в интервале от 50 до 600 нм.

Образец обрабатывался в РС, полученный раствор помещался в потенциометрическую ячейку, и измерялась эдс. По калибровочной кривой определялось количество титана находившегося на развитой поверхности кремния. С помощью предлагаемой методики возможно определение не менее $5 \cdot 10^{-7}$ моля титана на поверхности кремния.

Литература

- [1] Мьюрарка Ш. *Силициды для СБИС*. М.: Мир, 1986
- [2] P. Ritterskamp, A. Kuklya, M.-A. Wutskamp and ect. *J. of Angewandte Chemie* In Ed. 4641 p.7770-7774 (2007)
- [3] Е.В.Астрова, А.А.Томасов, Д.Н.Горячев, Н.К.Зеленина, Е.Е.Терукова *ПЖТФ*, 2010, т 36, в. 10, С. 1–9
- [4] Иванчѐв С.С., Мякин С.В. *Успехи химии* 2010 т.79, №2, С. 117-13
- [5] Никитин С.Е., Теруков Е.И., Тимофеев С.В., Манабаев Н.К. *ЖТФ*, 2012, т. 82, в. 6, С. 132–134

увеличивали в два раза. По истечении времени $2t_0$ процесс растворения SiO_2 или Ti гарантированно завершён. Времена t_0 составляли 35-40 часов для SiO_2 и 1,2 часа для титана. Зависимость ЭДС, от количества растворенного SiO_2 за время $2t_0$ показана на рис. 1. Из этой зависимости видно, что с помощью предлагаемой методики возможно измерение SiO_2 , находящегося на поверхности кремния, в количестве не менее $1 \cdot 10^{-6}$ моля. Калибровочная зависимость ЭДС, от количества растворенного Ti за время $2t_0$ показана на рис. 2. Исследуемый образец представлял собой пластину кремния с развитой поверхностью, на которую был осажден титан. Поверхность образца исследовалась с помощью SEM (JSM 7001F). Размер шероховатостей на поверхности находил-

ДЕГРАДАЦИИ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ a -Si:H В ТЕМНОТЕ

Д.А. Зезин¹, Э.Н. Воронков¹

¹Национальный исследовательский институт «МЭИ»

тел: (495)-362-71-68, эл. почта: den-zezin@yandex.ru

Потенциал развития солнечной энергетики заключен в использовании тонкопленочной технологии, однако, препятствием на пути массового внедрения этой технологии является, в том числе, не высокая надёжность солнечных батарей этого типа. Основным источником деградации солнечных батарей на основе a -Si:H считается эффект Стеблера–Вронского [1], который, ограничивает максимальный их КПД. Однако существует ряд работ [2–4], в которых отмечены факты деградации батарей данного типа и в темноте.

Для сравнения деградации солнечного элемента (СЭ) на свету и в темноте партия из 40 образцов была разделена на две части. Обе группы были помещены в естественные условия (широта $55^{\circ}50'$, долгота $37^{\circ}37'$), при этом группа 1 подвергалась естественному солнечному освещению, группа 2 все время находилась в темноте в тех же условиях (температура, влажность, и т.д.). Для каждого из образцов периодически измерялись темновая и световая вольт-амперные характеристики, по которым рассчитывались параметры СЭ: плотность тока короткого замыкания (J_{sc}), напряжение холостого хода (V_{oc}), пиковая мощность (P_{max}), последовательное и параллельное сопротивления (R_s и R_{sh} соответственно).

Для измерений использовались тестовые образцы, изготавливавшиеся в качестве контрольных параллельно с солнечными элементами (СЭ), на промышленной технологической линии фирмы ECD (Troy USA).

На рис. 1 представлена одна из измеренных зависимостей (результат усреднен по всем образцам).

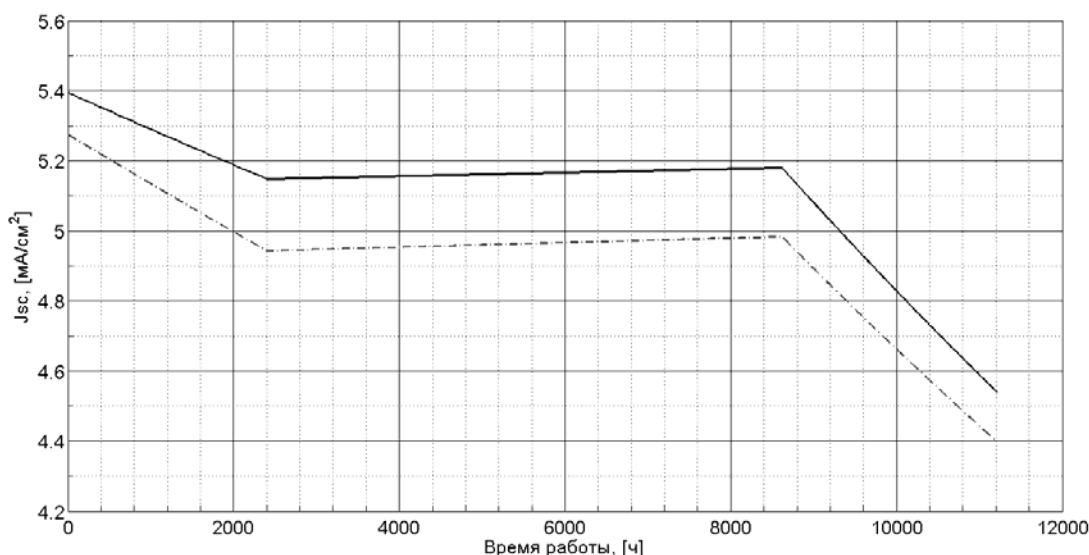


Рис. 1. Зависимость тока короткого замыкания от времени хранения. Сплошная линия – не засвеченные образцы, пунктирная линия - засвеченные образцы.

Затем для каждого параметра была дана статистическая оценка деградации. Результаты измерений для каждой из групп нормировались по среднему значению, а затем аппроксимировались нормальным (гауссовым) распределением:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

где μ — среднее значение, σ^2 — дисперсия результатов выборки.

На основании выполненных измерений сделан вывод о том, что со временем как для экспонированных на свету, так и не экспонированных образцов происходит уменьшение плотности тока короткого замыкания. Напряжение холостого хода падает для засвеченных образцов и растет для не засвеченных. При этом дисперсия распределения параметров изменяется очень слабо, что может свидетельствовать о том, что приводящие к этим изменениям процессы примерно одинаково воздействуют на все образцы, т.е. не связаны с их возможными первоначальными различиями.

Для объяснения полученных результатов была создана физико-математическая модель.

Суть модели заключается в том, что смещение одного из атомов, из четырех связевого сайта в соседний трех связевой сайт сопровождается изменением его орбиталей с sp^3 на sp^2 . При этом соответствующий энергетический уровень атома (прекурсора) изменяет свою энергию, приближаясь к середине запрещенной зоны. Модели центров такого типа широко используются при объяснении метастабильности полупроводниковых соединений, находящихся в кристаллическом (A^3B^5 , A^2B^6), так и аморфном состоянии (аморфные тетраэдрические и стеклообразные халькогенидные полупроводники [5–7]).

В первоначальном тетраэдрическом состоянии атом Si выступает как мелкий донор, поскольку его внешний электрон имеет слабую связь с решеткой и большой радиус орбиты. В случае тройной связи связь электрона значительно сильнее и формируется глубокий DX центр.

Литература

- [1] Staebler D.L., Wronski C.R. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si *Appl. Phys. Lett.* **31**, 1977. P. 292–294
- [2] Degradation behavior of hydrogenated amorphous/microcrystalline silicone tandem solar cells Wang Z., et al. *Physica Status Solidi (a)* Vol **210**, № 6, June 2013. P.1137 – 1142
- [3] Shimizu T. Staebler-Wronski Effect in Hydrogenated Amorphous Silicon and Related Alloy Films *Japanese Journal of Applied Physics*, V. **43**, Issue: No. 6A, 2004. P. 3257 - 3268 [2] И.И. Иванов, П.П. Петров, С.С. Сидоров
- [4] Зезин Д.А., Латохин Д.В. Оценка некоторых факторов, влияющих на деградацию солнечных элементов на основе a-Si:H *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов VIII Международной конференции.* - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. - 452 с.
- [5] Redfield D., Bube R.H. *Photoinduced defects in semiconductors*. N. Y.: Cambridge University Press, 2006
- [6] Redfield D., Bube R.H. *Reinterpretation kinetics of amorphous silicon* *App; Phys. Lett.* **54** (11), 13 March 1989. P 1037-1039
- [7] Redfield D., Bube R.H. Identification of Defects in Amorphous Silicon *Physical Review Letters* Vol. **65**, № 4, 1990, p.464 – 467

СОЛНЕЧНЫЕ МОДУЛИ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ НА ГИБКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Г.М. Аблаев^{1,3}, А.С. Абрамов^{1,2}, Ю.К. Выграненко⁵, Д.В. Жилина^{1,4}, А.В. Кукин^{2,4}, В.В. Левицкий^{1,4}, И.А. Няпшаев^{1,2}, А.Ю. Сазонов⁵, А.В. Семенов^{2,4}, М.З. Шварц^{1,2}, Е.И. Теруков^{1,2}

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

²ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе», Санкт-Петербург

³Санкт-Петербургский академический университет – научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, Санкт-Петербург

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

⁵Университет Уотерлу, Уотерлу, Канада.

эл. почта: gani.ablay@gmail.com

Изготовление солнечных модулей на полимерных гибких подложках имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционной технологией производства модулей на жестких кремниевых или на стеклянных подложках. Подобные солнечные батареи могут быть закреплены на предметах, имеющих сложную, не гладкую поверхность, в том числе и на одежде [1, 2]. Кроме того, лёгкие гибкие солнечные модули на полимерных подложках очень привлекательны для аэрокосмических применений благодаря более высокому отношению вырабатываемой мощности к весу по сравнению с традиционными фотовольтаическими элементами на основе GaAs [3].

Цель работы: получение солнечных модулей на гибкой полимерной подложке и оценка их характеристик.

В данной работе представлено подробное описание структуры и формирования солнечных модулей на основе a-Si:H на гибкой полиэтиленнафталатовой (PEN) подложке толщиной 100 микрон [4]. Основными достоинствами PEN подложек являются:

- существенно меньшая стоимость производства по сравнению с производством стекла, используемого в качестве подложек для солнечных модулей;
- возможность использования технологии roll-to-roll, что позволяет производить сотни метров солнечных элементов в течение одного процесса;
- малый вес;
- меньшая подверженность механическим повреждениям;
- простота и дешевизна установки, транспортировки модулей.

Однако использование PEN подложек накладывает ограничение на температурный режим до 150°C [5], [6]. В этом случае производительность модуля будет ниже, поскольку оптимальный температурный режим для формирования тонкопленочных структур a-Si:H находится в диапазоне 220–300°C [7]. Несмотря на это, в работе [8] представлены солнечные однопереходные элементы на основе a-Si:H на текстурированной PEN подложке с начальной эффективностью 8,8%.

На рисунке 1 представлен изготовленный солнечный модуль на гибкой PEN подложке 10x10 см². Модуль состоит из четырёх параллельно соединённых секций, по 18 ячеек в каждой.

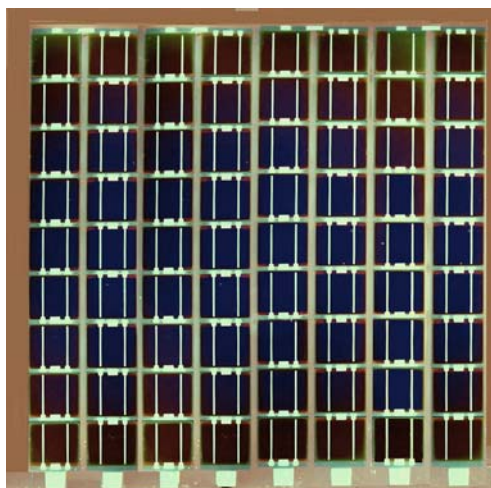


Рис. 1. (а) Солнечный модуль на PEN подложке.

Ячейки состоят из нижнего алюминиевого контактного слоя толщиной 150 нм, n-i-p структуры из a-Si:H (50 нм n-слой, 300 нм i-слой и 20 нм p-слой), и верхнего контактного слоя ZnO:Al толщиной около 90 нм. Для уменьшения сопротивления эмиттера на ZnO:Al симметрично нанесены два алюминиевых полосковых контакта шириной 0,3 мм. Фотоактивная площадь ячейки 0,8 см². КПД одной ячейки составил 3,8%.

Все слои фотопреобразующего каскада осаждаются методом PECVD с применением масочной технологии.

Заключение

Были изготовлены тонкопленочные солнечные модули из a-Si:H площадью 10x10 см² на PEN подложках толщиной 100 микрон. Представлены вольт-амперные характеристики изготовленных модулей при стандартном освещении AM1.5G от имитатора солнечного излучения. Методами ИК-термометрии были выявлены токи утечки и дефекты полученных структур, которые значительно повлияли на производительность модулей.

Необходимо дальнейшее улучшение параметров модулей, которое можно достичь уменьшением токов утечки и повышением эффективности токосъема.

Литература

- [1] Y. Ichikawa, T. Yoshida, T. Hama, H. Sakai, and K. Harashima. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **66**, 107 (2001)
- [2] M.B. Schubert and R. Merz. *Philosophical Magazine*, **89**, 2623 (2009).
- [3] K. Beernink, S. Guha, et al. *NASA/CP – 214494*, 54 (2007)
- [4] Y. Vygranenko, A. Khosropour, R. Yang, A. Sazonov, A. Kosarev, A. Abramov, E. Terukov. *Can. Journal of Phys.*, doi 10.1139/cjp-2013-0566
- [5] T. Söderström, F.-J. Haug, V. Terrazzoni-Daudrix, and C. Ballif. *J. Appl. Phys.*, **103**, 114509 (2008)
- [6] J.K. Rath, M. Brinza, Y. Liu, A. Borreman, and R.E.I. Schropp. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **94**, 1534 (2010)
- [7] J. Poortmans and V. Arkhipov. *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, 2006. Ch. 5
- [8] F.-J. Haug, T. Söderström, M. Python, V. Terrazzoni-Daudrix, X. Niquille and C. Ballif. Development of micromorph tandem solar cells on flexible low-cost plastic substrates, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **93**, 884 (2009)

КАК ДОЛГО МОЖЕТ ЖИТЬ СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

В. Ю. Москвичев, Э. Н. Воронков

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва
тел: (845) 362-7596, факс: (845) 362-7547, эл. почта: skill1402@yandex.ru
voronkoven@mail.ru

При строительстве солнечных электростанций (СЭС) на первый план, выходят такие параметры солнечных элементов (СЭ) как их высокая надежность и большая длительность жизненного цикла [1], которая в идеале должна быть бесконечной. Самый надежный, но и дорогостоящий способ изучения деградации СЭ и оценки вероятности их отказов — натурные испытания. Форсированные испытания, не всегда надежны и тоже требуют значительных затрат. Реальную помощь разработчикам СЭ и проектировщикам СЭС оказали бы расчетные методы, позволяющие априорно оценивать предельные возможности генерирующих элементов. Разработка этих методов, к сожалению, находится на начальной стадии.

Цель данной работы заключалась в поиске возможных подходов к созданию расчетных методов, позволяющих получить оценку предельного времени функционирования СЭ. В качестве объекта был выбран СЭ на основе идеализированного монокристаллического материала, не имеющего примесей и имеющего только собственные дефекты.

Расчеты выполнены для гипотетической структуры СЭ, из материала с параметрами близкими к параметрам Si. При использовании термодинамических соотношений рассматривалась замкнутая система с имитатором солнечного излучения, подобно тому, как это сделано в [2]. Допускалось, что рекомбинационные центры, обладают энергетическими уровнями, расположенными вблизи середины запрещенной зоны. Они возникают при освещении СЭ в результате взаимодействия вакансий и атомов внедрения. Центры могут находиться как в нейтральном, так и заряженном состоянии. Они могут быть как акцепторного, так и донорного типа. Такими центрами, по мнению авторов, могут быть ассоциаты взаимодействующих собственных дефектов. Появление рекомбинационных центров приводит к снижению эффективности СЭ, за счет постепенного возрастания энтропии в процессе преобразования солнечного излучения в электрическую энергию.

Численный эксперимент проводился на СЭ, в котором коэффициент собирания носителей был равен единице. Варьировалась энергия образования центров. Допускалось, что распределение вероятности отказов при рассчитанном времени жизненного цикла происходит в соответствии с распределением Вейбулла, хорошо описывающим реальные СЭ [1]. Было показано, что в данной модели удовлетворительные результаты удается получить только в узком диапазоне энергий, которые меньше энергий образования вакансий в Si [3].

Литература

- [1] Воронков Э. Н., Грозных В. А., Зезин Д. А. Прогнозирование надежности солнечных электростанций на стадии их проектирования *Промышленная энергетика*. 2014 № 2, с.202–205
- [2] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, **32**:510–519, 1961
- [3] V. V. Voronkov, R. Falsterb, Intrinsic Point Defects and Impurities in Silicon Crystal Growth. *Journal of the electrochemical society*. V. **149**, № 3, p. G167–G174, 2002

***IN SITU* PHOTOLUMINESCENCE STUDIES OF *c*-Si SURFACE PASSIVATION IN A PECVD ENVIRONMENT**

S.N. Abolmasov^{1,2}, P. Roca i Cabarrocas¹

¹CNRS, Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France

²R&D Center of Thin Film Technologies in Energetics, Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

tel: (812) 240-4468, e-mail: s.abolmasov@hevelsolar.com

Abstract

An *in situ* photoluminescence (PL) system for studying the influence of process parameters on surface passivation of crystalline Si wafers during the PECVD growth of *a*-Si:H and its alloys is described. By monitoring the intensity of silicon interband PL, information on surface passivation can be correlated directly with processing conditions. This work demonstrates that *in situ* PL studies are a promising approach for obtaining fundamental information on surface passivation processes that have technological importance for the development of silicon heterojunction solar cells.

1. Introduction

Surface passivation of crystalline silicon (*c*-Si) wafers is becoming increasingly important as the wafers become thinner and is of uttermost importance in silicon heterojunction solar cell technology. Excellent surface passivation can be achieved by the deposition of thin hydrogenated amorphous silicon (*a*-Si:H) layers onto both faces of *c*-Si wafers, as first demonstrated by Sanyo [1]. Recently Panasonic Corporation announced their HIT (heterojunction with intrinsic thin layer) cells [2] with an efficiency of 24.7% which is the record value among commercial solar cells. Since photoluminescence (PL) often originates near the surface of a material, PL analysis is an important tool in the characterization of surfaces and interfaces [3]. Because a strong PL response is widely regarded as an indicator of a high-quality surface, and PL measurements are nondestructive and environment-insensitive, PL intensity measurements are an important *in situ* evaluation tool. For example, *in situ* PL has widely been used to monitor passivation of *c*-Si surfaces in various aqueous solutions [4, 5]. Nevertheless, there is a lack of using *in situ* PL for the characterization of *a*-Si:H/*c*-Si interfaces.

2. Experimental details

Thin *a*-Si:H films have been deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method either on one side or on both sides of low resistivity (1–5 Ω cm) n-type FZ *c*-Si (100) wafers. Before *a*-Si:H deposition, the wafers were cleaned and subsequently immersed into a 5% HF solution for 30 seconds in order to remove the native oxide and produce a hydrogen-terminated surface. After *a*-Si:H deposition, the *c*-Si wafer has been placed on heated grounded electrode of a radio-frequency (13.56 MHz) plasma reactor equipped with *in situ* PL system. The front side of *c*-Si wafer could therefore be exposed to plasma, as shown schematically in fig. 1. A compact single longitudinal mode solid state laser with 532 nm centre wavelength was used as an excitation source. The laser was operating in continuous wave at a maximum optical power output of 100 mW. The size of a circularly illuminated spot was 1 mm in diameter resulting in the illumination intensity of about 10 W/cm². The emitted light is directed into an optical fiber and then into a Horiba Jobin-Yvon spectrometer (model iHR320) with a 900 gr/mm grating. A liquid nitrogen cooled InGaAs photodiode array with a build-in low noise preamplifier served as detector.

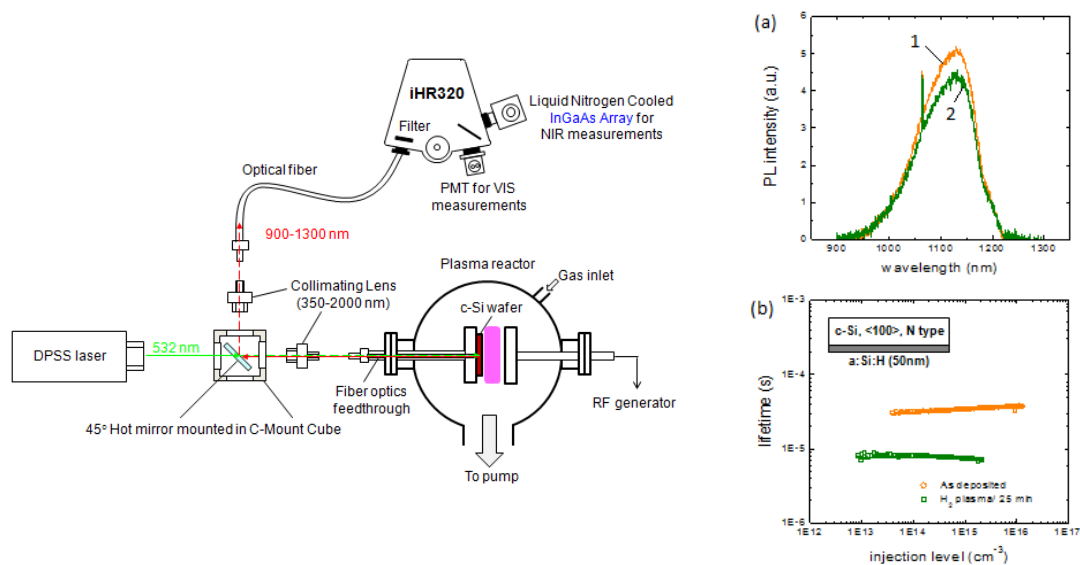


Fig. 1 (Left) Schematic drawing of *in situ* PL system, (a) PL spectra and (b) lifetime curves of a *c*-Si wafer with one side passivated by *a*-Si:H and the top surface treated with H₂ plasma: curve (1) before and (2) after 25 min hydrogen plasma exposure.

3. Results and discussion

It is well known that plasma exposure (in particular, ion bombardment) can affect surface passivation. Therefore, the experiments were conducted on 280- μm -thick *c*-Si wafers with only one side passivated by *a*-Si:H, whereas the other side could directly be exposed to hydrogen plasma at 150 °C. Figure 1(b) shows that the effective lifetime (measured by Sinton WCT-100 tester) of these wafers in their initial state (before the plasma treatment) is very low ($= 34 \mu\text{s}$). This was expected due to the fact that only one side of the wafer is passivated. Nevertheless, the effective lifetime substantially decreases (down to $7.5 \mu\text{s}$) during the plasma treatment. On the other hand, one can see a substantial decrease in the intensity of the PL signal $\sim 10\%$ (Fig. 1(a)) due to direct contact of hydrogen plasma with the *c*-Si surface. We believe that the sensitivity of *in situ* PL can be increased further by decreasing the thickness of *c*-Si wafers and increasing the laser wavelength. It is obvious that hydrogen plasma can be replaced by any other plasma including PECVD processes.

4. Summary

We developed a PL system for studying surface passivation of *c*-Si wafers *in situ* during the PECVD growth of *a*-Si:H and its alloys. The method can be applied to further elucidate various surface passivation regimes that have technological importance for the development of silicon heterojunction solar cells. In this study we have used a CW laser to examine the quality of surface passivation, the use of a pulsed laser will allow its quantitative analysis.

References

- [1] M. Tanaka, et al. *Prog. Photovoltaics* **1** 85 (1993)
- [2] A. Yano, et al. *IEEE J. Photovoltaics* **4**, 96 (2014)
- [3] T.H. Gfroerer, in *the Encyclopedia of Analytical Chemistry*, ed. R.A. Meyers (Chichester: Wiley), pp. 9209-9231 (2000)
- [4] J. Rappich, V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich *J. Electrochem. Soc.* **144** 493 (1997)
- [5] B. Ren, et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 933 (1998)

ЭЛЕКТРОННОЕ ОБУЧЕНИЕ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОГРАММ ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ В ОБЛАСТИ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В.П. Афанасьев, Г.А. Коноплев, Е.И. Теруков, А.В. Тимофеев

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

Аннотация

Рассматривается опыт Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ) по применению электронного обучения при реализации программ повышения квалификации в области солнечной фотовольтаики. Анализируется организация обучения, обеспечение различных видов активности слушателей, методика подготовки учебно-методических материалов.

Солнечная фотовольтаика является наиболее быстроразвивающимся направлением альтернативной энергетики с темпами роста, достигающими 25% в год. В связи с запуском ООО «Хевел» в г. Новочебоксарске (Чувашская Республика) крупнейшего в Европе завода по производству тонкопленочных солнечных элементов возникла необходимость переподготовки и повышения квалификации кадров в данной области. При этом применение электронного обучения обеспечивает повышение квалификации непосредственно на рабочем месте без отрыва от производства. Были разработаны программы «**Тонкопленочная солнечная гетероструктурная фотовольтаика**» (в рамках президентской программы повышения квалификации инженерных кадров) и «**Технология и диагностика тонкопленочных солнечных модулей на основе кремния**» (в рамках пилотного проекта РОСНАНО) [1], которые предполагают следующие виды активностей слушателей:

- интерактивные дистанционные занятия;
- контрольные мероприятия;
- выполнение индивидуальных практических заданий;
- интерактивные виртуальные лабораторные работы с удаленным доступом к оборудованию;
- работа с электронными образовательными ресурсами;
- консультации.

Интерактивные дистанционные занятия могут проводиться с помощью средств видеоконференцсвязи, вебинаров или систем класса «coursecasting», поддерживающих онлайн-режим работы. Рекомендуется выполнить запись занятия и сделать ее доступной для повторного просмотра.

Если система видеоконференций или платформа вебинаров не предоставляют возможности записи занятия, то для этих целей можно использовать специализированное программное обеспечение для записи скринкастов, например Camtasia Studio.

Контрольные мероприятия в форме компьютерных тестов обеспечивают предварительное (определение исходного уровня подготовки слушателей), промежуточное (текущий контроль) и итоговое тестирование [2].

Компьютерные тесты могут быть реализованы как с помощью традиционных систем класса LMS (Learning Management System), так и с помощью специализированных систем, например, QuestionMark Perception или Respondus.

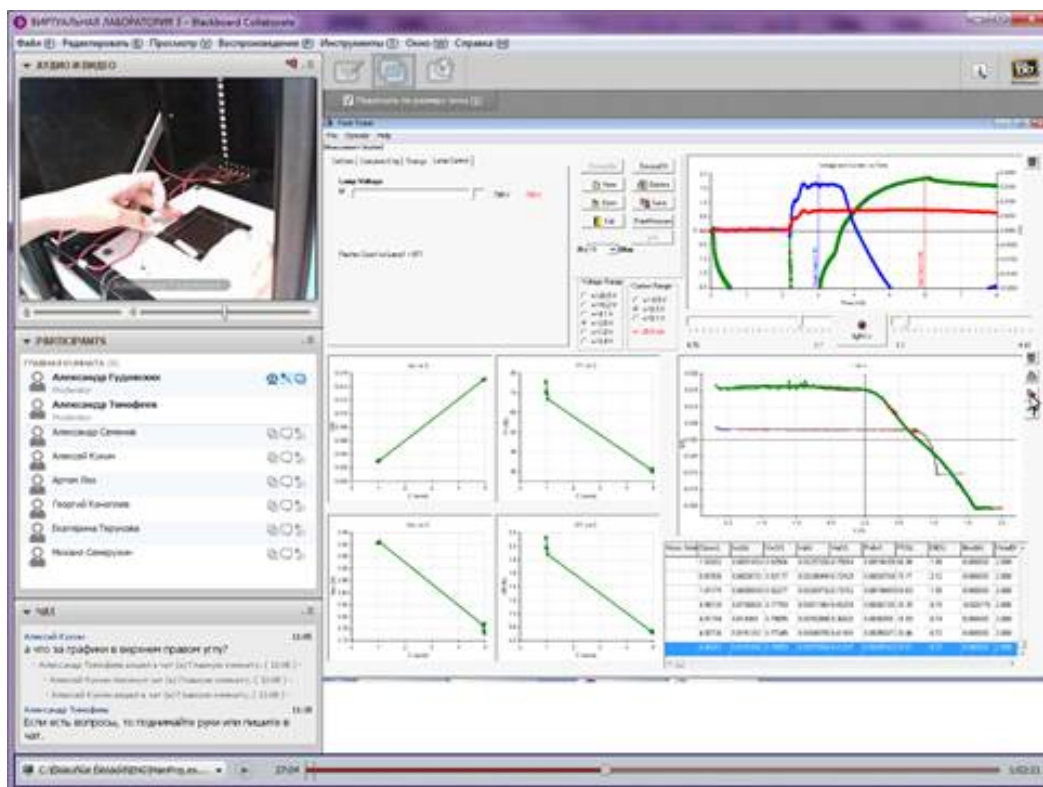


Рис. 1. Пример записи интерактивной виртуальной лабораторной работы на платформе BlackboardCollaborate.

Интерактивные виртуальные лабораторные работы предполагают взаимодействие слушателя с реальным оборудованием в удаленном режиме, которое может быть реализовано посредством специализированного веб-интерфейса, либо в среде вебинара с использованием инструмента удаленного управления рабочим столом. В качестве примера на рис.1 представлен интерфейс вебинара по лабораторной работе, посвященной исследованию вольт-амперных характеристик солнечных элементов.

Работа с электронными образовательными ресурсами предполагает самостоятельную работу слушателя с электронными учебно-методическими материалами в формате SCORM, которые не могут быть представлены в печатном виде без потери дидактических свойств.

Основные материалы электронного курса предлагается представлять слушателю в форматах слайд-лекций, электронных учебных пособий, электронных методических указаний.

Слайд-лекции — это презентации с закадровым голосом лектора. По каждой теме слайд-лекции слушателю может быть предложено ответить на 3–5 вопросов для самопроверки, дальнейшая траектория изучения слайд-лекции может быть поставлена в зависимость от правильности ответов. Рекомендуемые пакеты для разработки слайд-лекций – ArticulateStudio, CamtasiaStudio, AdobeCaptivate.

Электронные учебные пособия представляют собой электронные учебно-методические материалы разной степени интерактивности и разного уровня сложности (рис. 3), предназначенные для обеспечения теоретической подготовки слушателей и формирования у них ориентиров для самостоятельной работы с дополнительными источниками информации [3].

Таким образом, современные средства подготовки образовательного контента для систем электронного обучения в полной мере обеспечивают реализацию всех видов активности обучающихся, что дает возможность организовать качествен-

ное, эффективное и доступное техническое образование, в том числе в области переподготовки и повышения квалификации кадров.

Солнечный элемент в отсутствие освещения
Механизмы переноса

Диффузионный ток

Согласно со... Подсказка ...остоянии равновесия
Эти элементы можно закрыть правой кнопкой мыши.

Поскольку в состоянии теплового равновесия справедливы оба выражения, то произведение pn равно n_i^2

При подаче на переход напряжения по обеим его сторонам происходит изменение концентрации неосновных носителей и произведение pn уже не равно n_i^2

При наличии внешнего источника...
Смотрите рисунок

прямое смещение

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right) \equiv n_i \exp\left[\frac{e(\psi - \phi)}{kT}\right]$$

$$p = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right) \equiv n_i \exp\left[\frac{e(\phi - \psi)}{kT}\right]$$

обратное смещение

$$n \equiv n_i \exp\left[\frac{e(\psi - \phi_n)}{kT}\right];$$

$$p \equiv n_i \exp\left[\frac{e(\phi_p - \psi)}{kT}\right];$$

Зонная диаграмма p-n-перехода

Э, эВ

E_C
 E_F
 E_V

$-e\phi_n$
 $-e\phi_p$

x_p 0 x_n x

Э, эВ

E_C
 E_F
 E_V

x_p 0 x_n x

позиция: 5/17

Оглавление Помощь Литература Словарь Выход Диффузионный ток Повтор Назад Далее

Рис. 2. Мультимедийное электронное пособие повышенной интерактивности, разработанного с помощью пакета WebsoftCourseLab.

Литература

[1] Афанасьев В.П., Коноплев Г.А., Теруков Е. И., Тимофеев А. В. Разработка и апробация модуля ДПО «Технология и диагностика тонкопленочных солнечных модулей на основе кремния» в рамках модели смешанного обучения (e-learning) *Известия МАН ВШ*, №2 (60), 2012, С. 90–97

[2] Designing Web-Based Training: *How to Teach Anyone Anything Anywhere Anytime* By William Horton, 2000, New York: Wiley

[3] Осин А. В. *Открытые модульные мультимедиа системы*. – М.: Агентство «Издательский сервис», 2010

ПОСТРОСТОВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

В.П. Афанасьев¹, И.Н. Кашкул¹, Е.Е. Терукова^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", Санкт-Петербург, Россия

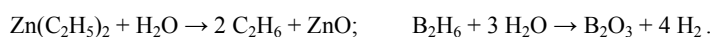
²ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе», Санкт-Петербург, Россия

Тонкие пленки оксида цинка (ZnO) широко используются в качестве прозрачных электрических электродов в тонкопленочных солнечных модулях (ТПСМ) и должны иметь высокую проводимость и прозрачность, малый коэффициент отражения и хорошую технологическую совместимость с условиями формирования активных полупроводниковых слоев. Оксид цинка является широкозонным полупроводником и используется в качестве прозрачного электрода на больших площадях в таких устройствах, как сенсорные дисплеи, гибкие дисплеи, матрицы органических светодиодов, электролюминесцентные излучатели, тонкопленочные солнечные модули и др. [1]. Обычно нанесение слоев ZnO производится методом газофазного осаждения при пониженном давлении (LPCVD). Осаждение производится с использованием металлорганического соединения источника цинка – диэтилцинк ($Zn(C_2H_5)_2$ – ДЭЦ).

Целью работы являлось исследование прозрачных проводящих пленок оксида цинка на стеклянных подложках, полученных методами химического осаждения металлорганических соединений (LPCVD) и реактивного магнетронного распыления, модифицированных в результате термического или лазерного отжига.

Метод химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (англ. LPCVD — low pressure chemical vapor deposition) был реализован на установке ТСО 1-1200, которая используется для нанесения прозрачных электродов оксида цинка на стеклянные подложки для создания тонкопленочных солнечных модулей. В процессе осаждения в качестве прекурсоров используются пары диэтилцинка ($(C_2H_5)_2Zn$) и деионизованной воды (H_2O). С целью получения слоев с высокой проводимостью в качестве легирующего элемента в установке используют диборан. Кроме того, в процессе осаждения используется водород (H_2) для поддержания равномерности распределения температуры и азот (N_2) для поддержания постоянного давления.

Внутри рабочих модулей установки ТСО 1-1200 реакции идут согласно следующим уравнениям:



Реакция происходит при температуре около 180°C и давлении около 0,5 мбар. В случае применения метода химического осаждения из металлорганических прекурсоров формируется развитая и контролируемая в процессе роста структура, которая способствует рассеянию света во входном окне солнечного элемента. Это является важным фактором в технологии микроморфных солнечных модулей, так как от степени рассеяния света фронтальным электродом сильно зависит эффективность ТПСМ. Проведенные исследования позволяют разработать рекомендации по оптимизации технологического процесса для получения слоев ZnO с характеристиками, максимально удовлетворяющими требованиям для использования в солнечных модулях. Поэтому пленки ZnO являются более перспективными для применения в солнечных элементах, так как обеспечивают повышение эффективности преобразования света за счет светорассеяния и увеличения длины опти-

ческого пути. Термический отжиг может выступать как один из эффективных способов изменения характеристик прозрачного проводящего покрытия, приводящих к улучшению параметров пленок оксида цинка, что, в конечном счете, ведет к увеличению эффективности солнечного элемента.

Влияние термообработки можно объяснить наличием большего числа дефектов в пленках, осажденных при низких температурах. Эти дефекты связаны с наличием атомов водорода и углерода. Предположительно, при отжиге часть дефектов устраняется за счет эффузии водорода. Снижение дефектов ведет к увеличению подвижности носителей и снижению сопротивления. Кроме того, рассмотрено влияние влажности на свойства полученных пленок оксида цинка.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-12-00327).

Литература

[1] Семикина, Т.В. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники *Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии»*, 2010. 9 с.

[2] Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., S. Doğan, Avrutin V., Cho S.-J., and Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices *Journal of Applied Physics*, 041301, 2005. 103 p.

Секция G
Сопутствующие материалы

ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК β -FeSi₂/Si(100), ПОЛУЧЕННЫХ СООСАЖДЕНИЕМ В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ ПОТОКОВ Fe и Si

И.А. Тарасов¹, И.А. Яковлев¹, М.С. Молокеев¹, А.С. Александровский¹,
А.С. Крылов¹, С.Н. Варнаков¹, С.Г. Овчинников¹

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия
тел: +7(391) 249-45-56, эл. почта: tia@iph.krasn.ru

Дисилицид железа β -FeSi₂ является полупроводником, совместимым с кремниевой технологией и имеющим высокий коэффициент поглощения ($> 10^5 \text{ см}^{-1}$ при 1,0 эВ), что делает его потенциальным кандидатом в качестве нового фотоэлектрического материала с теоретической эффективностью преобразования энергии 16–23% [1]. Также железо и кремний являются широко распространёнными в земной коре элементами. Оптические и электрические свойства данной фазы в тонкоплёночном состоянии оказываются сильно зависимыми от технологии изготовления. Так, возникающие при росте напряжения на гетероэпитаксиальных интерфейсах могут приводить к значительным изменениям оптических свойств. Деформацию кристаллической структуры может вызывать также нестехиометрический состав дисилицида β -FeSi₂. Таким образом, в данной работе исследуются вопросы влияния соотношений потоков Fe и Si при осаждении на поверхность подложки Si(100) на структурные и оптические свойства тонких плёнок β -FeSi₂.

В качестве подложек при получении тонких плёнок полупроводникового силицида β -FeSi₂ использовались пластины Si(100), легированные бором. Подложки подвергались предварительной термической обработке. Затем проводилась процедура по получению реконструкции поверхности Si(100)2x1. Далее выполнялось осаждение кремния и железа на подложку (T = 450 °C) в соотношении скорости соосаждения кремния к железу 3.4 (образец № 1) и 0.57 (образец № 2), что идентично стехиометрическим соотношениям полупроводникового дисилицида железа β -FeSi₂ и ферромагнитного силицида железа Fe₃Si соответственно. Во время синтеза плёнок проводились эллипсометрические измерения с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-751М. Начальное и конечное состояние поверхности полученных наноструктур дополнительно регистрировалось методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ).

Для идентификации сформировавшихся фаз были проведены исследования методом рентгеноструктурного анализа. Параметры уточнения кристаллический ячейки структур β -FeSi₂/Si(100) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные экспериментальные данные и параметры уточнения рентгеноструктурного анализа для плёнок β -FeSi₂ на подложке Si(100)

Модель	Образец № 1	Образец № 2
Пространственная группа	<i>Cmca</i>	<i>Cmca</i>
<i>a</i> , Å	9.71(1)	9.658(5)
<i>b</i> , Å	7.901(7)	7.828(3)
<i>c</i> , Å	8.03(1)	7.076(9)
<i>V</i> , Å ³	616(1)	534.9(8)

На рис. 1а и 1б представлены картины ДОБЭ, соответствующие конечному состоянию поверхности для образцов №1 и №2 соответственно. На дифракционной картине для образца № 1 (рис. 1а) присутствует множество рефлексов от дифрак-

ции на прохождение от трехмерных монокристаллических островков. Данную картину ДОБЭ можно интерпретировать как картину от поверхности состоящей из монокристаллических островков $\beta\text{-FeSi}_2$ с несколькими ориентациями относительно направления $[-110]_{\text{Si}}$.

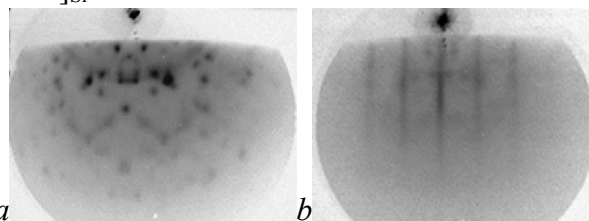


Рис. 1. Картины ДОБЭ от поверхности плёнок $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(001)$, полученных при $T = 450^\circ\text{C}$ и соотношениях скоростей потоков кремния к железу: (а) — 3,4; (б) — 0,57.

Наблюдаемая дифрактограмма для образца № 2 (рис. 1b) абсолютно отличается от картины ДОБЭ для образца №1 и характерна для дифракции на прохождение от трехмерных монокристаллических островков, высота которых значительно меньше ширины. Таким образом, при совместном напылении кремния и железа в соотношении скорости кремния к железу 3,4 и 0,57 в обоих случаях формируются пленки $\beta\text{-FeSi}_2$ с различной степенью кристаллического упорядочения.

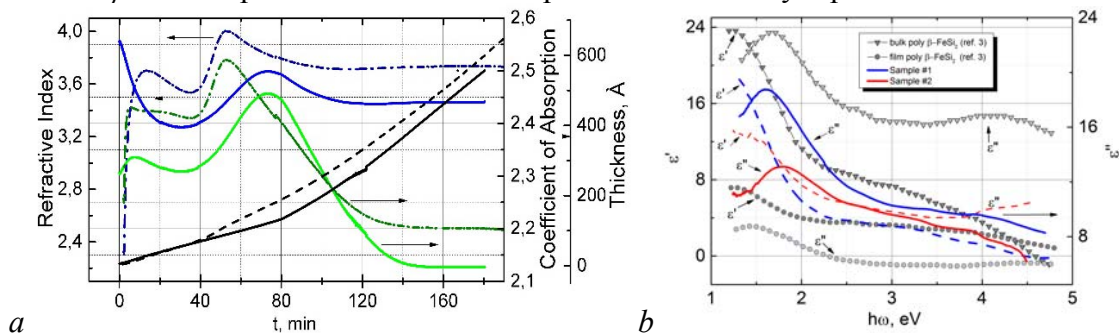


Рис. 2 (а) — зависимость показателей преломления (синий), поглощения (зелёный) и толщины (чёрный) плёнок $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$ от времени осаждения материалов для образца №1 (сплошные линии) и образца № 2 (штрих пунктир) (б) — энергетическая зависимость действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости полученных плёнок $\beta\text{-FeSi}_2$ и поликристаллических структур $\beta\text{-FeSi}_2$, представленных в работе [3].

Профили изменения показателей преломления n и показателя поглощения k [2] в течение роста поликристаллических структур $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$, показаны на рис. 2а. Профили имеют сложный вид, что показывает неоднородность полученных плёнок по толщине. Подробное рассмотрение эволюции изменения дифракционных картин для указанных структур показало соответствие определённых этапов в изменении структурных свойств и морфологии плёнок с имеющимися особенностями в профилях n и k .

Полученные спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения для структур $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}(100)$ имеют качественное согласие с известными литературе данными [3] (рис. 2б).

Литература

- [1] Z. Yang, K.P. Homewood, M.S. Finney et al. *J. Appl. Phys.* **78** 1958 (1995)
- [2] И.А. Тарасов, Н.Н. Косырев, С.Н. Варнаков и др. *ЖТФ* **82** 44 (2012)
- [3] C. A. Dimitriadis, J. H. Werner, S. Logothetidis et al. *J. Appl. Phys.* **68** 1726 (1990)

СПЕКТРЫ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ ОРТОПЛОМБАТА СВИНЦА Pb_3O_4 ПРИ СТРУКТУРНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

В.Т. Аванесян, К.А. Чурсина

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

тел: (812) 312-44-92, факс: (812) 312-11-95, эл. почта: avanesyan@mail.ru

Оксидные полупроводниковые структуры на протяжении нескольких десятилетий являются предметом исследования в ведущих исследовательских лабораториях и привлекают внимание в качестве базового материала для создания приборов полупроводниковой оптоэлектроники. Среди компонентов окисносвинцового ряда можно выделить свинцовый сурик или ортоплюмбат свинца Pb_3O_4 , который относится к широкозонным фотопроводникам, является высокоомным и характеризуется широким спектром локальных состояний. Указанный материал отличается стабильностью фазового состава в тонких слоях и соответствии спектральной области фотоэлектрической чувствительности видимому диапазону, что обеспечивает значительный потенциал практического применения в качестве базового материала твердотельной оптоэлектроники, элементов фотонных технологий и радиоэлектроники, являющегося модельным соединением для изучения структурных переходов, процессов дефектообразования и сегнетоэлектрических явлений [1].

Свинцовый сурик содержит в своем составе до 94,5% основного вещества и, в отличие от глета, кристаллизуется только в тетрагональной сингонии. Ранее было установлено, что при температуре $T > 863$ К происходит структурный переход из тетрагональной Pb_3O_4 в орторомбическую фазу PbO . Целью настоящей работы является анализ спектров диффузного отражения (ДО) поликристаллических слоев ортоплюмбата свинца до и после высокотемпературного фазового перехода, а также исследование возможности определения ширины запрещенной зоны металлооксидного полупроводника при использовании оптических спектров ДО.

Экспериментальные исследования проводились на поликристаллических слоях Pb_3O_4 со связующим веществом – кремнийорганическим лаком. Измерение спектров ДО осуществлялось на спектрофотометре СФ-56 с использованием приставки ПДО-6 и соответствующего программного обеспечения. Метод спектроскопии ДО основывается на анализе параметров отраженного излучения, содержащего определенную информацию о свойствах исследуемого вещества.

По изменениям распределения интенсивности отраженного света на шкале длин волн можно проанализировать физико-химические реакции окисления и разложения, оценить оптическую ширину запрещенной зоны E_g и характер оптических переходов. Определение параметра E_g возможно по краю собственного поглощения света полупроводником и основано на возбуждении валентного электрона в зону проводимости за счет поглощаемой энергии фотона. При этом широко используется метод Тауца [2]. Соответствующее выражение имеет вид:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, ν — частота колебаний, α — коэффициент поглощения, A — коэффициент пропорциональности. Величина показателя n определяется типом оптических переходов в образце. В частности, для прямых разрешенных переходов в исследуемом материале $n = 1/2$.

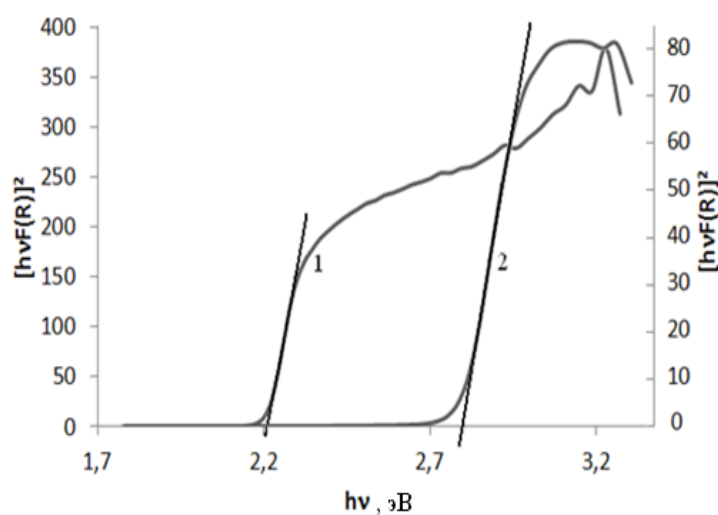


Рис. 1. Спектральные зависимости ДО с использованием функции Кубелки-Мунка для слоев Pb_3O_4 (1) и PbO (2).

Полученный для образца поликристаллического слоя Pb_3O_4 спектр ДО можно преобразовать в спектральную зависимость функции Кубелки-Мунка $F(R_\infty)$ [3] (R_∞ — абсолютный коэффициент отражения исследуемого слоя), пропорциональной коэффициенту поглощения. Для реального эксперимента выражение (1) трансформируется следующим образом:

$$[hvF(R_\infty)]^2 = A(hv - E_g). \quad (2)$$

Пересечение касательной к участку кривой в точке перегиба зависимости $[hvF(R_\infty)]^2(hv)$ (рис. 1) с осью hv , позволяет найти требуемую ширину запрещенной зоны. Согласно полученным экспериментальным данным, значения параметра E_g составили примерно 2,2 (Pb_3O_4) и 2,8 (PbO) эВ, что находится в соответствии с литературными данными [1]. Можно предположить, что изменение ширины запрещенной зоны связано с искажением структурных элементов кристаллической решетки и возрастанием концентрации дефектов междоузельного типа.

Анализ спектральных зависимостей фотоотражения слоев Pb_3O_4 [4] выявляет широкий спектр локальных состояний и обширную зону соответствующих переходов по зонной диаграмме. Отклик дифференциального фотоотражения устанавливает, в частности, оптические переходы при 1,88 и 2,23 эВ с удлинненным хвостом состояний в области запрещенной зоны. Технологическая предыстория образцов также оказывает сильное влияние на спектральный отклик, связанный с вероятной ролью в модификации поверхностных состояний зерен карбонатных и гидроксильных групп, присущих поверхностной структуре окисно-свинцовых слоев.

Размер частиц является основным критерием при выполнении измерений спектров диффузного отражения. Достаточно малый размер зерен микрокристаллических слоев позволяет минимизировать эффекты зеркального отражения и локального рассеяния, которые оказывают негативное влияние на точность экспериментальных результатов.

Литература

- [1] В.Т. Аванесян, Е.П. Баранова *ФТТ* **49** 1760 (2007)
- [2] J. Tauc, *Optical Properties of Solids* (Amsterdam.: North-Holland) p. 277 (1972)
- [3] A. E. Morales, E. S. Mora, U. Pal *Revista Mexicana de Física S* **53** 18 (2007)
- [4] V.T. Avanesyan, A. Badakhshan. *Proc. of 10th Int. Symp. On Electrets (ISE 10)* (Delphi, Greece) 205 (1999)

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ CaGa_2S_4 : Pr и CaGa_2S_4 : Pr, Ce

Г.П. Яблонский³, С.А. Абушов¹, Б.Г. Тагиев^{1,2}, О.Б. Тагиев^{1,4}

¹Институт Физики АН Азербайджана, Г.Джавида, 33, Баку, Азербайджан

²Национальная Академия Авиации, Бина, 25 -й км, AZ- 1045 Баку, Азерб.

³ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072, Минск, просп. Независимости, 68

⁴ Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Баку

E-mail : sabushov@physics.ab.az

В данной работе представлены результаты исследования фотолюминесценции (ФЛ) CaGa_2S_4 : Pr и CaGa_2S_4 : Pr, Ce в диапазоне температур 77–300 К при возбуждении как в фундаментальной области поглощения матрицы, так и в области поглощения активатора.

Поликристаллы CaGa_2S_4 : Pr и CaGa_2S_4 : Pr, Ce были получены методом твердофазного синтеза из бинарных компонентов CaS и Ga_2S_3 в графитизированных и откачанных до 10^{-4} мм рт. ст. вакуума кварцевых ампулах в однотемпературной печи. Активация проводилась путем введения в шихту фторидов CeF_3 и PrF_3 .

Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ поликристаллического CaGa_2S_4 , активированного празеодимом в областях активаторного поглощения и фундаментального поглощения матрицы. Спектры фотолюминесценции состоит из линейчатых полос, охватывающих широкий интервал длин волн (485–750 нм). Спектр возбуждения ФЛ состоит из двух непрекрывающихся областей: широкополосной — за счет фундаментального поглощения матрицы, охватывающей спектральную область 200–400 нм; узкополосной - за счет поглощения активатора, охватывающей спектральную область 400 — 500 нм. В зависимости от возбуждения излучениями в различных диапазонах длин волн спектры ФЛ различны, что обусловлено замещением ионов Pr^{3+} двухвалентных катионов (Ca^{2+}), занимающие различные кристаллографические положения в решетке матрицы. На основе спектров ФЛ и возбуждения ФЛ построена схема электронных переходов Pr^{3+} в поликристаллическом тиагаллате кальция.

Спектр ФЛ тиагаллата кальция, солегированного редкоземельными ионами Pr^{3+} и Ce^{3+} содержит, кроме узких полос, обусловленных внутрицентровыми переходами трехвалентного празеодима, двух перекрывающихся широких полос излучения трехвалентного церия. Применение времязрешенной фотолюминесцентной спектроскопии позволяет отделить спектров ФЛ ионов активаторов. Результаты исследования показывают, что солегирование CaGa_2S_4 Ce^{3+} и Pr^{3+} заметно сокращает время жизни возбужденного состояния Ce^{3+} в этом кристалле. Одновременно увеличивается интенсивность отдельных полос излучения Pr^{3+} , что позволяет судить о переносе энергии возбуждения от иона трехвалентного церия к трехвалентному празеодиму.

Таким образом, интенсивная многоцветная фотолюминесценция поликристаллов тиагаллата кальция, активированного празеодимом и парой празеодим–церий показывает, что эти поликристаллы являются люминофорами для использования в устройствах отображения информации и источниках энергосберегающего освещения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики —

Грант N – EIF –BGM-2-BRFTF-1 2012/2013 - 07/02/1

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЁНОК СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА И ТИТАНА

Н.Н. Афонин, В.А. Логачёва, А.М.С. Ховив

Воронежский государственный университет

тел: (473) 2208-445, факс: (473) 2208-445, эл. почта: kcmf@vsu.ru

Широкозонные металл-оксидные полупроводники, такие как TiO_2 (рутил, анатаз) в которых небольшая часть катионов замещена ионами переходных металлов ($Ti_{1-x}M_xO_2$, где М — переходной металл), могут проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре, сохраняя при этом в той или иной степени свойства незамещенного полупроводника. Интерес к пленкам смешанных оксидов металлов обусловлен их специфическими физическими свойствами (магнитными, электрическими, оптическими и др.), отличными от объемных образцов, что позволяет их применять в устройствах спинтроники для управления намагниченностью с помощью электрического поля. Задача стоит в получении пленок полупроводниковых оксидов, однородно легированных магнитными примесями.

Цель работы – синтез наноструктурированных плёнок сложных оксидов в системе кобальт – оксид титана с полупроводниковыми свойствами.

В настоящей работе синтез пленок сложных оксидов осуществлялся путем магнетронного распыления кобальта на плёнку оксида титана с последующим отжигом в вакууме и при атмосферном давлении в потоке кислорода при $T=1073$ К в течение 30 минут. Оксид титана получали термоокислением металлического титана, нанесенного магнетронным способом на кремниевую пластину с подслоем платины толщиной 100 нм, в потоке кислорода при $T=973$ К в течение 30 минут.

На рисунке 1 представлены полученные методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) распределения компонентов по глубине системы $Co-TiO_2/Pt/Si$ после вакуумного отжига. Как видно, сформированная плёнка толщиной 600 нм представляет собой сложный оксид с однородным распределением по глубине Co , Ti и кислорода.

Методом рентгено-фазового анализа установлено, что в этих условиях формируется плёнка сложного оксида титана и кобальта, состава Co_3Ti_3O кубической структуры, $CoTiO_3$ орторомбической структуры, в которой присутствует интерметаллическая фаза $CoTi$. Система имеет протяжённую переходную по концентрации область на межфазной границе плёнка-подложка, обусловленную глубокой диффузией Co и Ti в кремний.

В процессе распыления кобальт глубоко диффундируя в плёнку оксида титана и захватываясь на межзеренных границах, вступает в химическое взаимодействие с TiO_2 . В результате атомы кобальта замещают титан в оксиде с образованием атомов свободного титана, которые диффундируют как в плёнку кобальта с образованием интерметаллида, так и в подложку кремния. Концентрация центров захвата постоянна по глубине, что обусловлено поликристаллической, мелкозернистой структурой оксида титана, что служит причиной однородного распределения компонентов по глубине плёнки.

Морфология поверхности плёнок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Формируемая плёнка (рис. 2) имеет гладкую поверхность со средним значением шероховатости 22.628 нм с характерным размером зерна 40–75 нм.

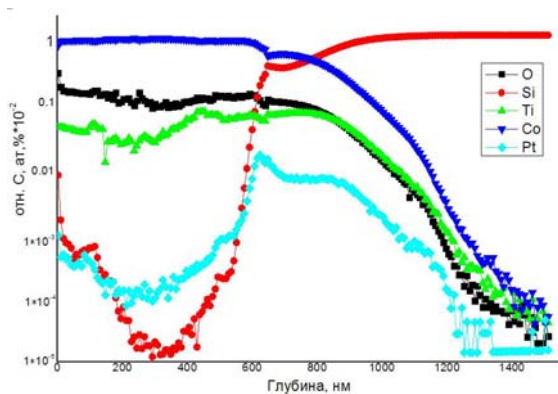


Рис. 1. Распределения компонентов по глубине системы Co-TiO₂/Pt/Si после вакуумного отжига при температуре 800 °С (метод ВИМС)

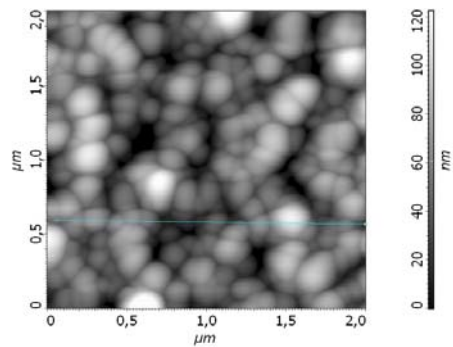


Рис. 2. АСМ-изображение сечение рельефа поверхности 2×2 мкм² пленочной системы Co-TiO₂/Pt/Si после отжига в вакууме

Измерения электросопротивления плёнок в зависимости от температуры проводили на постоянном токе в вакууме при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 7 \cdot 10^{-3}$ Па. С ростом температуры отжига наблюдали полупроводниковый характер изменения электросопротивления в цикле нагрев – охлаждение в диапазоне температур 25–450 °С, рис. 3 а.

Термоокисление в потоке кислорода не влияет на однородность распределения компонентов по глубине плёнки и приводит наряду с уже сформированными оксидами к образованию ульвёшпинели Co₂TiO₄ кубической структуры. Отсутствие в плёнке интерметаллических фаз обуславливает рост сопротивления до $3.3 \cdot 10^6$ Ом, рис. 3 б.

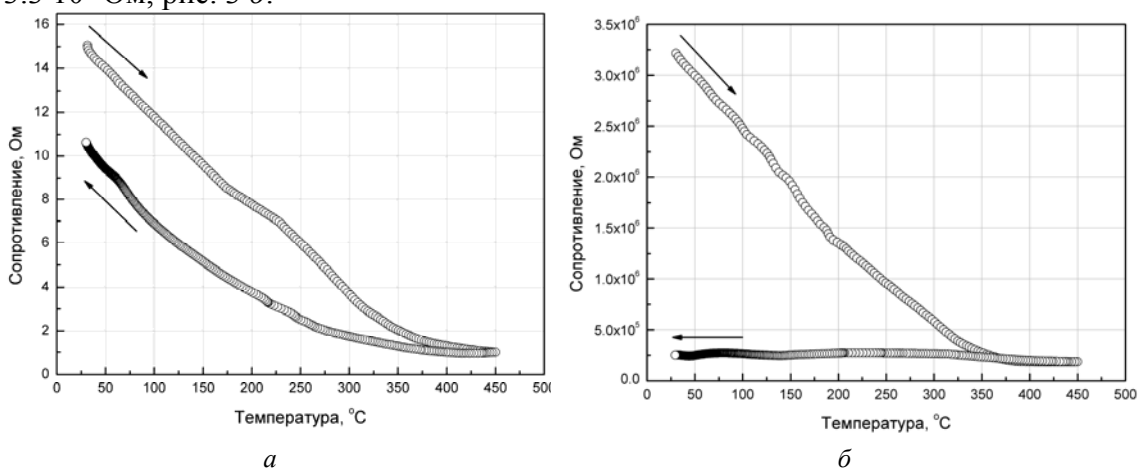


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления пленочной системы Co-TiO₂/Pt/Si после вакуумного отжига (а) и после термоокисления при температуре 800°С (б) в течение 30 мин

В синтезированной плёнке сложного оксида проводимость обусловлена заряженными кислородными вакансиями. Их концентрация прямо пропорциональна температуре восстановительного вакуумного отжига, поэтому увеличение температуры приводит к уменьшению электрического сопротивления плёнки. При охлаждении образца сопротивление плёнки остается постоянным $2.5 \cdot 10^5$ Ом, что свидетельствует о стабильности сформированной пленочной системы.

После высокотемпературного отжига и термоокисления системы Co-TiO₂ в потоке кислорода полупроводниковый характер проводимости плёнок сложных оксидов связывается с концентрацией кислородных вакансий в нестехиометрических сложных оксидах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ZN ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Е.С. Бочкарева¹, Л.В. Григорьев¹, В.Г. Нефедов², О.В. Шакин²

¹НИУ ИТМО, Санкт-Петербург

²ГУАП, Санкт-Петербург

тел: (812) 337-68-81, факс: (812) 337-68-81, эл. почта: grigoryev@oi.ifmo.ru

Плёнки оксида цинка (ZnO) относятся к широкозонным и прямозонным полупроводникам, что обуславливает множество интересных свойств этого материала, находящихся широкое применение в фотонике, акустооптике и интегральной оптике. В частности тонкие плёнки ZnO находят широкое применение в качестве активного материала для светодиодов и фотоприёмников, работающих в ультрафиолетовом диапазоне. ZnO обладающий пьезоэлектрическими свойствами и малыми оптическими потерями находит своё применение в качестве активной среды тонкоплёночных акустооптических устройств на поверхностных акустических волнах (ПАВ)[1,2]. В настоящее время используются различные методики выращивания тонких плёнок ZnO: химическое осаждение из паровой фазы (CVD-процесс), импульсное лазерное осаждение, золь-гель метод, дискретное термическое напыление. В сравнении с ними, метод ионно-плазменного распыления позволяет создавать плёнки ZnO с сохранением, как исходного элементного состава и с наименьшими структурными изменениями плёнки, так и осуществлять легирование в процессе роста пленки.

Целью настоящей работы являлось исследование структурных, оптических и электрофизических свойств тонких плёнок ZnO, полученных методом реактивного магнетронного распыления.

Формирование алюминиевых электродов и тонкой пленки оксида цинка осуществлялось ионно-плазменным методом на установке магнетронного распыления на постоянном токе[3]. Синтез пленки оксида цинка происходил в газовой атмосфере, состоящей из 20% кислорода и 80% аргона. Давление газовой смеси в реакторе составляло 10^{-3} мм.рт.ст., температура подложки не превышала 523 К. В качестве подложки использовались полированные диски из стекла К-8 или БС-4. Толщина пленки оксида цинка по данным микроскопических исследований составляла 1 мкм.

Исследование структуры плёнки ZnO проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке Rigaku Ultima-4 X-ray. Результаты рентгеноструктурного анализа плёнки ZnO и электронно-микроскопических исследований показали, что были синтезированы поликристаллические пленки оксида цинка.

Исследование спектров пропускания и отражения проводились на спектрофотометре Cary 500 Scan.

Ширина оптической запрещенной зоны, определяемая из спектра пропускания синтезированного оксида цинка, составляет 3.2эВ, что коррелирует с величиной ширины запрещенной зоны поликристаллического оксида цинка.

Исследование процессов фотолюминесценции в тонких плёнках ZnO проводились на автоматизированной установке, состоящей из УФ лазера, модифицированного спектрометра Ocean Optics и ПЭВМ. Из анализа спектров пропускания и спектров отражения поликристаллического оксида цинка, синтезированного ионно-плазменным распылением металлической мишени получены значения энергии активации оптически активных дефектов (таб.1), присутствующих на поверхности и в объеме поликристаллической пленки.

Таблица 1. Значения энергии активации оптически оптически активных дефектов

Положение максимума фотолюминесценции	Энергия активации
530 нм	2,34 эВ
930 нм	1,33 эВ
980 нм	1,27 эВ

Исследование параметров ловушек, ответственных за безызлучательные процессы рекомбинации, накопления и переноса заряда проводилось методом переходных инжекционных токов. Установка состояла из модуля формирования импульса, форвакуумного криостата с образцедержателем и пикоамперметра Keithley связанного с компьютером. Временная зависимость переходных инжекционных токов описывалась уравнением Фредгольма первого рода, относящимся к классу некорректных задач по Адамару. Для восстановления значений энергии активации ловушек применяли метод регуляризации Тихонова-Лаврентьева. Минимизация функционала Тихонова-Лаврентьева проводилась с линейными ограничениями в виде неравенств. В результате численной обработки данных переходных инжекционных токов было установлено, что в синтезированных пленках оксида цинка присутствуют четыре квазинепрерывных распределения электрически активных ловушек, которые могут быть аппроксимированы наложением функций Гаусса со следующими значениями энергии активации и значениями энергетической полуширины.

Таблица 2. Значение энергии активации электрически активных дефектов

Энергия активации W	Энергетическая полуширина ΔW
2.3 эВ	0.3 эВ
1.4 эВ	0.1 эВ
1.1 эВ	0.04 эВ
0.8 эВ	0.06 эВ

Тонкие поликристаллические пленки ZnO, обладающие такими оптическими и электрофизическими свойствами могут быть использованы для создания акусто-оптических и акустоэлектронных микроприборов, элементов интегральной оптики на ПАВ.

Литература

- [1] И.И. Иванов, П.П. Петров, С.С. Сидоров *ФТП* **28** 630 L.N. Asnis, V. G. Nefedov, A.A. Pokrovski. All-fiber acousto-optic phase modulator using thin-film deposition technology// *EFTF 16th European Frequency and Time Forum. Proceedings.* p. D-114. (2002)
- [2] А.Ф. Беянин, М.И. Самойлович, К.А. Ковальский, К.Ю. Петухов. Получение нанотекстурированных пленок AlN и ZnO и их применение в электронной технике // *Технологи и конструирование в электронной аппаратуре.* 2005, № 4.с. 46–54
- [3] *Desing and fabrication of acousto-optic devices/* Edited by Akis P. Goutzoulis, D. Pape and S. Kulakov.// Chapter 6 by V.Nefedov and D. Pape. Marsel Dekker, Inc.New Yourk (1994)

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ПО ДАННЫМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров

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

эл.почта: natus@hotmail.ru

Слоистые перовскитоподобные соединения $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ проявляют широкий спектр функциональных свойств, таких как мультиферроидные, каталитические [1]. Данные соединения реализуются в частном разрезе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 оксидной системы Bi_2O_3 – TiO_2 – Fe_2O_3 и обладают структурой типа фаз Ауривиллиуса, строение которых может рассматриваться как композиция сросшихся флюоритоподобных слоев $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$, и перовскитоподобных блоков $\{(\text{Bi}_{m-1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}\}_\infty$ (величина m — число октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке, может принимать целые или дробные значения). Структура соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ выше точки Кюри (650–750 °С) является тетрагональной (пр.гр. D_{4h}^{17} –14/mmm), в сегнетоэлектрической фазе кристаллическая решетка ромбическая или моноклинная.

Образцы соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ синтезировались методом твердофазных химических реакций. Подробно методика синтеза описана в работах [2, 3]. Диэлектрические свойства соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ исследованы методом температурной импедансной спектроскопии в диапазоне частот 10–1000 кГц и температурном диапазоне 70–70 °С. Измерения импеданса образцов с платиновыми электродами проводили в двухконтактной ячейке при помощи RCL-метра Fluke PM6063. Методика эксперимента описана в работах [4, 5].

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ характеризуются сильной дисперсией в области низких частот, возрастающей с увеличением температуры и связанной с наличием термически активированных зарядов (рис. 1 а). Диэлектрические потери образцов сравнительно невелики. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ образцов имеет высокую дисперсию в области низких частот (рис. 1б). При увеличении температуры диэлектрические потери уменьшаются, что, по-видимому, связано с процессами перекристаллизации в объеме образца.

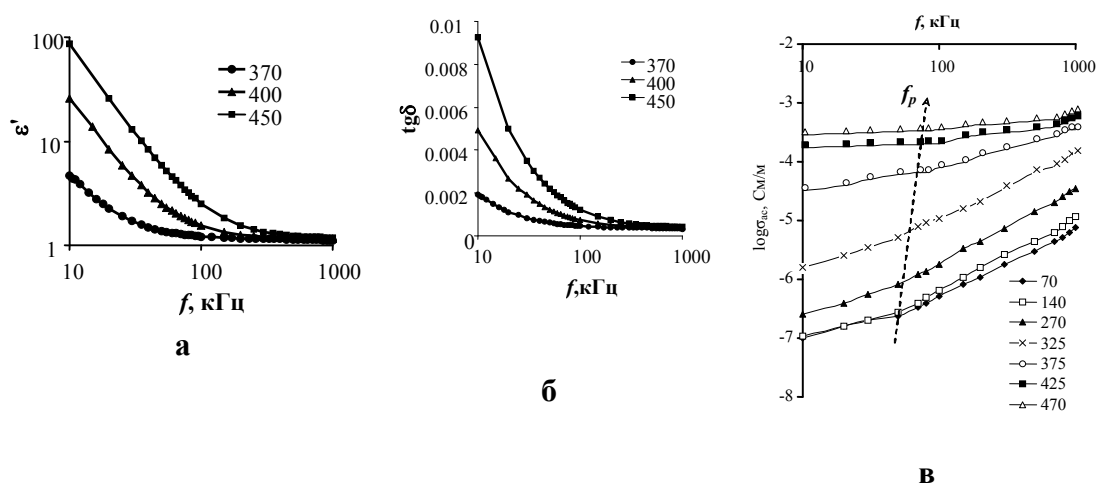


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б) и удельной проводимости (в) соединения $\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$

Поведение дисперсионных зависимостей удельной проводимости $\sigma_{ac}(f)$ соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ соответствует «универсальному динамическому отклику». Зависимости $\sigma_{ac}(f)$ возрастают по степенному закону $\sigma_{ac} = \sigma_0 + A\omega^n$ (ω — круговая частота, A — константа, n — показатель степени), что обусловлено запаздыванием медленных механизмов поляризации (рис. 1в). Частота прыжка поляронов (f_p) между состояниями автолокализации для всех образцов составляет <100 кГц при температурах $<400^\circ\text{C}$.

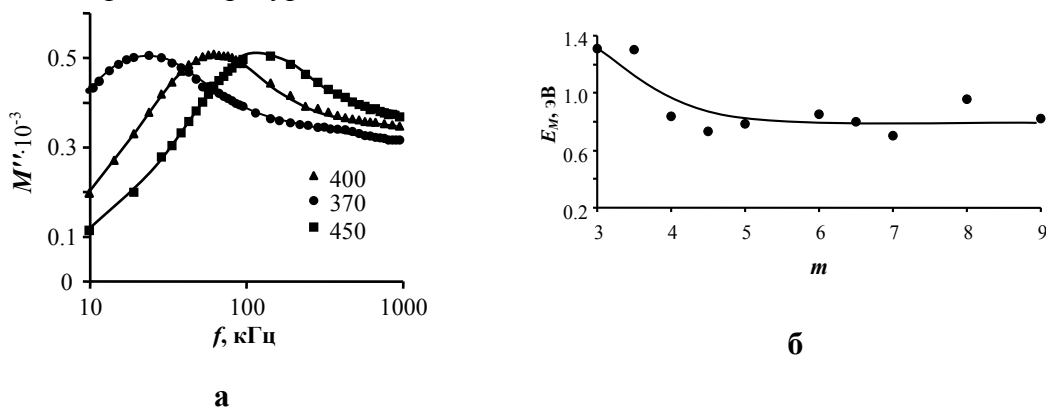


Рис. 2. Частотная зависимость электрического модуля соединения $\text{Vi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$ (а) и зависимость энергии активации соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ от числа перовскитоподобных слоев m в их структуре (б)

Анализ дисперсии электрического модуля проводился для исследования релаксационных процессов в объеме зерен, т.к. подобное представление минимизирует влияние межкристаллитных границ и блокирующих электродов. Характер частотных зависимостей мнимой части электрического модуля $M''(f)$ соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ свидетельствует о наличии единичного процесса релаксации и повышении электропроводности с ростом температуры (Рис. 2 а). По зависимостям $M''(f)$ оценены времена релаксации процессов и определена величина энергии активации в объеме зерен E_M . Характер зависимости E_M от числа перовскитоподобных слоев m в структуре соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ коррелирует с их структурными изменениями, связанными с приближением распределения ионов Fe^{3+} между внутренними и внешними слоями перовскитоподобного блока к неупорядоченному (рис. 2б) [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-12470 офн_м2).

Литература

- [1] L. Keeney, T. Maity, M. Schmidt, A. Amann, et. al. *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 8 2339–2357 (2013)
- [2] Н.А. Ломанова, М.И. Морозов, В.Л. Уголков, В.В. Гусаров *Неорган. матер.* **42** 2 189–195 (2006)
- [3] Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров *Журн. неорган. хим.* **55** 10 1634–1638 (2010)
- [4] Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров *Неорган. матер.* 2011. Т.47. №4. С.477–482
- [5] Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров *Наносистемы: физика, химия, математика.* **3** 6 112–122 (2012)
- [6] N.A. Lomanova, V.G. Semenov, V.V. Panchuk, V.V. Gusarov *J. Alloys and Compounds* **528** 103–108 (2012)

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИЙ ЭЛЕКТРОНОВ СУЛЬФИДА СВИНЦА

Е.А. Антонов¹, В.Вал. Соболев¹, В.В. Соболев²

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, Ижевск, 426069, Студенческая 7

² Удмуртский государственный университет, Ижевск, 426034, Университетская, 1
эл. почта: sobolev@uni.udm.ru

Общепринято, что наиболее полные сведения об электронном строении полупроводника представляют спектры комплекса большого количества оптических фундаментальных функций [1, 2]: мнимой (ε_2) и реальной (ε_1) частей диэлектрической проницаемости; коэффициентов отражения (R) и поглощения (α); реальных ($\text{Re}\varepsilon^{-1}$, $\text{Re}(1+\varepsilon)^{-1}$) и мнимых ($-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$) частей объемных и поверхностных характеристических потерь электронов; показателей преломления (n) и поглощения (k); интегральной функции связанной плотности состояний, которая с точностью до постоянного множителя равна $\varepsilon_2 E^2$ при постоянстве вероятности переходов; эффективного количества валентных электронов $n_{\text{eff}}(E)$, участвующих в переходах до заданной энергии E; оптической проводимости σ и др.

В работе [2] измерены спектры $-\text{Im}[\varepsilon(E, \mathbf{q})]^{-1}$ PbS в области 0-40 эВ для восьми значений $|\mathbf{q}|$ в интервале $(0 \div 0.96) \text{ \AA}^{-1}$, параллельных трем направлениям: (100), (110), (111).

В настоящей работе определены спектры комплексов продольных оптических функций кристалла PbS по экспериментальным спектрам потерь электронов в направлении (110). Методы расчетов изложены в [3] и апробированы в [4] (рис.1). На основе анализа полученных данных установлены основные особенности спектров продольных не прямых переходов кристалла сульфида свинца для значений переданного волнового вектора потока электронов $|\mathbf{q}| = (0 \div 0.96) \text{ \AA}^{-1}$ для направления (110). Они содержат новую информацию о дисперсии зон проводимости относительно валентных зон, которая дополняет известные сведения о зонах, получаемых по оптическим экспериментальным спектрам отражения. Эта новая информация позволяет нетрадиционно проанализировать известные теоретические расчеты зон кристалла PbS.

Экспериментальные спектры объемных потерь электронов $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ [2] содержат полосы плазмонов при энергии $E_{\text{pv}} = 15,3; 15,9; 16,3; 17,5$ и $16,7$ эВ для $|\mathbf{q}| = 0; 0,36; 0,60; 0,84$ и $0,96 \text{ \AA}^{-1}$, соответственно; при этом расчетные энергии максимумов полосы поверхностных плазмонов находятся при $E_{\text{ps}} = 12,4; 13,4; 13,9; 15,0$ и $14,3$ эВ, соответственно, т.е. с ростом $|\mathbf{q}|$ энергии полос плазмонов увеличиваются с $15,3$ до $17,5$ и с $12,4$ до $15,0$ эВ для E_{pv} и E_{ps} в $\sim 1,15$ и $1,2$ раза, что характеризует заметную дисперсию полос плазмонов обоих типов кристалла PbS.

В расчетных спектрах наблюдаются самые интенсивные длинноволновые максимумы № 1 у R, ε_1 , n, σ , ε_2 , k и № 2 у α , $E^2\varepsilon_2$.

С ростом значения переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|$ спектры оптических функций в области энергии $E < 20$ эВ существенно меняются по энергии и интенсивности полос, причем неодинаково для различных оптических функций.

Все полосы в спектрах α , $E^2\varepsilon_2$ сохраняют очень высокую интенсивность на уровне $\alpha \sim 10^6 \text{ см}^{-1}$. Энергии и интенсивности полос оптических функций изменяются не монотонно с ростом $|\mathbf{q}|$. Все это свидетельствует о существенной зависимости параметров полос межзонных переходов от переданного волнового вектора $|\mathbf{q}|$ потока неупруго рассеянных электронов и, видимо, большой дисперсии зон проводимости кристалла сульфида свинца.

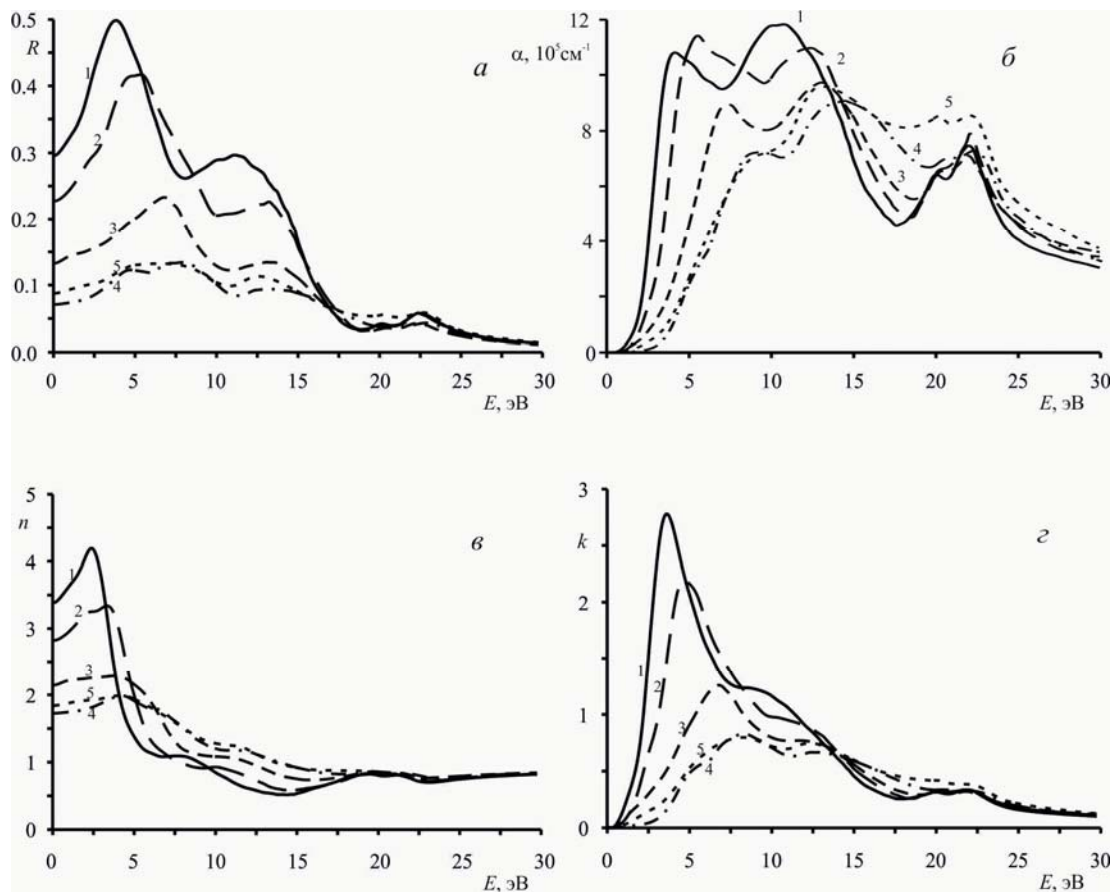


Рис.1. Графики функций R (а), α (б), n (в), k (г) сульфида свинца для направления (110) и значений $|q|=0$ (1); 0.36 (2); 0.6 (3); 0.84 (4); 0.96 \AA^{-1} (5).

Литература

- [1] H. Raether *Excitation of Plasmon and Interband Transitions by Electrons* (Berlin, Springer-Verlag) 195 p. (1980)
- [2] U. Buchner *Phys.Stat.Sol.(b)* **83** 493 (1977)
- [3] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наукова думка) 423 с. (1988)
- [4] В.В. Соболев, Е.А. Антонов, В.Вал. Соболев *ФТП* **9** 1206 (2010)

РАСЧЕТЫ ЗОН АНТИМОНИДА ИНДИЯ

Д.А. Перевошиков¹, В.В. Соболев¹,

¹Удмуртский государственный университет, Ижевск, 426034, Университетская, 1
эл. почта: sobolev@uni.udm.ru

Введение

Изучение электронной структуры неметаллов является одним из важнейших направлений в физике твердого тела. Поэтому расчеты зон таких соединений до сих пор представляют собой актуальную проблему, поскольку позволяют теоретически определять их различные свойства. Практически все подобные вычисления основаны на теории функционала электронной плотности.

Несмотря на долгое время существования данной теории, остаются открытыми различные вопросы, которые можно решить в ее рамках. В представленной работе исследуются:

7. строение нескольких нижних зон проводимости и верхних валентных зон в различных направлениях зоны Бриллюэна (ЗБ);
8. влияние спин-орбитального взаимодействия на структура остовных $4d$ -зон кристалла InSb.

Методика расчетов

Расчеты проведены широко используемыми и хорошо себя зарекомендовавшими методами: LAPW (линейный метод присоединенных плоских волн) + GGA (обобщенное градиентное приближение) [1,2].

В теории диэлектрической проницаемости для мнимой части диэлектрической функции $\varepsilon_2(E)$ известно следующее выражение [2]:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{4 \cdot \pi \cdot e^2}{m^2 \cdot E^2 \cdot \Omega_0} \sum_{v,c} \int_S \frac{|P_{cv}|^2 \cdot f(E_c) \cdot (1 - f(E_v))}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}} \left(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) \right) \right|} dS \quad (1)$$

где $E_{c,v}$ - энергия зоны проводимости и зоны валентной соответственно, $f(E)$ — функция распределения Ферми-Дирака, $P_{c,v}$ — матричные элементы вероятности перехода, Ω_0 - объем элементарной ячейки, e , m — масса и заряд электрона, S — поверхность постоянной энергии. Отсюда видно, что $\varepsilon_2(E)$ имеет особенность при $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_c = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_v$. На этом основан весьма упрощенный, но часто применяемый, теоретический анализ кривых ε_2 : максимумам $\varepsilon_2(E)$ ставят в соответствие переходы, для энергии которых зоны параллельны в наибольшей области \mathbf{k} -пространства. Использование мелкой сетки в неприводимой части зоны Бриллюэна позволяет с хорошей точностью определить эту область.

Результаты расчетов

На рисунке 1 представлена зонная структура антимонида индия с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия (СОВ) не только вдоль оси высокой симметрии (ΓL), но и вдоль осей ΓU и UM_0 , причем точка M_0 с координатами (0.25; 0.25; 0.0) не является выделенной точкой зоны Бриллюэна. Таким образом, валентные зоны и зоны проводимости могут быть параллельны не только вдоль осей высокой симметрии, но и вдоль осей, проходящих внутри неприводимой части зоны Бриллюэна, что подтверждается в работе [3] для кристалла олова.

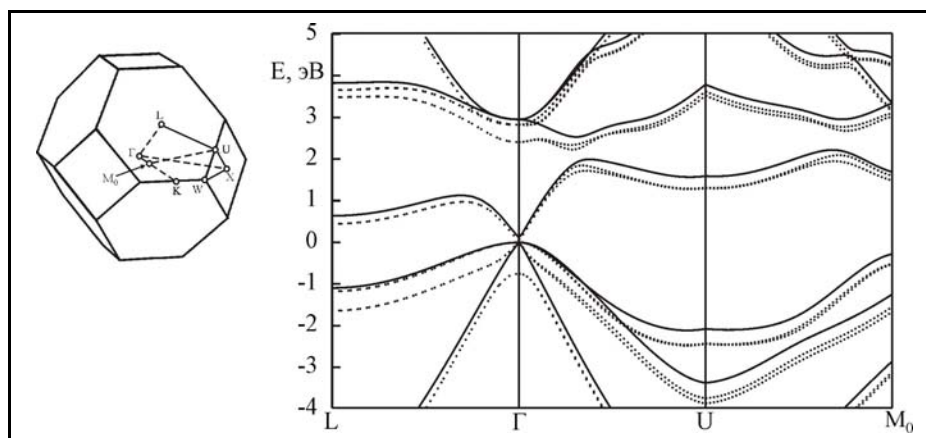


Рис. 1. Первая зона Бриллюэна и ее неприводимая часть (слева) и зонная структура антимонида индия (справа) без учета (пунктирная) и с учетом (сплошная) спин-орбитального взаимодействия

Стоит заметить, что в окрестностях точек L и U учет СОВ приводит лишь к смещению верхних валентных зон и нижних зон проводимости в область меньших энергий, при этом условие $\vec{\nabla}_k E_c = \vec{\nabla}_k E_v$ сохраняется.

На рисунке 2 приведена зонная структура $4d$ -зон кристалла антимида индия, рассчитанная без учета и с учетом спин-орбитального расщепления. Как видим, в обоих случаях зоны имеют довольно сложное строение. При этом учет СОВ вносит особенно заметные изменения в строение d -уровней. Основной вклад дают $4d$ -состояния индия, вклады же Sb много меньше (~ 100 раз).

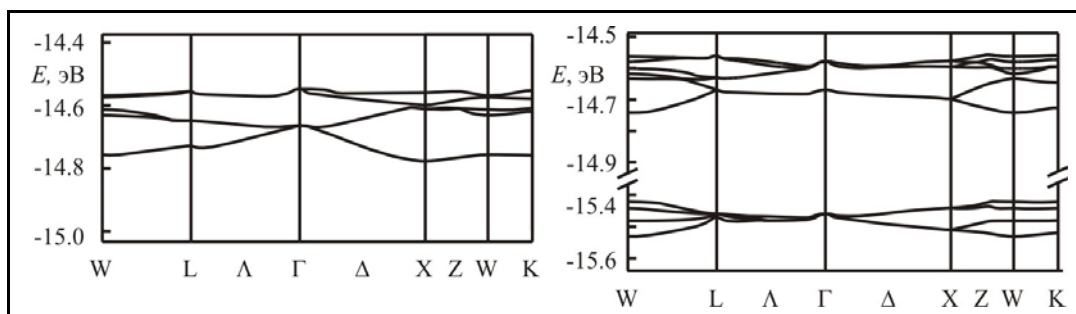


Рис.2. Зонная структура основных d -состояний InSb без учета (слева) и с учетом (справа) спин-орбитального взаимодействия

Спин-орбитальное расщепление d -зон в различных точках ЗБ неодинаково и меняется от 0.79 (точка Γ) до 0.86 эВ (точка W), что согласуется с экспериментальным значением, равным ~ 0.84 эВ [4].

Дополнительно проведены исследования по определению локализации прямых межзонных переходов в объеме зоны Бриллюэна

Литература

- [1] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996)
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz *WIEN2K* (Techn.Univ.Wien, Austria) 190 с. (2008)
- [3] T.G. Pedersen, P. Modak, K. Pedersen, N.E. Christensen, M.M. Kjeldsen and A.N. Larsen *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 115502 (2009)
- [4] N.J. Shevchik, J. Tejeda, M. Cardona *Phys. Rev. B* **9** 2627 (1974)

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ III–V С УЧАСТИЕМ ПЕРЕХОДОВ ИЗ d-ЗОН

Н.С. Акбаев¹, В.В. Соболев¹, В.В. Соболев²

¹Удмуртский государственный университет, Ижевск, 426034, Университетская, 1

²Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, Ижевск, 426069, Студенческая, 7

эл. почта: sobolev@uni.udm.ru

Электронная структура полупроводников обычно исследуется с помощью оптических спектров переходов из валентной зоны [1, 2]. Переходы из остовных уровней изучены слабо. Для соединений группы III–V известны спектры $\varepsilon_2(E)$, $\varepsilon_1(E)$ в области 14–30 эВ [3] и спектры поглощения в области 15–40 эВ [4].

В настоящем сообщении впервые определены спектры полных комплексов оптических функций кристалла InAs в интервале 14–23 эВ. Расчеты выполнены с помощью эллипсометрических спектров $\varepsilon_2(E)$, $\varepsilon_1(E)$ [3] и специальных компьютерных программ, разработанных на основе интегральных соотношений Крамерса–Кронига и аналитических формул связи между $\varepsilon_2(E)$, $\varepsilon_1(E)$, $\alpha(E)$, $R(E)$, $\sigma(E)$, $\varepsilon_2 E^2$, $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$, $k(E)$, $n(E)$, $n_{\text{eff}}(E)$, $e_{\text{eff}}(E)$ [5].

В спектре поглощения $\alpha(E)$ InAs наблюдаются максимумы полос при 18,57; 19,32; 21,07; 22,02 эВ [4]. По положению они хорошо совпадают с нашими расчетными данными. Значения $\alpha(E)$ достигают $0,402 \cdot 10^6$, $0,444 \cdot 10^6$, $0,45 \cdot 10^6$, $0,435 \cdot 10^6$ см⁻¹, соответственно.

Установлены основные особенности спектров полученного комплекса оптических функций кристалла InAs в области переходов из основных d-зон в зоны проводимости. Полученная новая информация позволит детально и количественно рассмотреть теоретические расчеты переходов с участием d-зон и существенно расширить сведения о структуре зон проводимости InAs.

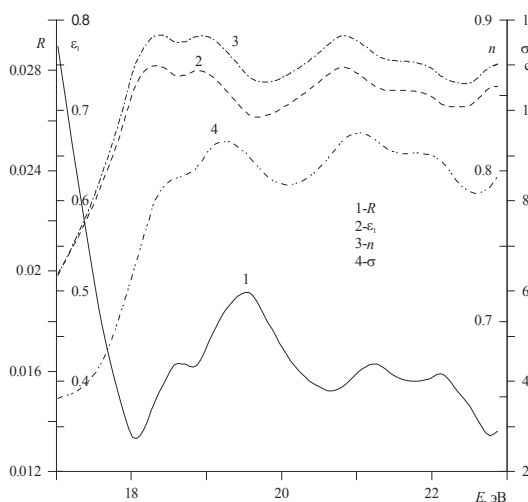


Рис. 1 Экспериментальный спектр ε_1 и расчетные спектры R , n , σ InAs в области 14–23 эВ.

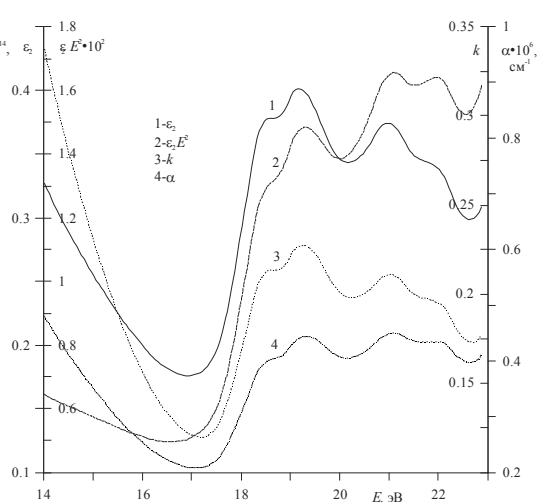


Рис. 2 Экспериментальный спектр ε_2 и расчетные спектры $\varepsilon_2 E^2$, k , α InAs в области 14–23 эВ

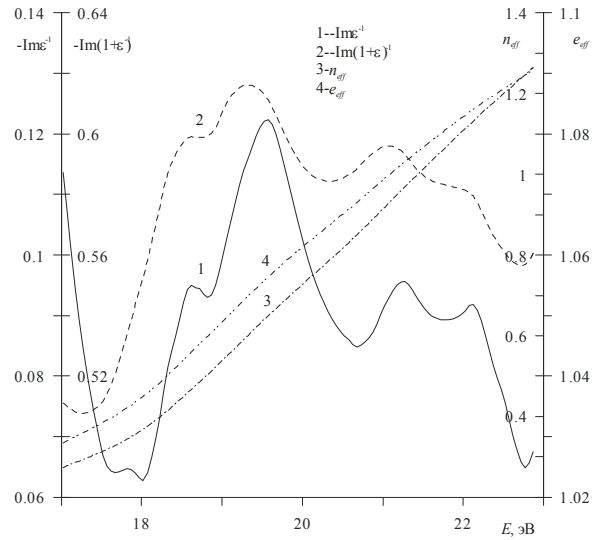


Рис. 3 Расчетные спектры $-\text{Im}\epsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$, n_{eff} , e_{eff} InAs в области 14–3 эВ.

Табл. 1. Энергии (эВ) максимумов оптических функций кристалла InAs в области 14–23 эВ.

№	R	ϵ_1	ϵ_2	N	k	α	$\epsilon_2 E^2$	$-\text{Im}\epsilon^{-1}$	$-\text{Im}(\epsilon+1)^{-1}$	σ
1	18.62	18.32	18.52	18.42	18.62	18.57	18.52	18.62	18.57	18.57
2	19.52	18.87	19.17	18.97	19.27	19.32	19.32	19.57	19.32	19.27
3	21.22	20.82	20.97	20.82	21.02	21.07	21.12	21.27	21.07	21.02
4	22.12	21.82	21.92	21.77	22.02	22.02	21.97	22.12	22.02	21.82

Литература

- [1] В.В. Соболев, В.В. Немощкаленко *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев: Наук. Думка) 423 с. (1988)
- [2] В.В. Соболев *Оптические и электронные структуры неметаллов. Том I* (М. Ижевск: ИКИ) 415 с. (2012)
- [3] Y. Barth, R.L. Johnson, M. Cardona *Proc. 19 Int. Conf. Phys. Semic* (Warsaw: Acad. Press) p.885–888 (1988)
- [4] W. Gudat, E.E. Koch, P.Y. Yu, M. Cardona, C.M. Penchina *Phys. Stat. Sol B* **52** (1972) 505
- [5] В.В. Соболев *Оптические и электронные структуры неметаллов. Том II* (М. Ижевск: ИКИ) 415 с. (2012)

РАСЧЕТЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МОНОКРИСТАЛЛА Hg_2I_2

Д. В. Анисимов¹, В.В. Соболев¹, В.Вал. Соболев²

¹Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, Россия

e-mail: sobolev@uni.udm.ru

²Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова 426069, г. Ижевск, Россия

Монокристалл Hg_2I_2 относится к самым перспективным материалам для изготовления детекторов рентгеновских и гамма-квантов. Его оптические свойства и электронная структура изучены явно недостаточно [1]. В широкой области энергии спектры оптической плотности измерены при 77 К в области 1.9–5 эВ [2].

Цель настоящего сообщения состоит в получении новой информации об оптических свойствах и электронной структуре кристалла Hg_2I_2 в широкой области энергии: в определении спектров полного комплекса фундаментальных, оптических функций, разложении спектров ϵ_2 и $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ на элементарные компоненты с определением их основных параметров и установлении основных особенностей спектров оптических функций и их компонент. Методы расчетов изложены в [3, 4].

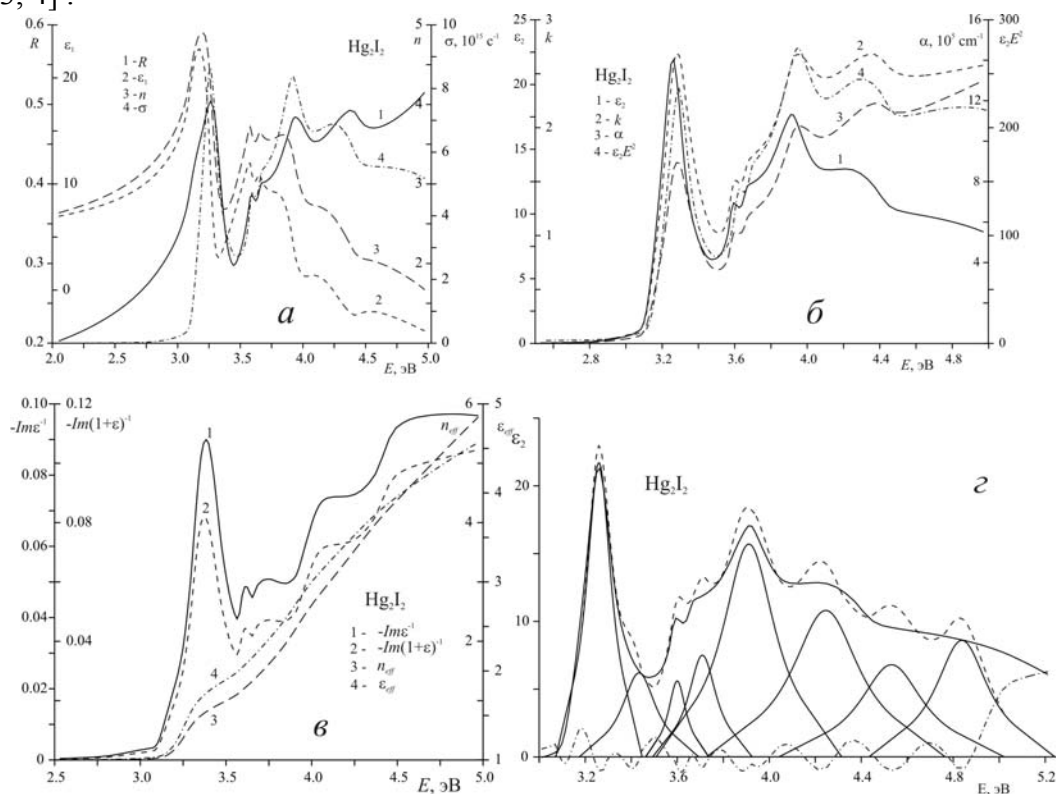


Рис.1. Экспериментальный спектр $R(E)$ (1) [2], расчетные спектры ϵ_1 (2), n (3), σ (4) (а), ϵ_2 (1), k (2), α (3), $\epsilon_2 E^2$ (4) (б), $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ (1), $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$ (2), n_{eff} (3), ϵ_{eff} (4) (в), разложение на элементарные компоненты (з) кристалла Hg_2I_2 при 77 К

Экспериментальный спектр отражения содержит широкую полосу, три максимума и одну ступеньку (рис. 1а, табл.). Их аналоги наблюдаются в расчетных спектрах большинства остальных оптических функций с небольшими смещениями по энергии в область меньших (ϵ_1 , ϵ_2 , n , $\epsilon_2 E^2$, σ) или больших энергий (k , α , $-\text{Im} \epsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$) (рис. 1а, 1б, 1в). Смещение максимумов оптических функций относительно максимума ϵ_2 доходит до ~ 0.16 эВ (k , α) в область больших энер-

гий, не намного для других функций (R) и до ~ 0.1 эВ (ε_1, n) в область меньших энергий.

Спектры всех оптических функций делятся на две группы с ярко выраженным минимумом при $\sim 3.4 - 3.6$ эВ. С увеличением энергии коротковолновой группы полос для $R, \alpha, -\text{Im} \varepsilon^{-1}, -\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$ растут, а для функций ε_1, n убывают. С повышением энергии коэффициент поглощения возрастает до $\sim 9 \cdot 10^5$ и $13 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ в обеих группах полос. Такое поглощение до $\sim 10^6 \text{ см}^{-1}$ характерно для сильно ионных кристаллов [1]. При энергии $E > 4.4$ эВ $\varepsilon_2(E)$ медленно падает, в то время как кривые $\alpha(E)$ и $\varepsilon_2 E^2(E)$ сохраняют очень высокие значения.

В области 3.0–3.5 эВ наблюдается широкая и сравнительно интенсивная полоса потерь энергии электронов характерная для отражения $R(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ (рис. 1а, 1б, 1в).

В настоящем сообщении впервые определены спектры комплекса фундаментальных оптических функций кристалла Hg_2I_2 в области 0–5 эВ, а полученные интегральные спектры диэлектрической проницаемости и характеристических потерь энергий электронов разложены на элементарные поперечные и продольные компоненты полос переходов с установлением их основных параметров (рис. 1г).

Работа выполнена при поддержке программ РФФИ №№ 11–02–07038, 12–02–07007.

Таблица. Энергии максимумов и ступенек (в скобках) кристалла Hg_2I_2

№	R	ε_1	ε_2	n	k	α	$\varepsilon_2 E^2$	$-\text{Im} \varepsilon^{-1}$	$-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$	σ
1	3.26	3.17	3.26	3.20	3.28	3.29	3.26	3.38	3.37	3.26
2	3.59	3.58	3.59	3.58	3.61	3.61	3.59	3.61	3.61	3.59
3	(3.7)	3.65	(3.7)	3.65	(3.7)	(3.7)	(3.7)	3.74	3.76	(3.7)
4	3.95	(3.8)	3.92	3.85	3.95	3.96	3.92	---	---	3.92
5	---	4.09	---	(4.1)	---	---	---	(4.1)	(4.1)	---
6	4.37	---	4.21	---	4.37	4.37	4.27	---	---	4.25
7	---	4.53	(4.7)	(4.6)	---	---	4.85	(4.6)	(4.6)	(4.7)
8	5.33	---	---	---	5.09	5.19	---	---	---	---

Литература

- [1] Соболев В.В. *Зоны и экситоны галогенидов металлов*. (Кишинёв, Штиинца) 284 с. (1987)
- [2] S. K. Deb // *Phys. Rev. B*. **2**. 5003 (1970)
- [3] В.В. Соболев, В.В. Немощкаленко *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наукова думка) 423 с. (1988)
- [4] В.В. Соболев, В.В. Немощкаленко *Электронная структура твердых тел области фундаментального края поглощения*. Т. I (К.: Наук. Думка) 566 с. (1992)

СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

О.С. Николаева¹, В.В. Соболев¹, В.Вал. Соболев²

¹Удмуртский государственный университет, Ижевск, 426034, Университетская, 1

²Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, Ижевск, 426069, Студенческая 7

эл. почта: sobolev@uni.udm.ru

В последние годы в оптоэлектронике большое значение приобрели нитриды группы A^3B^5 , особенно нитрид галлия.

Общепринято наиболее полную информацию об электронной структуре получать из спектров полного комплекса оптических фундаментальных функций в широкой области энергии собственного поглощения. Он состоит из коэффициентов отражения R и поглощения α ; показателей преломления n и поглощения k ; реальной ε_1 и мнимой ε_2 частей диэлектрической проницаемости ε ; оптической проводимости σ ; функции комбинированной плотности состояний переходов $J=E^2\varepsilon_2$ при постоянстве сил осцилляторов переходов; эффективного количества валентных электронов $n_{eff}(E)$, участвующих в переходах до заданной энергии E ; мнимых $(-Im\varepsilon^{-1}, -Im(1+\varepsilon)^{-1})$ и реальных $(Re\varepsilon^{-1}, Re(1+\varepsilon)^{-1})$ частей функции $1/\varepsilon$ и др. Их можно рассчитать, используя экспериментальные спектры $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$, по специальным компьютерным программам, применяющих соотношения Крамерса-Кронига и аналитические формулы между функциями [1]. Нами были определены спектры комплексов оптических функций нитрида галлия в области 3-20 (E⊥c) и 3-12 эВ (E||c), спектры $\varepsilon_2(E)$ и $-Im\varepsilon^{-1}$ разложены на элементарные компоненты и определены основные параметры компонент. Расчеты выполнены на основе экспериментальных спектров $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$ для E⊥c, $\varepsilon_2(E)$ для E||c [2] с помощью специальных компьютерных программ. Для примера на рис. 1. приведены спектры R , ε_1 , n , σ , ε_2 , k , α , ε_2E^2 , $-Im\varepsilon^{-1}$, $-Im(1+\varepsilon)^{-1}$, n_{eff} , ε_{eff} для E⊥c.

Полученные данные представляют новую информацию о электронной структуре GaN в широкой области энергии междозонных переходов и представляют новые количественные данные о энергии и интенсивности переходов GaN в область зоны Бриллюэна.

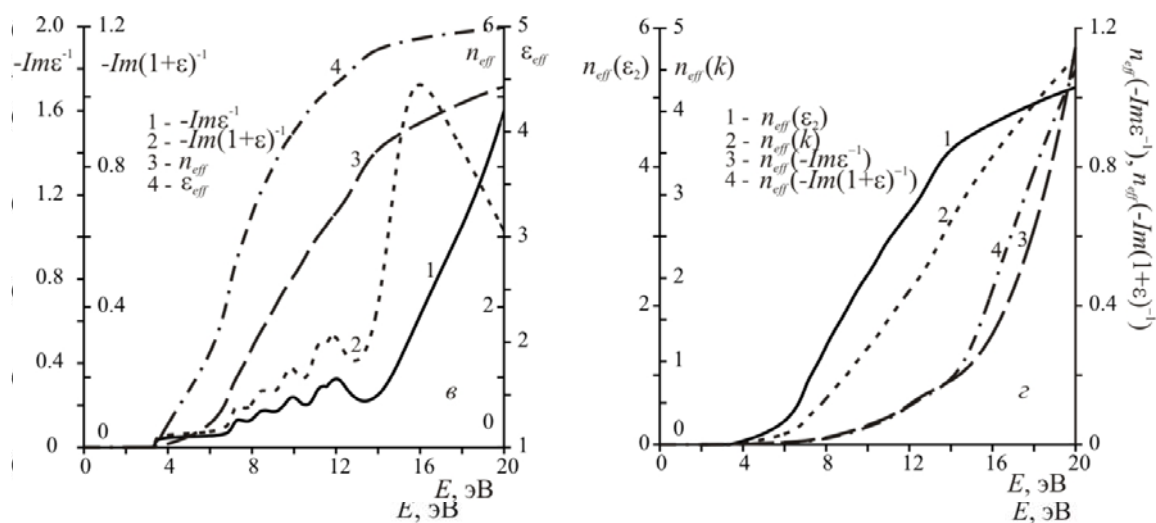


Рис.1 Экспериментальные спектры ε_1 (а), ε_2 (б) и расчетные спектры R , n , σ (а), k , α , ε_2E^2 (б), $-Im\varepsilon^{-1}$, $-Im(1+\varepsilon)^{-1}$, n_{eff} , ε_{eff} (в), $n_{eff}(\varepsilon_2)$, $n_{eff}(k)$, $n_{eff}(-Im\varepsilon^{-1})$, $n_{eff}(-Im(1+\varepsilon)^{-1})$ (г) для поляризации E⊥c нитрида галлия

№	R	ε_1	ε_2	n	k	α	$\varepsilon_2 E^2$	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	$-\text{Im}(\varepsilon+1)^{-1}$	σ
1	3.395	3.375	3.455	3.375	3.455	3.455	3.455	3.455	3.455	3.455
2	6.995	6.495	6.935	6.715	7.035	7.035	6.975	7.355	7.315	6.955
3	8.035	7.595	7.875	7.695	8.035	8.115	7.955	8.615	8.555	7.915
4	9.355	8.775	9.095	8.875	9.295	9.355	9.195	9.935	9.855	9.155
5	10.35	10.215	10.515	10.335	10.755	10.775	10.595	11.435	11.275	10.555
6	11.575	11.474	11.515	11.495	11.555	11.575	11.535	12.015	11.855	11.535
7	14.175	12.375	12.915	12.635	13.355	13.435	13.015	-	15.995	12.995

Табл. 1. Энергии (эВ) максимумов оптических функций кристалла GaN в области 3–20 эВ.

Литература

- [1] В.В.Соболев *Оптические свойства и электронная структура неметаллов* Том I, II. (М.-Ижевск: ИКИ) (2013)
- [2] С. Cobet, R. Goldhahn, W. Richter, N. Esser *Phys.Stat.Sol. (B)* **246** 1440 (2009)

ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ СУЛЬФИДА БАРИЯ

Д.А. Мерзляков¹, В.В. Соболев¹, В.Вал. Соболев²

¹Удмуртский государственный университет, 426034 Ижевск, Россия

²Ижевский государственный университет имени М.Т. Калашникова, 426069 Ижевск, Россия

эл. почта: *sobolev@uni.udm.ru*

В отличие от широко исследованных халькогенидов цинка и кадмия, бинарные соединения группы IIА-VI щелочно-земельных элементов IIА (Са, Sr, Ва) изучены весьма мало. Они кристаллизуются в кубической структуре типа NaCl, весьма перспективны как фосфоры с возбуждением катодными лучами и многоцветные электролюминесцентные пленки. Монокристаллы сульфидов выращивают методом зонной плавки.

С использованием синхротронного излучения в [1, 2] изучены спектры отражения сколов ВаS при 2К в области 3,4–5,8 eV и при 77К в области 4–40 eV.

Общепринято, что наиболее полные сведения об электронном строении материала представляют спектры комплекса большого количества оптических фундаментальных функций [4, 5]: коэффициентов отражения (R) и поглощения (α); мнимой (ε_2) и реальной (ε_1) частей диэлектрической проницаемости; показателей поглощения (k) и преломления (n); интегральной функции связанной плотности состояний $J(E)$, которая с точностью до постоянного множителя равна $\varepsilon_2 E^2$ при постоянстве вероятностей переходов; оптической проводимости $\sigma(E)$; реальных ($Re \varepsilon^{-1}$, $Re (1+\varepsilon)^{-1}$) и мнимых ($-Im \varepsilon^{-1}$, $-Im (1+\varepsilon)^{-1}$) частей функций $1/\varepsilon$ и $1/(1+\varepsilon)$; эффективного количества валентных электронов $n_{eff}(E)$, участвующих в переходах до заданной энергии E и определяемой четырьмя способами по спектрам $\varepsilon_2(E)$, $k(E)$, $-Im \varepsilon^{-1}$, $-Im (1+\varepsilon)^{-1}$ и др. Все эти функции взаимосвязаны, каждая имеет самостоятельное значение. Физический смысл и их взаимосвязь непосредственно вытекают из общих уравнений Максвелла.

Если известен экспериментальный спектр отражения в широкой области энергии фундаментального поглощения, то спектры комплекса оптических функций рассчитывают по специальным программам, составленным с помощью соотношений Крамерса-Кронига и аналитических формул связи между функциями [3, 4]. Используемые в настоящей работе методы расчетов подробно изложены в [3, 4] и обсуждены в [5, 6].

Расчеты спектров комплекса оптических функций сульфида бария выполнены на основе экспериментальных спектров отражения при 2К (3,4-5,8 eV) и 77К (4-40 eV) [1, 2].

Экспериментальный спектр отражения в области 4–6 eV содержит два дублета (№№1-4, таблица, Рис. 1а), аналоги которых наблюдаются в спектрах остальных оптических функций (Рис. 1 б,в,г, таблица).

Наибольшие значения получены для максимума полосы №1 при $\sim 0,45$ (R), 15,0 (ε_2), 2,4 (k), 10^6 см⁻¹ (α), 225 ($\varepsilon_2 E^2$), $7 \cdot 10^{15}$ с⁻¹ (σ), 0,22 ($-Im \varepsilon^{-1}$), 0,19 ($-Im (1+\varepsilon)^{-1}$) и №1 при $\sim 16,8$ (ε_1), 4,2 (n). Коэффициент поглощения в максимуме самой длинноволновой полосы равен $\sim 10^6$ см⁻¹, а у дублета №№3, 4, после вычета сплошного фона под обоими максимумами, $\sim 1,8 \cdot 10^5$ см⁻¹ (№3) и (№4). Высокие значения коэффициента поглощения свидетельствуют о том, что все четыре полосы обусловлены дипольно разрешенными прямыми переходами. В области энергии до 5,8 eV при формировании спектров ε_2 , k и $-Im \varepsilon^{-1}$ участвуют от общего количества валентных электронов ВаS в элементарной ячейке (N=8) только 0,12, 0,046 и 0,0027, соответственно, т.е. $\sim 1/67$, $1/174$ и $1/2963$, соответственно. При этом продольные

компоненты возбуждаются относительно поперечных аналогов в ~ 40 раз менее интенсивно.

Из анализа кривой $n_{eff}(\epsilon_2)$ следует, что n_{eff} на коротковолновых «хвостах» полос №1 и №2 равно $\sim 0,019$ и $0,040$, соответственно, т.е. в формировании этих полос участвуют 0,019 и 0,021 от общего количества валентных электронов.

В экспериментальном спектре поглощения поликристаллов ВаС при 77К наблюдались два максимума при $\sim 3,90$ и $\sim 4,05$ eV [7], которые по положению хорошо согласуются с нашими расчетными данными для $\alpha(E)$.

В работе [1] предположено, что дублеты №№1, 2 и №№3, 4 в спектре отражения ВаС обусловлены экситонами в точках X и Г, соответственно.

Впервые рассчитан комплекс спектров оптических фундаментальных функций кристалла сульфида бария в области 3,4-5,8 eV при 2К. Определены их основные особенности и параметры. По спектру $n_{eff}(\epsilon_2)$ оценены силы осцилляторов обоих компонент длинноволновой дублетной полосы. Все четыре максимума спектров оптических функций обусловлены экситонами малого радиуса [8].

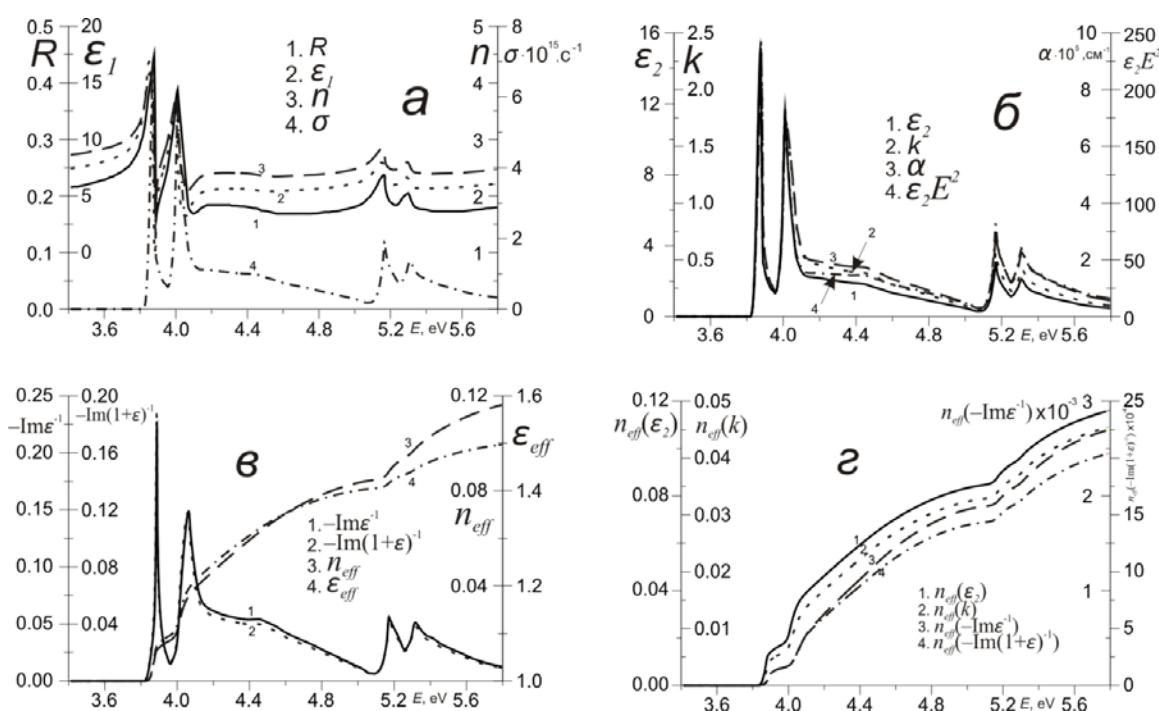


Рис. 1. Экспериментальный спектр отражения ВаС при 2К [1] (1), расчетные спектры ϵ_1 (2), n (3), σ (4) (а), ϵ_2 (1), k (2), α (3), $\epsilon_2 E^2$ (4) (б), $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ (1), $-\text{Im} (1+\epsilon)^{-1}$ (2), $n_{eff}(\epsilon_2)$ (3), ϵ_{eff} (4) (в) и n_{eff} , рассчитанные по спектрам ϵ_2 (1), k (2), $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ (3), $-\text{Im} (1+\epsilon)^{-1}$ (4) (з).

Таблица. Энергии (эВ) максимумов оптических функций кристалла сульфида бария.

N	R	ϵ_1	n	σ	ϵ_2	k	α	$\epsilon_2 E^2$	$-\text{Im} \epsilon^{-1}$	$-\text{Im} (1+\epsilon)^{-1}$
1	3.88	3.85	3.86	3.87	3.87	3.88	3.88	3.87	3.89	3.89
2	4.01	4.00	4.00	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.06	4.06
3	5.16	5.15	5.15	5.17	5.17	5.17	5.17	5.17	5.17	5.17
4	5.30	5.29	5.29	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.32	5.31

Литература

- [1] Kaneko Y., Koda T. *J. Crystal Growth* **86** 72 (1988)
 [2] Kaneko Y., Mozimoto K., Koda T. *J. Phys. Soc. Japan* **52** 4385 (1983)

[3] Соболев В.В., Немощкаленко В.В. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (К.: Наук. Думка) 423 с. (1988)

[4] Соболев В.В., Алексеева С.А., Донецких В.И. *Расчеты оптических функций полупроводников по соотношениям Крамерса-Кронига* (К.: Штиинца) 123 с. (1976)

[5] Sobolev V.Val., Sobolev V.V. *Semiconductors and Semimetals* **79** 201 (2004)

[6] Антонов Е.А., Соболев В.Вал., Соболев В.В. *Труды VII международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники»* (СПб: Изд-во Политехнического университета) 153 (2010)

[7] Saun G.A., Hensly E.V. *Phys. Rev.* **113** 1019 (1959)

[8] Соболев В.В., Немощкаленко В.В. *Электронная структура твердых тел в области фундаментального края поглощения. Т.1.* (К.: Наук. Думка) 566 с. (1992)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И УПРУГОСТИ ЖИВЫХ КЛЕТОК В РЕЖИМЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ PeakForce QNM

М.М. Халисов^{1,3}, А.В. Анкудинов^{1,2}, Т.Е. Тимошенко³, В.А. Пеннийнен³

¹Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург

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

³Институт физиологии им. И.П.Павлова РАН, 199034 Санкт-Петербург

тел: +7(911) 178-4833, эл. почта: hamax@list.ru

Несмотря на значительное число работ по исследованию биологических образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), нельзя сказать, что существует универсальная методика по изучению различных типов биоматериалов и, что измерения носят рутинный характер. Одним из наиболее интересных и в то же время трудных для исследования биологических объектов является живая клетка. Она представляет собой очень мягкий, изменчивый и чувствительный к внешним воздействиям и условиям окружающей среды объект. Доступные в большинстве современных приборов, контактный и полуконтактный режимы АСМ, хотя и применяются при изучении клеток, имеют свои ограничения, что негативно сказывается на свободе выбора объекта исследования, способе подготовки образца к эксперименту и точности измерений. В связи с этим, интересные возможности открываются при использовании разработанного фирмой Bruker нового режима АСМ, так называемого PeakForce QNM (Quantitative Nanomechanical property Mapping) [1], позволяющего одновременно с топографией поверхности образца также получать информацию о других свойствах исследуемого материала (величине деформации, модуле упругости, адгезии). Суть этого режима заключается в том, что зонд в каждой точке измерения совершает цикл «подвод-отвод» по отношению к поверхности образца, а сигналом обратной связи служит пиковая сила взаимодействия между зондом и образцом. Важно, что в этом режиме существенно подавляются латеральные силы, что обеспечивает деликатное соприкосновение зонда с образцом. Таким образом, PeakForce QNM хорошо подходит для изучения свойств поверхности мягких биологических объектов, и в частности живых клеток.

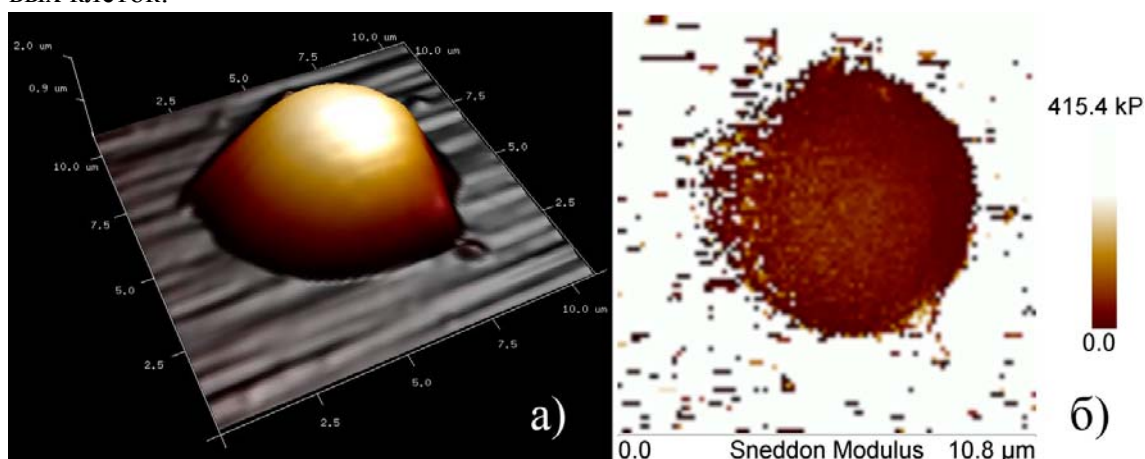


Рис. 1. а) трехмерное представление АСМ топографии эритроцита б) карта распределения модуля Юнга эритроцита.

Эритроциты – это наиболее деформируемые клетки организма, способные при диаметре в 8 микрон (человеческие) проходить через капилляры диаметром 2–3 микрона. АСМ исследование эритроцитов проводилось в условиях, максимально приближенных к физиологическим (в жидкости при температуре 37 С, без

фиксации). Изображение топографии поверхности живого эритроцита, а также карта распределения модуля Юнга приведены на рис.1. Мы измеряли и анализировали объем, форму и локальный модуль Юнга контрольных эритроцитов и клеток, испытавших гипоксию; также исследовались и высушенные клетки. Клетки реагировали на АСМ измерения обратимой и необратимой деформацией, в зависимости от характерной силы взаимодействия, радиуса закругления зонда, и времени взаимодействия. Мы выявили и обсуждаем диапазон значений этих параметров для исследований живых эритроцитов с сохранением их целостности. Такие щадящие АСМ исследования выявляли в центральной зоне живых эритроцитов значения модуля Юнга на уровне 14 ± 10 кПа, что согласуется с литературными данными [2]. Кроме того, обнаружена сильная неоднородность механических характеристик центральной области и периферии эритроцитов, которая обсуждается в докладе.

Вторая часть доклада посвящена живым сенсорным нейронам - вытянутым веретенообразным клеткам высотой порядка 3–5 микрон. Условно, нейрон состоит из тела и двух нейритов (отростков, аксонов). Особый интерес представляет место отхождения аксона, аксонный холмик [3]. АСМ изображения поверхности нейрона в месте нахождения аксонного холмика представлены на рис. 2.

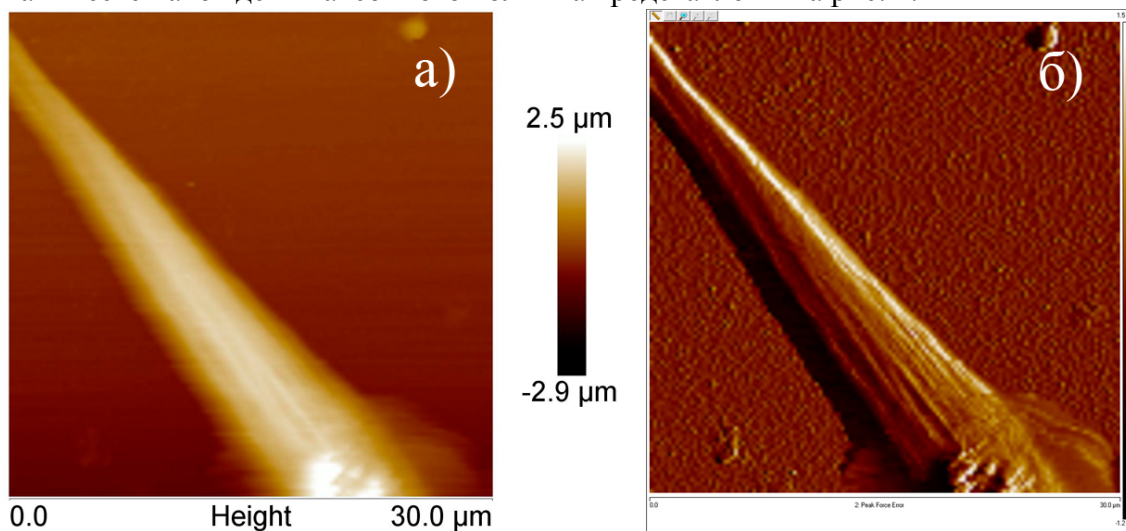


Рис. 2. а) АСМ топография поверхности части сенсорного нейрона б) изображение сигнала ошибки обратной связи.

Было проведено АСМ измерение модуля упругости аксонных холмиков нейронов. Аксонный холмик проявлял повышенную жесткость по сравнению с телом клетки и характеризовался средним значением модуля Юнга 27 ± 10 кПа. Также было проведено измерение характеристик сенсорных нейронов, выращенных в присутствии лекарственного препарата убаина. Было обнаружено, что в присутствии этого вещества аксонный холмик клетки упрочняется, и среднее значение модуля Юнга повышается до 36 ± 8 кПа.

Литература

- [1] <http://www.bruker.com/ru/products/surface-analysis/atomic-force-microscopy/modes/modes-techniques/primary-modes/peakforce-qnm.html>
- [2] Т. Kuznetsova, М. Starodubtseva, N. Yegorenkov *Micron* 38 p. 824–833 (2007)
- [3] *Большой медицинский словарь* <http://dic.academic.ru/dic.nsf/medic2/32318>

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ

Ш.Р. Адилев¹, В.П. Афанасьев², С.Е. Кумекоев¹, Н.В. Мухин², Е.И. Теруков³,
И.Н. Трапезникова

¹Казахский национальный технический университет им. К.И. Сапаева, г. Алма-Аты, Казахстан.

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

³ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф.Иоффе», Санкт-Петербург.

эл. почта: *MuhinNV_LETI@mail.ru*

Интерес к процессам формирования пленок медных окислов CuO и Cu_2O связан с перспективами их использования в создании структуры солнечных элементов на основе гетеропереходов CuO_x/ZnO [1]. Среди преимуществ оксидных систем является их экологичность в процессе производства, эксплуатации и утилизации. Применение фотопреобразователей такого типа сдерживается недостаточной изученностью физических процессов на интерфейсе оксидных структур с развитой морфологией поверхности. К настоящему времени отсутствуют развитые теоретические представления о кинетике и термодинамике формирования многослойных оксидных структур. Теоретическая эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую энергию для Cu_2O составляет 9–12% [2]. Основным способом увеличения эффективности солнечных элементов на основе CuO/ZnO и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ является улучшение качества оксидных слоев, и, прежде всего, пленки оксида меди как структурообразующей основы для формируемой на них слоя ZnO , что требует детального изучения и отработки процессов получения медных окислов.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное и теоретическое изучение процессов формирования медных окислов путем термического окисления меди.

Для экспериментального исследования кинетики термического окисления меди использовалась высокочистая медная фольга, а также медные пленки, нанесенные на кварцевое стекло методом высокочастотного магнетронного распыления. Отжиг осуществлялся на воздухе, в диапазоне температур от 250 до 900 °С. Время температурной обработки варьировалось от 5 до 120 минут. После термообработки изменялась толщина сформированного оксида и определялся его фазовый состав методом рамановской спектроскопии.

В результате экспериментальных исследований были получены зависимости толщины оксидной пленки и процентное содержание оксидов CuO и Cu_2O в ней в зависимости от температурно-временных условий температурной обработки. При низких температурах отжига наблюдалось преимущественное образование Cu_2O в оксидных пленках. С ростом же температуры наблюдалась увеличение преимущественного содержания CuO . Зависимости толщины оксидных пленок от времени имели нелинейный характер, меняющийся с ростом температуры. При отжиге пленок высокочистой медной фольги полученные температурно-временные зависимости удовлетворительно укладывались в имеющиеся теоретические модели окисления меди [3], тогда как для пленок меди, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, эти зависимости оказались более сложными вследствие их более разупорядоченной структуры.

Для объяснения наблюдавшихся особенностей было проведено моделирование процессов роста оксидной пленки с учетом различных механизмов доставки ио-

нов кислорода (объемной и зернограничной диффузии), реакционной кинетики и исходной структуры (плотности и кристалличности) медных образцов. При моделировании была также учтена гетерофазность пленок оксида меди.

Таки образом, были получены представления о кинетике процессов термического окисления меди, фазовом составе и структуре окислов в зависимости от температурно-временных условий их образования, которые лягут в основу отработки технологии оксидных слоев для последующего формирования на них ZnO с целью получения гетеропереходов ZnO/CuO с оптимальными характеристиками.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-12-00327).

Литература

[1] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J. Nomoto, High-efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu₂O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu₂O sheets *Applied Physics Express*. V. 4. P. 062301 (2011)

[2] Г.Н. Шелованова, В.И. Устинов, Анодный оксид меди(I) – перспективный материал солнечной энергетики *Молодежь и наука: сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска* [Электронный ресурс]. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т. (2013)

[3] В.В. Белоусов, А.А. Климашин Высокотемпературное окисление меди *Успехи химии* 82 (3) С. 273–288 (2013)

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА

А.И. Максимов¹, В.А. Мошников¹, П.А. Сомов¹, Е.И. Теруков^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

²Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН

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

Оксид цинка ZnO является прямозонным полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ, большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре и обладает эффективной ультрафиолетовой люминесценцией. Он может быть использован в качестве компонентов газовых сенсоров [1,2], фотокатализаторов [3,4], солнечных батарей [5], пьезоэлектрических наногенераторов [6], люминесцентных материалов, светодиодов [7], лазеров [8], композитных материалов, а также является безопасным биосовместимым материалом с антисептическими свойствами.

Особенно перспективным является создание солнечных элементов на основе гетеропереходов ZnO/CuO [9]. Для увеличения площади таких гетеропереходов необходимо синтезировать применяемые материалы в нанокристаллическом состоянии.

Одномерные наноструктуры на основе оксида цинка могут быть синтезированы с помощью широкого круга методик: химическими методами, осаждением из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (МОСVD), молекулярно-пучковой эпитаксией (МПЭ), распылением, и даже травлением (технология “top-down”). Среди этих методов, химические методы, в частности гидротермальный метод, являются наиболее привлекательными по следующим причинам: низкая стоимость, синтез при относительно низких температурах, возможность использования гибких подложек, простота контроля параметров морфологии и свойств получаемого материала.

В настоящей работе метод синтеза наностержней оксида цинка состоял из двух стадий: нанесения слоя зародышей на подложки монокристаллического кремния и выращивания наностержней мягким гидротермальным методом. Зародышевый слой формировался с помощью золь-гель метода, при этом, в качестве прекурсоров были выбраны ZnCl₂ и тетраэтоксисилан (ТЭОС), при этом хлорид цинка являлся источником зародышевых частиц оксида цинка, а тетраэтоксисилан необходим для создания условий закрепления этих частиц на поверхности подложки. Далее на этих подложках выращивались наностержни из эквимольных водных растворов Zn(NO₃)₂·6H₂O и гексаметилентетрамина (ГМТА) в термостате при 85 °С в течение 2 часов.

На рис. 1 представлены РЭМ изображения образца на кремниевой подложке, на которой отсутствовал зародышевый слой. Образец представляет из себя неравномерно распределенные образования, состоящие из гексагональных стержней, растущих из единого центра зародышеобразования. Как видно из рис.1 характерные размеры стержней составили 5 мкм в длину и 1 мкм в диаметре. Средний размер массивов гексагональных стержней – 10 мкм.

При температурах близких к комнатным оксид цинка кристаллизуется в структуре вюрцита, относящегося к гексагональной сингонии, и имеет полярные базисные грани и неполярные боковые. Определяющую роль в процессе роста наностержней оксида цинка из растворов играют именно полярные грани (области с присутствием локального заряда).

Следует отметить основные особенности роста одномерных структур оксида цинка: 1) возникновение центров зародышеобразования на кремниевой подложке в условиях отсутствия зародышевого слоя происходит в локальных местах выхода дислокаций (существующий пространственный заряд способствует преимущественной адсорбции ионов $Zn(OH)^+$ и образованию первичного зародыша); 2) направление роста соответствует направлению полярной оси $[0001]$; огранка полученных кристаллов свидетельствует о высоком структурном совершенстве; 3) наблюдается преимущественный рост «стаканов» у наностержней с большими площадями боковых граней, благодаря основному механизму диффузии адсорбированных ионов на поверхностях боковых граней; 4) нанесение зародышевого слоя на подложку приводит к более равномерному распределению центров зародышеобразования, которые предопределяется локальными заряженными участками поверхности подложки.

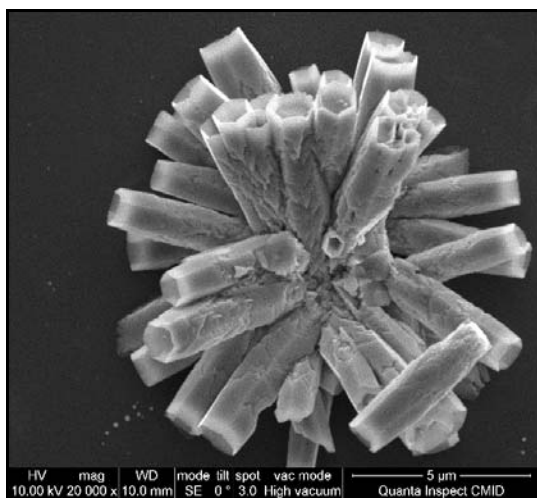


Рис. 1.

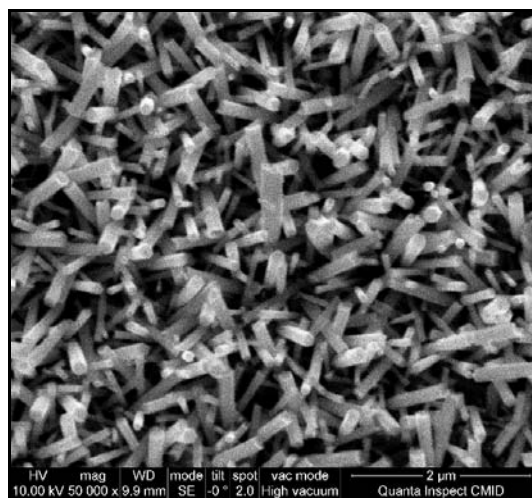


Рис. 2.

На рис. 2 представлены РЭМ изображения наностержней оксида цинка, выращенных на кремниевой подложке с предварительно нанесенным зародышевым слоем. Как видно из рисунка, нанесение зародышевого слоя изменяет условия роста наностержней и позволяет получить более однородно распределенные массивы наностержней. При этом сохраняется гексагональная форма и монокристалличность отдельных стержней при значительном уменьшении характерных размеров стержней, которые меньше чем у образца без предварительного нанесения слоя зародышей, то есть длина 1,5 мкм, диаметр 200 нм. Можно также предсказать, что при росте толщины буферного слоя «улучшение» однородности должно вновь смениться «ухудшением». Эти явления хорошо изучены в физике эпитаксиальных слоев и отражают переход от псевдоморфной структуры покрытия к слою с собственными зародышами кристаллической фазы. Это вызвано энергетически выгодным процессом перестройки с релаксацией деформационных напряжений.

После трехкратного нанесения зародышевого слоя зародышеобразование оказывается менее равномерным, так как в объеме золь-гель слоя образуются полярные кластеры концентрация зародышей оказывается значительно выше, но они заметно меньших размеров. При этом в результате роста образуются массивы наностержней, неравномерно распределенные в приповерхностной области подложки.

Таким образом, при использовании однослойных золь-гель покрытий в качестве зародышевых слоев для формирования одномерных кристаллических систем на основе оксида цинка удастся синтезировать массивы наностержней, которые представляют интерес для создания элементов солнечной энергетики нового поколения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-12-00327).

Литература:

- [1] Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Томаев В.В. *Адсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах*. (СПб.: СПбГЭТУ) 56 с (1998)
- [2] Т.В. Пешкова, Д.Ц. Димитров, С.С. Налимова и др. *ЖТФ* 84(5) с.143-148 (2014)
- [3] А.С. Божинова, Н.В. Канева, И.Е. Кононова и др *ФТП* 47(12) (2013)
- [4] I. A. Pronin, N. V. Kaneva, A. S. Bozhinova et. al. *Kinetics and Catalysis* **55** 166-170 (2014)
- [5] Law M.; Greene, L. E.; Johnson J. C.; Saykally R.; Yang P. D. *Nat. Mater.* **4** 455–459 (2005)
- [6] Wang Z. L.; Song J. H. *Science* **312** 242–246 (2006)
- [7] Park W. I.; Yi G. C. *Adv. Mater* **16** 87–90 (2004)
- [8] Govender K.; Boyle D. S.; O'Brien P.; Binks D. et. al. *Adv. Mater.* **14** 1221–1224 (2002)
- [9] E.O. Omayio, P. M. Karimi, W. K. Njoroge, F. K. Mugwanga. *Int. J. Thin Film Sci. Tec.* **2**(1) 25-28 (2013)

Секция М
Молодёжная секция

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ (ОРГАНИКА-НЕОРГАНИКА) ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

А.Н. Алешин

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

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

Рассмотрены основные тенденции в разработке новых фоточувствительных полимерных и композитных (органика-неорганика) материалов для органических солнечных элементов (СЭ), а также принципы работы и пути повышения эффективности таких СЭ. Дается описание концепции объемного гетероперехода, который является наиболее перспективным подходом для разработки эффективных полимерных СЭ, при этом использование полимерных тандемных СЭ являются важным направлением развития работ для повышения эффективности в области органической фотовольтаики [1, 2]. Показано, что гибридные (органика-неорганика) наноматериалы являются актуальным и перспективным направлением для повышения эффективности активных слоев органических СЭ [2], а также полимерных светодиодов [3]. Увеличение эффективности полимерных СЭ также зависит от совершенствования и оптимизации свойств органических материалов, методов их обработки и от улучшения структуры самих СЭ. Для решения этой задачи разрабатываются новые стабильные донорные и акцепторные материалы с высокой подвижностью носителей заряда и эффективным оптическим поглощением в видимом спектральном диапазоне. Образуя объемный гетеропереход, такие полимерные и композитные материалы должны иметь с характерный масштаб разделения фаз донора и акцептора в десятки нанометров при оптимальной разности энергий граничных молекулярных орбиталей материалов донора и акцептора. Дается анализ последних достижений в этой области в мире.

Важным направлением современной органической фотовольтаики является разработка фоточувствительных органических полевых транзисторов (ОПТ) на основе сопряженных полимеров [4, 5], которые позволяют контролировать концентрацию и транспорт носителей заряда, напряжением на затворе, а также светом. Нами исследованы электронные и оптоэлектронные свойства транзисторных структур с активным слоем на основе композитных пленок полупроводниковых полимеров РVK и РЗНТ с наночастицами никеля (Ni) [6]. Показано, что в таких ОПТ структурах при небольших концентрациях Ni (5–10 wt.%) наблюдается амбиполярный транспорт, сопровождающийся ростом подвижности носителей заряда в активном слое и эффектом фоточувствительности. Установлено, что фоточувствительность, наблюдаемая в таких ОПТ структурах, связана с особенностями транспорта в пленке полимер-наночастицы Ni, механизм которого определяется модуляцией проводимости рабочего канала ОПТ падающим светом и напряжением на затворе [6]. Проведены исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ), а также фотопроводимости композитных пленок и композитных ОПТ структур на основе пленок РЗНТ:PCBM:Ni с целью выяснения особенностей процессов генерации, транспорта и безизлучательной рекомбинации носителей заряда в таких гибридных системах. Разработаны и исследованы ОПТ с активным слоем на основе композитных пленок РЗНТ:PCBM:Ni. Показано, что в таких структурах при концентрациях РЗНТ:PCBM – 1:1 и никеля (2–5 wt.%) наблюдаются амбиполярный характер ВАХ. Обнаружено, что освещение ОПТ на основе пленок РЗНТ:PCBM:Ni видимым светом приводит к сдвигу порогового напряжения. Показано, что соотношение фотоиндуцированного тока к темновому току при $V_G = -10$ V составляет ~ 2 . Установлено, что в ОПТ на основе пленок

PЗНТ:РСВМ:Ni полевая подвижность носителей заряда увеличивается на порядок, по сравнению с ОПТ на основе пленок чистого PЗНТ [7]. Дан анализ перспектив органических СЭ и органической фотовольтаики в целом на основе последних мировых достижений в этой области. Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-8.

Литература

[1] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds *Handbook of Conducting Polymers* (3rd Ed, NY: CRC Press) P.620 (2007)

[2] А.Н. Алешин Журнал инновационной деятельности *Инновации* **7**(165) 96 (2012)

[3] А.Н. Алешин *Успехи Физ. Наук*, **183** 657 (2013)

[4] Y. Noh, D. Kim, Y. Yoshida, et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 043501 (2005)

[5] T.P.I. Saragi, R. Pudzich, T. Fuhramann-Lieker, et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 143514 (2007)

[6] А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, Ф.С. Федичкин *ФТТ* **54** 1586 (2012)

[7] А.Н. Алешин, *подготовлено к печати* (2014)

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ НА КРЕМНИИ

Е.И. Теруков^{1,2}

¹НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

эл. почта: eug.terukov@mail.ioffe.ru

Бурное развитие солнечной энергетики ставит вопрос, на основе какого материала будет реализован спрос на эффективные фотоэлектрические модули? Современные солнечные модули можно изготавливать на основе следующих полупроводниковых материалов: GaAs, c-Si, a-Si, CIS и CdTe. Солнечные элементы на красителях и органике мы не рассматриваем как кандидатов для применения в большой энергетике в связи с низким КПД и нерешенностью проблем с их долговременной стабильностью.

На сегодняшний день основной объем рынка солнечной энергетики обеспечивается солнечными элементами на кристаллическом (41%) и поликристаллическом кремнии (45%). Остальные 14 % рынка занимают тонкопленочные солнечные модули на основе пленок a-Si, CIS и CdTe.

Исходя из перспектив развития рынка, учитывая такие факторы как наличие исходных компонент в земной коре, а также вопросы, связанные с экологией (как на этапе формирования, так и утилизации солнечных модулей) мы придерживаемся точки зрения о бесперспективности решения задач большой наземной энергетики, ориентируясь на такие материалы, как CdTe, CIS и GaAs. На наш взгляд, кремний был и остается основным материалом на рынке солнечной энергетики и имеет перспективы, как в плане увеличения эффективности, так и снижения стоимости вырабатываемой энергии.

Развитие солнечной энергетики на кремнии основывается на совершенствовании «классических» кристаллических кремниевых элементов, эффективность которых достигает 25 %, разработке гетероструктурных солнечных элементов p-c-Si/p-a-Si:H (HIT-heterojunction with intrinsic thin layers) с КПД 24,7 % и совершенствовании тонкопленочных, многокаскадных солнечных модулей на основе аморфного кремния. В перспективе возможно решение вопросов перенесения (нанесения) тонких пленок кристаллического кремния на стекло или другие подложки методами spin-off или плазмохимического осаждения, что позволит снизить стоимость за счет уменьшения толщины солнечного модуля и увеличить эффективность за счет возможности формирования многопереходных модулей на базе кристаллического кремния.

Дальнейшее улучшение основных параметров солнечных модулей на основе аморфного кремния связано с решением целого ряда как научных, так и инженерных проблем. В научном плане это касается решения вопросов организации оптического поглощения света в активных слоях модуля, улучшения качества активных слоев в гетерокаскадах и самих гетеропереходов, улучшения дизайна модулей, позволяющего уменьшить площадь мертвых зон на поверхности модуля.

Анализируя возможности совершенствования тонкопленочных солнечных модулей на основе кремния можно сказать, что в этой области возможно увеличение КПД модулей до 14–15 %, разработка новых многопереходных структур на основе более дешевых, высокоэффективных материалов, использование альтернативных конструкций модуля (новые подложки и новые технологии корпусирования), адаптации новых удачных технологических решений к условиям промышленного производства.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В ПЛЕНКАХ a-Si:H, ОБЛУЧЕННЫХ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

М.В. Хенкин¹, А.В. Емельянов², А.Г. Казанский¹, П.А. Форш^{1,2}, О.И. Коньков³,
M. Beresna⁴, M. Gecevicius⁴, P. Kazansky⁴

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

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

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

⁴Optoelectronics Research Centre, University of Southampton, UK

тел: (495) 939-4218, факс: (812) 297-1017, эл. почта: mark.khenkin@gmail.com

Тонкие пленки нанокристаллического гидрогенизированного кремния (nc-Si:H) имеют большие перспективы применения в области фотовольтаики и оптоэлектроники. nc-Si:H — материал, состоящий из нанокристаллов кремния, включенных в матрицу аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H). Одним из развивающихся на данный момент методов создания пленок nc-Si:H является кристаллизация a-Si:H лазерными излучением [1]. Эта методика позволяет получать строго локализованную структурную модификацию пленок для создания приборов, а так же может позволить избежать нескольких процессов осаждения пленок при создании микроморфных солнечных элементов (тандемных структур a-Si:H/nc-Si:H). Использование фемтосекундных лазерных импульсов позволяет реализовывать двухфотонное поглощение для однородной по толщине пленки модификации её структуры. Так же облучение сверхкороткими лазерными импульсами приводит к текстурированию поверхности пленок a-Si:H одновременно с процессом их кристаллизации. Подобное текстурирование может быть использовано для увеличения поглощения света солнечными элементами.

Одним из основных недостатков лазерной кристаллизации a-Si:H является выход атомов водорода из пленок [2]. Водород необходим для пассивации оборванных связей в структуре a-Si:H и на границах нанокристаллов кремния с аморфной матрицей. Поэтому контроль концентрации водорода в лазерномодифицированных пленках a-Si:H является важным фактором для получения материала приборного качества. Для уменьшения влияния вызванной лазерной кристаллизацией эффузии водорода на свойства модифицированных пленок мы применили две стратегии: 1) увеличение концентрации водорода в исходных пленках a-Si:H; 2) пост-гидрогенизацию облученных лазерными импульсами пленок a-Si:H. Изучалось влияние выбранных стратегий на структуру и содержание водорода в пленках, а так же на их электрические и фотоэлектрические свойства.

Пленки аморфного кремния осаждались методом плазмохимического разложения газовой смеси силана и аргона. Температуры подложки при осаждении пленок (T_s) составляли для различных серий образцов 130 и 240°C. Это позволило изменять концентрацию водорода в исходных (необлученных) пленках a-Si:H. Лазерная обработка осуществлялась Yb:KGW лазером ($\lambda = 1030$ нм, $\tau = 300$ фс) в сканирующем режиме. Шаг сканирования составлял 2 мкм, что существенно меньше диаметра лазерного пятна на поверхности пленки, который составлял 20 мкм. Плотность энергии лазерных импульсов варьировалась от 30 до 155 мДж/см². Для выявления влияния пост-гидрогенизации на свойства материала часть пленок помещалась в плазму водорода на один час после лазерного облучения.

Для исследования структуры пленок использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Анализ спектров КРС показал, что доля кристаллической фазы в структуре пленок монотонно возрастает по мере увеличения

плотности энергии лазерных импульсов. Таким образом, лазерная обработка позволяет контролируемым образом изменять долю кристаллической фазы в пленках (до 60–70%). Дальнейшее увеличение плотности энергии лазерных импульсов приводит к спалляции и частичной оксидации пленок.

Структурные изменения, вызванные лазерной кристаллизацией, существенно влияют на электрические и фотоэлектрические свойства модифицированных пленок. Темновая проводимость пленок всех исследованных серий увеличивается на несколько порядков величины, когда доля кристаллической фазы становится достаточно высокой для образования связанного перколяционного пути по нанокристаллам между контактами. В тоже время спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом постоянного фототока (МПФ), имеют форму, характерную для a-Si:H для большинства лазерно-модифицированных образцов контрольной серии. В контрольной серии только для пленки с 60% кристалличности происходит изменение формы спектра МПФ, приводящее к спектру, характерному для пленок nc-Si:H. Мы считаем, что этот результат связан с малым вкладом кристаллизованной части пленок в их полную фотопроводимость и, как следствие, в поглощение, измеренное методом МПФ. В свою очередь малая фотопроводимость модифицированных областей обусловлена выходом из них водорода, что приводит к увеличению концентрации дефектов.

Спектроскопия КРС позволила качественно подтвердить уменьшение концентрации водорода в пленках a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами. Интенсивность пика с максимумом около 625 см^{-1} , связанного с колебаниями Si-H связей, заметно падает при увеличении интенсивности облучения пленок, независимо от исходной концентрации водорода в пленках. Однако процедура пост-гидрогенизации (выдерживания в водородной плазме) лазернокристаллизованных пленок a-Si:H, позволила частично восстановить содержание водорода в них.

Известно, что уменьшение температуры подложки при осаждении аморфного кремния приводит к увеличению концентрации водорода в пленках. Мы обнаружили, что высокое содержание водорода в исходных пленках a-Si:H, полученных при низких температурах, изменяет динамику процесса лазерной кристаллизации, однако не позволяет увеличить фотопроводимость получаемого nc-Si:H. В тоже время пост-гидрогенизация кристаллизованных пленок привела к существенному увеличению их фотопроводимости. Форма спектров МПФ пленок этой серии плавно изменяется от «аморфной» к «нанокристаллической» при увеличении интенсивности облучения. Это свидетельствует о том, что пост-гидрогенизация позволила компенсировать потери водорода, вызванные лазерной обработкой, и увеличить вклад нанокристаллической фазы в общую фотопроводимость пленок. Полученные результаты указывают на эффективность пост-гидрогенизации кристаллизованных лазерными импульсами пленок для создания nc-Si:H с оптимальными для оптоэлектроники параметрами.

Литература

- [1] J. Shieh, Z. Chen, B. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **85**(7), 1232-1234 (2004)
- [2] A.V. Emelyanov, M.V. Khenkin, A.G. Kazanskii, P.A. Forsh, P.K. Kashkarov, M. Gecevicius, M. Beresna, P. Kazansky, *Thin Solid Films*, **556**, 410-413 (2014)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.С. Левицкий^{1,2}, А.В. Семенов^{1,2,3}, Д.Л. Орехов³, Е.И. Теруков^{2,3}

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

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

³НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А. Ф. Иоффе

тел: (911)146-60-45, эл. почта: lev-vladimir@yandex.ru

Возникшие в последние десятилетия социальные и экологические проблемы, связанные с использованием традиционных источников энергии, привели к бурному развитию работ в наиболее развитых странах, направленных на использование альтернативных источников энергии. Ведущее место среди них занимают работы, направленные на использование солнечной энергии, в частности, работы по созданию солнечных фотопреобразователей.

Использование аморфного гидрированного кремния в солнечных элементах связано с его большим коэффициентом поглощения и фоточувствительностью в видимой области солнечного спектра, что позволяет формировать эффективные структуры с толщиной активного слоя до 1 мкм. Основным недостатком аморфного гидрированного кремния является фотоиндуцированная деградация его электрических и фотоэлектрических свойств, что приводит к уменьшению со временем КПД тонкопленочных солнечных элементов на основе аморфного гидрированного кремния.

Протокристаллический кремний, структура которого представляет собой аморфную кремниевую матрицу, содержащую включения нанокристаллов кремния, имеет большую по сравнению с аморфным кремнием стабильность фотоэлектрических параметров при световых воздействиях, обладая при этом также большей фоточувствительностью. Это позволяет ожидать увеличения стабильности параметров и эффективности преобразования тонкопленочных солнечных элементов при использовании данного материала.

Целью данной работы являлось получение протокристаллического кремния методом плазмохимического осаждения из газовой фазы, исследование фазового состава и определение размеров нанокристаллов методом рамановской спектроскопии.

Пленки, толщиной 100–500 нм, были получены при разложении смеси моносилана (SiH_4) и водорода (H_2) в плазме ВЧ тлеющего разряда на стеклянную и кремниевую подложки. Мощность разряда и давление газов в реакционной камере варьировались, соответственно, в пределах 1000–2500 W и 0,8–2,8 mbar. Объемное отношение газов в реакционной камере $R_{\text{H}} = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ изменялось от 10 до 31. Информация о структуре пленок получалась из анализа спектров рамановского рассеяния, измеренных с помощью микро-рамановского спектрометра LabRam HR800 при освещении пленок излучением с длиной волны 532 нм.

Результаты рамановской спектроскопии показали, что структура осажденных пленок неоднородна. По мере увеличения толщины пленки происходит переход структуры от нанокристаллической к аморфной. С увеличением давления происходит уменьшение размеров кристаллов и их фазового состава. Увеличение мощности разряда приводит к увеличению размеров получаемых нанокристаллов и фазового состава. Увеличение разбавления водородом также приводит к увеличению размеров получаемых нанокристаллов и фазового состава.

Работа проводилась при поддержке проекта по программе «У.М.Н.И.К.» №143гу от 07 октября 2013 г.

ТУННЕЛЬНЫЙ ТРАНСПОРТ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В АМОРФНОМ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОМ КРЕМНИИ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ КРЕМНИЯ

А.В. Белолипецкий, О.Б. Гусев, И.Н. Ясиевич

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

тел: (812) 297-6132, эл. почта: a_belolipetskiy@mail.ru

Аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H) является одним из основных материалов в производстве тонкопленочных солнечных элементов. Однако этому материалу свойственна фотоиндуцированная деградация. Она вызвана индуцированными светом собственными дефектами (эффект Стеблера–Вронского) [1], которые возникают при прямой безызлучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда из «хвостовых» состояний зон, сопровождаемой разрывом слабых Si–Si связей. Увеличение плотности дефектов приводит к увеличению скорости рекомбинации через эти дефекты и к уменьшению КПД солнечных элементов. Один из способов подавления эффекта Стеблера–Вронского — создание нанокристаллов кремния (Si–NC) в матрице a-Si:H. Современная технология позволяет создавать такие структуры. В работе [2] были рассчитаны основные энергетические уровни для электронов и дырок в Si–NC в матрице a-Si:H в зависимости от размера нанокристалла, а также положение электронного уровня для Si–NC с одной или двумя локализованными дырками, т. е. для экситона и триона.

В данной работе мы представляем результаты теоретического исследования туннельного транспорта электронов и дырок в a-Si:H с Si–NC. Квантовая яма для носителей заряда, сформированная Si–NC, располагается на фоне хвостовых состояний аморфной матрицы. Это делает возможным туннельный уход локализованных электронов и дырок из Si–NC на хвостовые состояния. Туннельный переход возможен двух типов: i) резонансный, без изменения энергии, ii) нерезонансный, сопровождающийся излучением фонона.

Мы провели вычисления вероятности туннельных переходов электрона и дырки, локализованных в Si–NC на основных энергетических уровнях, которые определяются размером Si–NC, на ближайшее хвостовое состояние в зависимости от энергии уровня. Соответствующие вероятности электронного перехода рассчитаны также для экситонов и трионов, т.е. электрона, локализованного в Si–NC с одной и двумя дырками. Результаты вычисления для резонансного туннелирования представлены на рис. 1–2.

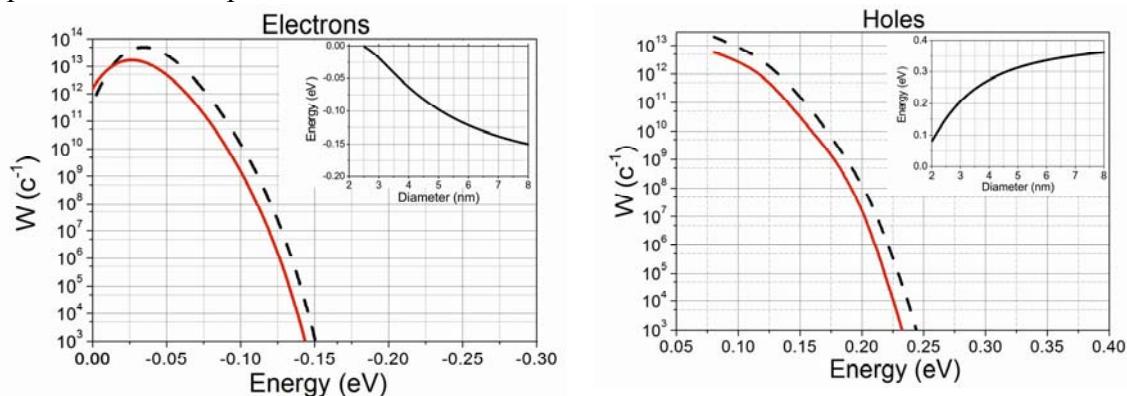


Рис. 1а. Вероятность туннелирования электрона, локализованного в Si–NC на основном уровне, на ближайшее хвостовое состояние в зависимости от энергии уровня (сплошная линия). На вставке приведено положение основного состояния электрона в зависимости от размера нанокристалла.

Рис. 1б. Вероятность туннелирования дырки, локализованной в Si-NC на основном уровне, на ближайшее хвостовое состояние в зависимости от энергии уровня (сплошная линия). На вставке приведено положение основного состояния дырки в зависимости от размера нанокристалла. Пунктирная линия на этих рисунках — вероятность резонансного туннелирования электронов и дырок между ближайшими хвостовыми состояниями.

Как известно из литературы вероятность излучательной рекомбинации экситона в Si-NC порядка 10^4 s^{-1} . Как видно из рис. 1, для нанокристаллов с диаметром меньше 3 нм вероятность туннельного ухода из нанокристаллов существенно выше и для электронов и для дырок. Что касается нанокристаллов большего размера, то для них вероятность туннельного ухода дырки уже становится существенно меньше этого значения (10^4 s^{-1}). В то же время вероятности электронного туннелирования в Si-NC всегда превышают вероятности туннелирования дырок. Поэтому, формирование электронно-дырочной пары в Si-NC происходит в результате первичного захвата фотовозбуждённой дырки с уровня протекания с последующим захватом электрона. В нанокристалле с локализованной дыркой энергия локализации электрона понижается. Следовательно, резко падает вероятность туннельного ухода электрона на хвостовое состояние. На рис. 2 представлены результаты расчёта вероятности туннелирования электрона из экситонного состояния (в нанокристалле имеется одна дырка) и из трионного состояния (в нанокристалле имеется две дырки).

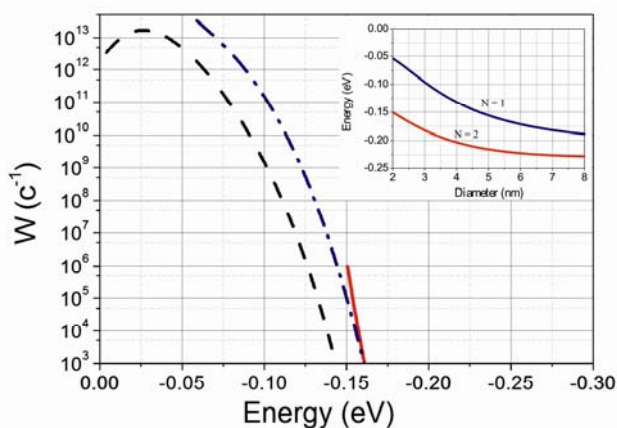


Рис. 2. Вероятности резонансного туннелирования электрона из экситонного состояния (штрихпунктирная линия) и трионного состояния (сплошная линия) на ближайшее хвостовое состояние в зависимости от положения энергетического уровня. На вставке приведены зависимости экситонного и трионного уровня от размера нанокристалла. Пунктирной линией показана вероятность резонансного туннельного перехода между хвостовыми состояниями.

Аналогичные расчёты были проведены для вероятности нерезонансных туннельных переходов, сопровождающихся излучением оптического фотона.

Из полученных результатов следует, что фотолюминесценцию кремниевых нанокристаллов в аморфном гидрогенизированном кремнии можно наблюдать в нанокристаллах с диаметром больше 3 нм, если в нанокристалле локализовалось две дырки и один электрон (трион). Экситонная линия может появиться только для нанокристаллов с размерами больше 5 нм.

Литература

- [1] D.L. Staebler, C.R. Wronski *Appl. Phys. Lett.* **31** 292 (1977)
- [2] А.В. Белолипецкий, О.Б. Гусев, А.П. Дмитриев, Е.И. Теруков, И.Н. Ясевич *ФТП* **48** 249 (2014)

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕН ЭКСИТОННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В КВАНТОВЫХ ЯМАХ CdSe/ZnSe С САМООРГАНИЗОВАННЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

М.В. Еременко¹, А.Н. Резницкий¹, А.М. Минтаиров^{1,2}, J. Kapaldo², J. Merz²

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

²EE Department, University of Notre Dame, Notre Dame, IN, USA

тел: +7 (962) 714-8656, , эл. почта: erjomenko@gmail.com

Актуальность исследований температурной зависимости фотолюминесценции (ФЛ) квантовых ям с самоорганизованными квантовыми точками определяется лучшими характеристиками оптоэлектронных устройств с активной областью, образованной квантовыми точками, по сравнению с аналогичными системами на основе однородных квантовых ям. При этом параметры разработанных устройств в настоящее время далеки от теоретически возможных. Основная причина этого - тушение люминесценции квантовых точек при увеличении температуры. Поэтому понимание микроскопических механизмов влияния температуры на люминесценцию таких объектов представляется важным.

В этой работе исследовалась температурная зависимость ФЛ при стационарной и импульсной накачке в системах двойных квантовых ям CdSe/ZnSe с самоорганизованными квантовыми точками. Исследованные образцы были выращены молекулярно-пучковой эпитаксией на подложке GaAs (001). Детали процесса роста приведены в работе [1].

Совместное рассмотрение температурной зависимости кинетики затухания ФЛ при импульсном возбуждении и температурного тушения интенсивности ФЛ при стационарной накачке, позволяет разделить зависимости от температуры времен излучательной и безызлучательной экситонной рекомбинации [2]. Температурное гашение интегральной интенсивности ФЛ при стационарной накачке описывается выражением,

$$I_{PL}(T) = I_{PL}(0) / \{ 1 + \tau_{rad}(T) / \tau_{nr}(T) \}, \quad (1)$$

где $\tau_{nr}(T)$ и $\tau_{rad}(T)$ времена безызлучательной и излучательной рекомбинации экситонов, соответственно.

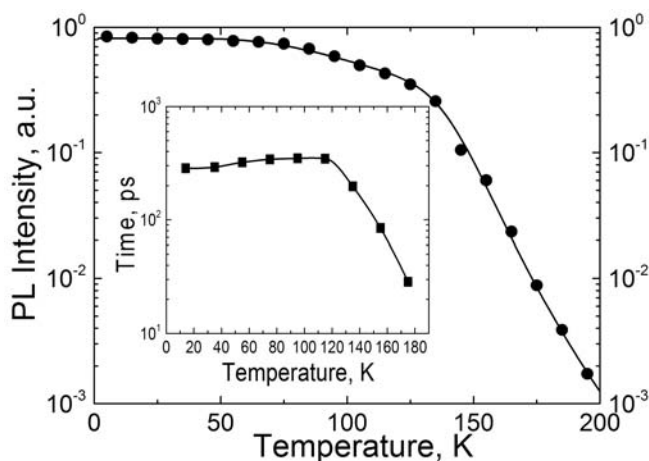


Рис. 1.

Кинетика затухания ФЛ при импульсном возбуждении описывается выражением:

$$I_{PL}(t, T) = I_{PL}(t=0, T) \cdot \exp(-t / \tau(T)), \quad (2)$$

где полное время жизни экситона $\tau(T)$ определяется следующим соотношением

$$\tau^{-1}(T) = \tau_{rad}^{-1}(T) + \tau_{nr}^{-1}(T), \quad (3)$$

которое учитывает наличие излучательных и безызлучательных каналов рекомбинации.

На рис.1 символами приведена температурная зависимость интегральной интенсивности ФЛ при стационарной межзонной накачке $I_{PL}(T)$. Сплошная кривая на этом рисунке - результат подгонки зависимости $I_{PL}(T)$ по формуле, приведенной в работе [3]). На вставке к рис.1 показана зависимость от температуры полного времени жизни $\tau(T)$.

Совместное решение уравнений (1) и (2) приводит к выражениям для времени безызлучательной (4) и излучательной (5) рекомбинации экситонов:

$$\tau_{nr}(T) = I_{PL}(0) * \tau(T) / \{I_{PL}(0) - I_{PL}(T)\} \quad (4)$$

$$\tau_{rad}(T) = I_{PL}(0) * \tau(T) / I_{PL}(T) \quad (5)$$

Температурные зависимости времен $\tau_{rad}(T)$ и $\tau_{nr}(T)$ приведены на Рис.2 сплошными треугольниками и открытыми кружками, соответственно.

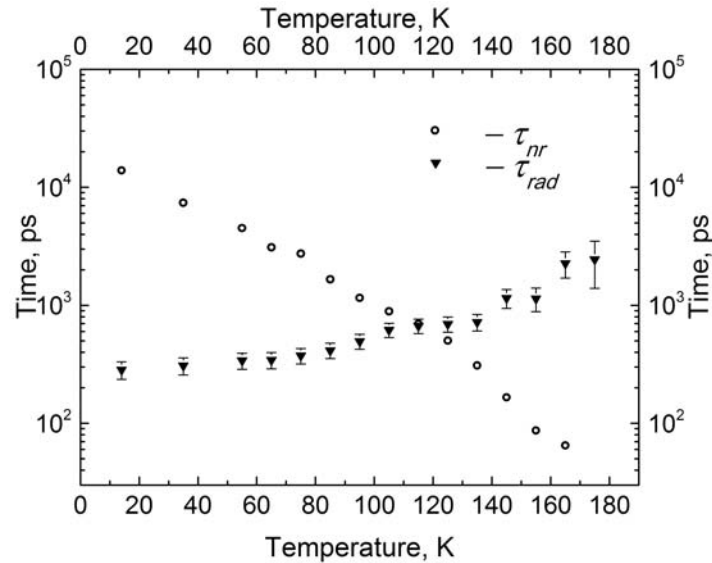


Рис. 2.

Как видно из полученных данных процессы, связанные с безызлучательной рекомбинацией экситонов, экспоненциально быстро нарастают с температурой и становятся доминирующими при $T > 100$ К. Эти результаты согласуются с данными, приведенными в работе [3].

Наиболее интересным результатом, полученным в настоящей работе, является обнаружение зависимости от температуры времени излучательной рекомбинации экситонов $\tau_{rad}(T)$: в области низких температур τ_{rad} практически не зависит от температуры, а в области $T > 80$ К τ_{rad} начинает монотонно возрастать, увеличиваясь к концу доступного для измерений диапазона практически на порядок.

Как известно, время излучательной рекомбинации экситонов в квантовых точках не зависит от температуры вплоть до температур, вызывающих заселение второго уровня размерного квантования, в то время как τ_{rad} экситонов в квантовых ямах растет с температурой линейно, или даже быстрее [2, 4]. Таким образом, наблюдаемая зависимость $\tau_{rad}(T)$ может быть интерпретирована как изменение мерности излучающих экситонных состояний в исследованных объектах от нульмерных при низких температурах к двумерным в области температур выше азотной.

Литература

- [1] A. Reznitsky, A. Klochikhin, S. Permogorov, V.V. Korenev, I. Sedova, S. Sorokin, A. Sitnikova, S. Ivanov. *Phys. Status. Solidi C* **6**, 2695 (2009)
- [2] M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Colocci, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **44**, p.3115 (1991)
- [3] А.Н.Резницкий, А.А.Клочихин, М.В.Еременко, *ФТТ*, **48**, с. 345 (2014)
- [4] H. Gotoh, H. Ando and T. Takagahara, *J. App. Phys*, **81**, 1785 (1997)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФРАГМЕНТОВ ГРАФЕНА, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ, ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

А.В. Сиклицкая^{1,3}, С.Г. Ястребов¹, М.С. Чекулаев^{1,2}, Т. Wejrzanowski³

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

²СПб НИУ ИТМО, Санкт-Петербург

³Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland

эл. почта: mchs89@gmail.com

Необычно интенсивное поглощение электромагнитных волн микроволнового диапазона спектра образцами аморфного углерода, легированного кобальтом, наблюдалось в работе [1] и было связано нами с особенностями строения его структуры [2]. Принято считать, что такой материал содержит фрагменты графеновых плоскостей, интеркалированных кобальтом (ФГПИК), а на его свойства влияет термический отжиг [2]. Поэтому целью исследования явилось исследование структуры ФГИП при различных температурах отжига. На основе анализа экспериментальных данных, проведенных нами в работе [2], в качестве начальных условий были заданы координаты атомов в кластере, для которого справедлива приближенная стехиометрическая формула CoC_2 (см. рис.1).

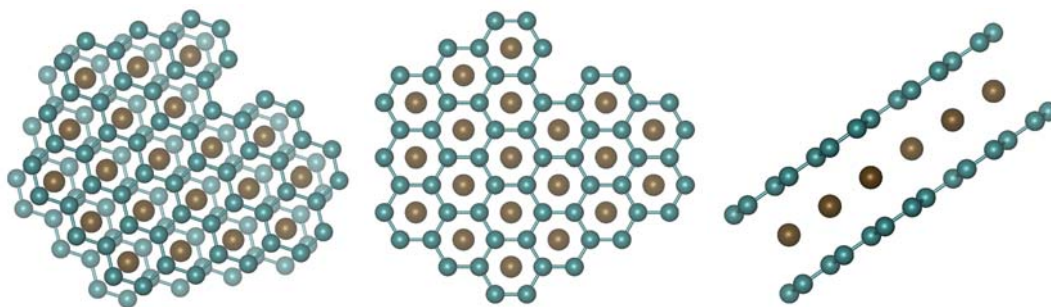


Рис. 1.: Начальная конфигурация атомов. Атомы Co расположены над центрами углеродных колец. Расстояние между атомами: C–C равно 1.42 Å, Co–Co — 2.46 Å, между плоскостями Co–C — 2.5 Å

Начальное распределение расстояний представляет собой дельта-функцию (рис. 2)

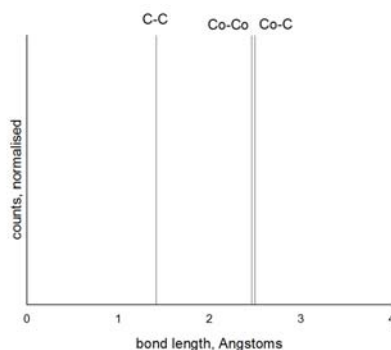


Рис. 2. Распределение расстояний в кластере, изображенном на Рис.1: максимум дельта функции для связи C–C, Co–Co и Co–C находится на 1.42 Å, Co–Co — 2.46 Å и 2.5 Å, соответственно.

Минимизация силового поля в кластере проведена в рамках метода Car Parrinello Molecular Dynamics [3] (оригинальный код CPMD). Кроме того, применялся нагрев в термостате Нозе [4] с последующей релаксацией структуры до 20 К (рис. 3), 100 К (рис. 4) и 300 К (рис. 5), соответственно. Определялись распределения

межатомных расстояний в кластере для каждой температуры (рис. 2-5). Видно, что с ростом температуры возрастает доля sp^3 связей.

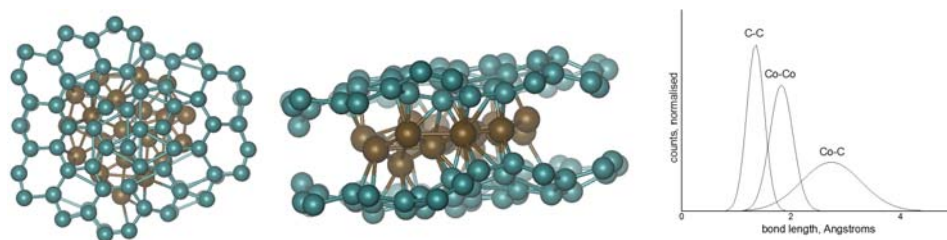


Рис. 3. Кластер, изображенный на рис. 1, после нагрева до 20 К. Расстояние между атомами уменьшается, образуются новые связи (слева). Распределение расстояний в кластере, нагретом до 20 К. Среднее расстояние С–С равно 1.35 Å, Co–Co равно 1.82 Å, Co–С равно 2.73 Å (справа).

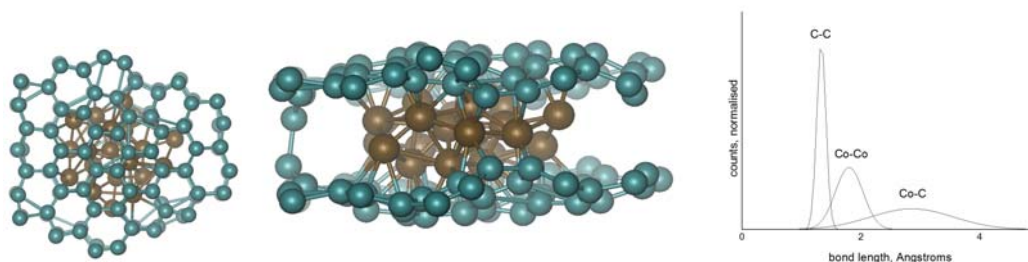


Рис. 4. Кластер, изображенный на рис. 1, после нагрева до 100 К. Продолжается образование новых связей между атомами (слева). Распределение расстояний в кластере, нагретом до 100 К. Среднее расстояние С–С равно 1.33 Å, Co–Co — 1.8 Å, Co–С — 2.86 Å (справа).

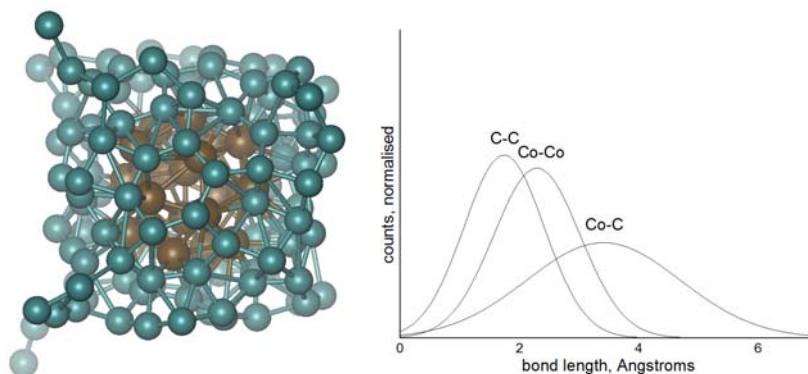


Рис. 5. Кластер, изображенный на рис. 1, после нагрева до 300 К. Атомы кобальта формируют ядро, а углерод – оболочку, происходит инкапсуляция кобальта (слева). Распределение расстояний в кластере, нагретом до 300 К. Среднее расстояние С–С равно 1.74 Å, Co–Co — 2.29 Å, Co–С — 3.4 Å (справа).

Из рисунков также видно, что с ростом температуры, наблюдается агрегация атомов кобальта в сферическую каплю. Одновременно происходит трансформация фрагментов графеновых плоскостей в стенки капсулы, облегчающие кобальтовое ядро. Т.е. в рассмотренном нами случае имеет место инкапсуляция нанокластера кобальта в углеродную оболочку.

Литература

- [1] L. V. Lutsev, S. V. Yakovlev, T. K. Zvonareva, A. P. Alexeyev, A. P. Starostin, S. P. Kozyrev *J. Appl. Phys.* **97** 104327/16 (2005)
- [2] S. V. Kozyrev, V. I. Ivanov-Omskii, S. G. Yastrebov, T. K. Zvonareva, M.S. Chekulaev, A. V. Siklitskaya *Nanosist.: fiz. him. mat.* **5** 192 (2014)
- [3] R. Car, M. Parrinello *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471 (1985)
- [4] S. Nose *J. Chem. Phys.* **81** 511 (1984)

NEW GENERATION SOLAR PHOTOVOLTAIC MODULES AND INSTALLATIONS WITH MULTIJUNCTION CELLS AND SUNLIGHT CONCENTRATORS

V.D. Rumyantsev

Ioffe Physical Technical Institute, 26 Polytechnicheskaya str., St.-Petersburg

e-mail: vdrum@mail.ioffe.ru

During last decade, a new branch of the power engineering is being formed in the world based on the photovoltaic conversion of the sunlight in semiconductor solar cells (SCs). Crystalline Si remains to be the basic material for solar modules: about 83% of all modules are being fabricated on the base of crystalline Si, about 14% - on the base of thin-film structures, and about 3% - on the base of other types of structures. Among the latter ones the modules converting the concentrated sunlight are situated. In the new generation concentrator modules, multijunction SCs with nano-heterostructures based on III-V compounds are used. Every such a SC consists of three photoactive sub-cells GaInP/GaInAs/Ge with connected in series p-n junctions in a monolithic structure. Each sub-cell operates in his own part of solar spectrum region resulting in the optimal sunlight conversion and ensuring the 40-44% efficiency. In the terrestrial power engineering, because of comparatively high cost of the technological process for multijunction SCs, wide application of them is feasible only at their joint use with cheap in production optical components, as a rule, Fresnel lenses, concentrating solar radiation on a comparatively small SC chip surface. The optical axis of the pair "concentrator – SC" should be directed towards the Sun. In practice, at concentration ratios of 500 – 1000x and greater, the accuracy of the mutual alignment of the pair components and the angular accuracy of sun-tracking appear to be high. The resulting economy of the concentrator modules is determined by high SC efficiency values being 2-3 times as large as those of other type SCs. Both drastic decrease in semiconductor materials' consumption due to light concentration, as well as increase in power generation during daylight owing to sun-tracking, are achieved in this case. Being a more high-tech approach, this direction of developments became to be later in progress compared to other approaches to solar power engineering. However, it has the highest potential for further progression.

First of all, there exists a prospect for further raising in the efficiency by developing SC structures with the number of the p-n junctions greater than three. It is expected that real efficiency values about 50% of the sunlight conversion can be achieved in (4-6)-junction structures during coming years. At the same time, it should be realized that, to obtain high resulting efficiency of photovoltaic conversion in power installations at long life operation, it is important to ensure an optimum module design from the point of view of optics and heat engineering. The estimates indicate that approximately 80% of costs for consumed materials and manufacturing such installations are accounted just for modules and also for mechanical systems for their mounting and rotating in correspondence with the Sun disc movement. The present communication will be devoted to consideration of the basic problematic aspects in creating new generation solar modules and installations regarding the conditions of radiation concentration, photovoltaic conversion, residual heat removal and tracking to the sun. The results of the investigations, which have been recently obtained by the Ioffe Institute team in conducting corresponding research work, will be presented.

The Photovoltaic Lab of the Ioffe Institute, St.Petersburg, at its foundation at the border of 70s – 80s, inherited a wide experience of pioneer investigations in the field of optoelectronic devices based on III-V semiconductors: semiconductor lasers; LEDs; solar cells for space applications. At the very beginning stage, it was headed for development of the whole set of the concentrator photovoltaics problems: solar cells, optical concentrators, cooling systems, sun trackers, and characterization equipment.

The main peculiarities of the developed at Ioffe Institute concentration systems are the following. Three-junction SCs with efficiency in the range of 40% at concentration of 500 “suns” were developed. Advanced composite "silicone-on-glass" Fresnel lenses and panels were created. The panels with 128 or 288 lenses on one base were fabricated. Advanced concentrator module design has been proposed and realized being compatible with ordinary flat plate modules by basic structural materials and technology. Sun-tracker systems ensuring the tracking accuracy of ± 0.1 angle degree with supporting structure for concentrator arrays have been designed and fabricated. Computerized indoor and outdoor testers ensuring in-line control and on-line monitoring the concentrator modules operation have been developed and manufactured. The forecasted lifetime of the terrestrial power installations under development is more than 20 years.

СОЗДАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Д.А. Малевский, Д.А. Андронников, В.Р. Ларионов, П.В. Покровский,
В.Д. Румянцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Тел.: +7(812)292 7394, e-mail: dmalevsky@scell.ioffe.ru

Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии является наиболее перспективным направлением возобновляемой энергетики. Солнечные батареи являются основным источником электроэнергии на космических аппаратах и получают все большее применение на Земле. В производстве солнечных батарей большое значение имеет качественный выходной контроль, который может быть осуществлен только с использованием оборудования на основе имитаторов солнечного излучения.

Для тестирования кремниевых и тонкопленочных батарей в настоящее время преимущественно используется оборудование на основе имитаторов с лампами постоянного горения, имитирующих условия прямого, неконцентрированного солнечного освещения.

Спектр излучения таких имитаторов отличается от солнечного, поэтому они не могут быть использованы для тестирования современных батарей на основе каскадных фотоэлектрических преобразователей. Высокая тепловая мощность приводит к разогреву измеряемой батареи, что так же увеличивает погрешность измерения. Кроме того для тестирования концентраторных батарей и каскадных солнечных элементов необходимы импульсные имитаторы с расходимостью лучей как у солнечного излучения, а также обеспечивающие интенсивность облучения от одного до трех тысяч «солнц».

Для решения этих задач были разработаны измерительные комплексы, обеспечивающие тестирование каскадных солнечных элементов и батарей в условиях их производства и эксплуатации.

Измерительные комплексы обладают следующими характеристиками:

- стабильность интенсивности импульсного излучения в течение измерения (от 1 до 3 мс);
- Точное воспроизведения спектров в имитаторах солнечного излучения, соответствующих как космическим, так и наземным условиям работы солнечных батарей;
- широкий диапазон интенсивностей импульсного облучения от одного до пяти тысяч «солнц»;
- высокая точность воспроизведения угловой расходимости солнечного излучения;

Измерительные комплексы внедрены для тестирования в условиях производства космических солнечных батарей на предприятиях Роскосмоса:

- «НПП «Квант»;
- «Информационные спутниковые системы им. Решетнева»;
- РКК «Энергия»;
- "ВПК "НПО Машиностроения".

В настоящее время выходной контроль значительной части отечественных космических солнечных батарей осуществляется с помощью данных измерительных комплексов.

Измерительные комплексы для тестирования наземных каскадных солнечных элементов и фотоэлектрических модулей внедрены в следующих российских и зарубежных организациях:

- НИИ прикладной акустики;
- Институт физики полупроводников им. Ржанова;
- Санкт-Петербургский Академический Университет
- НТЦ Тонкопленочных технологий при ФТИ им. А.Ф. Иоффе
- National Renewable Energy Laboratory (США);
- Spectrolaba boeing company(США);
- Фраунгоферовский институт солнечных энергосистем (Германия);
- ОСРАМ (Германия),
- RicercaSistemaEnergetico (Италия).

Для долговременного тестирования солнечных батарей были разработаны системы мониторинга обеспечивающие непрерывное измерение параметров в натуральных условиях - при естественном солнечном излучении. При этом осуществляется непрерывная запись параметров окружающей среды: интенсивность солнечного излучения, температура окружающей среды и температура солнечных батарей, скорость и направление ветра. Для передачи данных на центральный сервер осуществляется подключением систем через 3G модемы. На данный момент данные находятся в свободном доступе.

Системы мониторинга наземных солнечных батарей запущены в эксплуатацию в Санкт-Петербурге, Якутске, Владивостоке, Горно-Алтайске, Махачкале, Астрахани и Уфе.

По результатам проведенных работ было опубликовано 15 статей и получено 8 патентов.

Итогом всей работы явилось создание и внедрение уникальных, измерительных комплексов, широко используемых в разработках и производстве космических и наземных солнечных батарей и имеющих большое значение для развития солнечной энергетики в стране и мире.

КАРТОГРАФИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОГО ЛАЗЕРНОГО ИМИТАТОРА СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

И.Е. Свитенков, Н.В. Ржеуцкий

Институт физики НАН Беларуси, Минск

тел: (017) 294-91-91, факс: (017) 284-08-79, эл. почта: i.svitsiankou@ifanbel.bas-net.by

Анализ локальных параметров солнечного элемента по всей его поверхности со спектральным разрешением позволяет выявлять локальные дефекты на всей его площади на разной глубине однопереходного или в различных светопоглощающих слоях многопереходного солнечного элемента. Локальное освещение поверхности белым светом, соответствующим действующему стандарту для солнечного имитатора, возможно за счет формирования локального полихроматического лазерного пятна освещения на поверхности солнечного элемента при фокусировке на поверхность пространственно совмещенных пучков излучения набора лазеров с длинами волн, принадлежащими различным участкам солнечного спектра, при установленном соотношении интенсивностей их излучения, соответствующем существующему стандарту имитатора и суммарной интенсивности излучения в одно или несколько солнц.

Измерение локальных нагрузочных характеристик и определение параметров солнечных элементов проводилось с использованием двумерного сканирования сфокусированным монохроматическим или полихроматическим лазерным излучением поверхности солнечного элемента. Сведение призмой в один световой пучок излучения шести лазерных источников света с длинами волн излучения 405, 532, 650, 780, 850 и 980 нм позволило проводить измерение характеристик при локальном освещении солнечных элементов как на отдельных длинах волн, так и при полихроматическом освещении белым светом, соответствующим действующему стандарту ASTM E927-10 для солнечного имитатора, в котором установлено фиксированное соотношение вкладов шести спектральных интервалов солнечного спектра от 400 до 1100 нм с протяженностью каждого интервала в 100–200 нм в спектр имитатора солнечного излучения (таблица 1, рис. 1). При площади светового пятна на поверхности солнечного элемента, например, 1 мм² достаточно суммарной мощности шести лазеров, равной 1 мВт, для обеспечения локального освещения его поверхности стандартизованным белым светом на уровне в одно солнце. Для гомогенизации излучения в поперечном сечении полихроматического лазерного пучка предусмотрена возможность пропускания его через оптоволокно длиной ~ 1 м.

Таблица 1. Процентное соотношение вкладов излучения шести спектральных интервалов в солнечный спектр, задаваемое стандартом имитатора солнечного излучения ASTM E927-10.

Диапазон длин волн, нм	Вклад в солнечный спектр, %
400 - 500	18.4
500 - 600	19.9
600 - 700	18.4
700 - 800	14.9
800 - 900	12.5
900 - 1100	15.9

Измерялось распределение по поверхности локальных значений напряжения

холостого хода, тока короткого замыкания и максимальной эффективности солнечных элементов и определялись пределы изменения этих параметров.

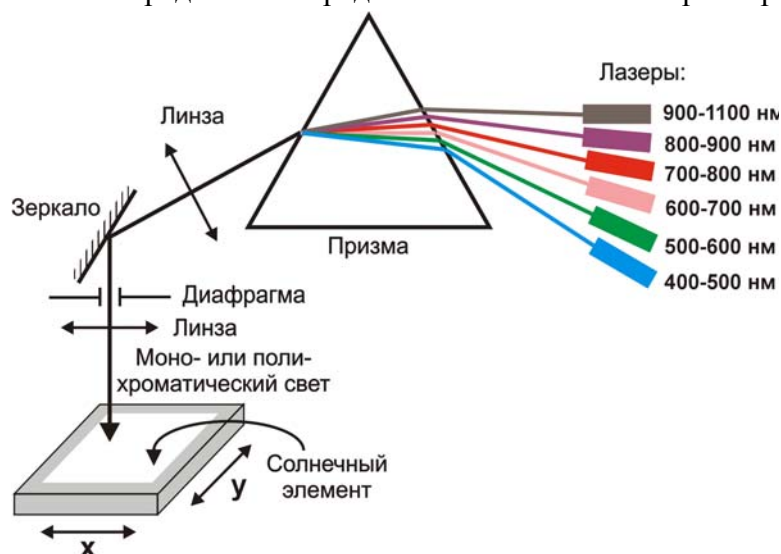


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для картографирования параметров солнечных элементов.

Влияние различных спектральных компонент солнечного спектра на работу солнечного элемента оценивалось в отдельных точках его поверхности по отношению разности выходной электрической мощности при освещении излучением всех лазеров и при выключенном одном из них к мощности излучения этого лазера.

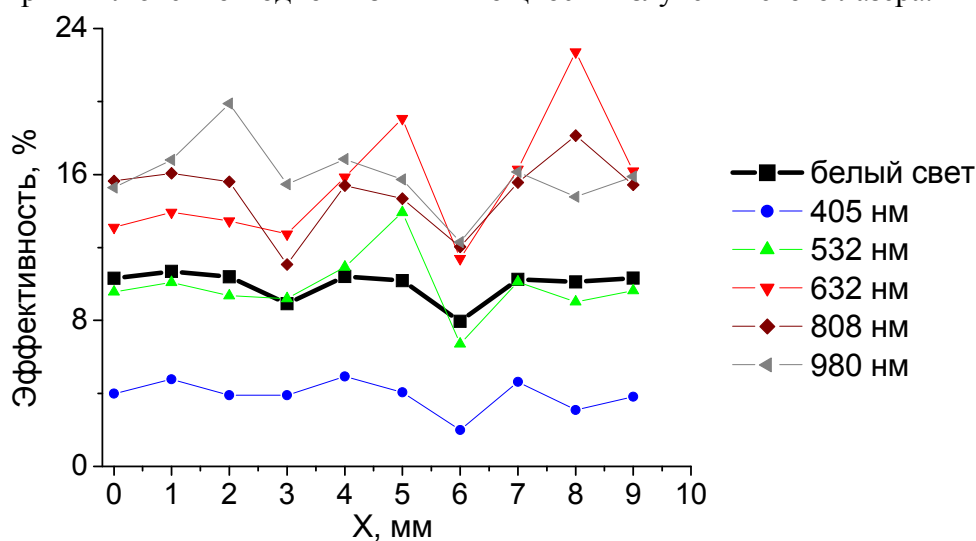


Рис. 2. Измеренная эффективность фотовольтаического преобразования кремниевого солнечного элемента при освещении белым светом в 10 точках прямого отрезка на его поверхности и отношение разности выходной электрической мощности при освещении излучением всех лазеров и при выключенном одном из лазеров к мощности излучения этого лазера.

Из рисунка видно, что наименьший вклад в фотовольтаическое преобразование вносит лазер, излучающий на длине волны 405 нм, тогда как наибольшее влияние оказывают лазеры на 633, 808 и 980 нм. Разброс значений эффективности для этих лазеров обусловлен различием в поглощении излучения в разных точках солнечного элемента. Таким образом, метод сканирования поверхности и определения параметров в различных точках при освещении белым светом и со спектральным разрешением является чувствительным к неоднородностям состава солнечного элемента.

МОНИТОРИНГ ДЕГРАДАЦИИ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Д.А. Богданов^{1,2}, А.В. Бобыль¹, Г.А. Горбатовский¹, С.А. Кудряшов^{1,2}.

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

²СПб АУ НОЦНТ РАН, Санкт-Петербург

тел: (965) 751-1006, эл. почта: dmitrii.a.bogdanov@gmail.com

Одним из недостатков фотоэлектрических преобразователей на основе аморфного и микрокристаллического кремния является явление светоиндуцированной деградации (эффект Стаблера-Вронского) [1], приводящей к снижению эффективности работы установок на величину 10–15% [2] (при нормальных условиях), и более 15% при снижении средней температуры эксплуатации.

Однако, одновременно с процессом фотоиндуцированной деградации, идёт термически активируемый процесс отжига оборванных связей в материале, приводящий к восстановлению эффективности работы преобразователей. Скорость и величина деградации зависят от мощности потока солнечного излучения, падающего на поверхность панели, и рабочей температуры панели [3]. Таким образом, колебания мощности излучения и температуры оказывают влияние на величину деградации и могут приводить как к снижению, так и к росту эффективности работы преобразователей. Такое нелинейное изменение характеристик преобразователей затрудняет моделирование работы энергоустановок, расчёт окупаемости проекта и снижает общую надёжность энергосистемы.

Для эксплуатации крупных фотоэлектрических энергоустановок, построенных на основе a-Si и μ c-Si тонкоплёночных модулей критически важным является создание систем мониторинга величины деградации. Применение таких систем позволит повысить надёжность работы и обслуживания существующих солнечных энергоустановок, точнее рассчитывать сроки окупаемости новых проектов. Существующая методика измерения эффективности преобразования солнечной энергии требует установки дорогостоящих пиранометров. Данная методика требует синхронного снятия показаний с фотоэлектрического модуля и с пиранометра, постоянного обслуживания пиранометра и очищения поверхности модуля.

В то же время, оценка степени деградации фотопреобразователя может производиться на основе данных измерений напряжения и тока модуля в точке максимальной мощности. На рис. 1 представлены смоделированные семейства зависимостей мощности от тока при различных мощностях излучения для фотоэлектрического преобразователя до и после деградации. Точки максимальной мощности модулей до и после деградации располагаются на линиях, аппроксимируемых прямыми. При деградации полупроводникового материала вольт-амперные характеристики модуля изменяются – снижаются значения тока короткого замыкания и фактор заполнения (FF) ВАХ преобразователя, так же снижается угол наклона прямой, аппроксимирующей точки максимальной мощности. Таким образом, изменение угла наклона прямой или коэффициента пропорциональности между током и напряжением в точке максимальной мощности позволяет оценить величину деградации свойств полупроводникового материала и определить значение деградации на основе модели.

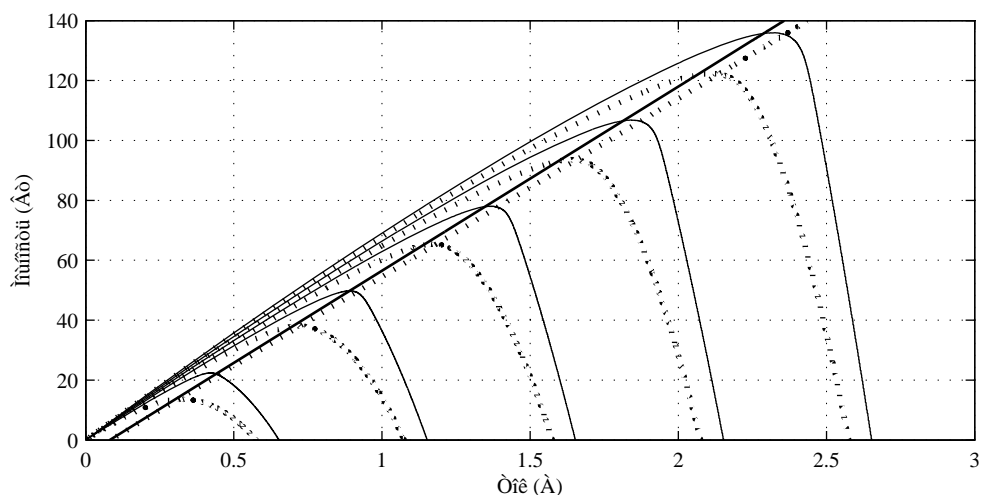


Рис.1. Семейства зависимостей мощности, генерируемой фотоэлектрическим преобразователем, от тока при различных мощностях излучения, для модуля до и после деградации.

На основе данных мониторинга работы экспериментальной энергоустановки в ФТИ им. Иоффе были вычислены коэффициенты наклона ВАХ для тандемных α -Si/ μ s-Si модулей типа Pramac. График изменения коэффициента наклона зависимости мощности от тока представлен на рис. 2.

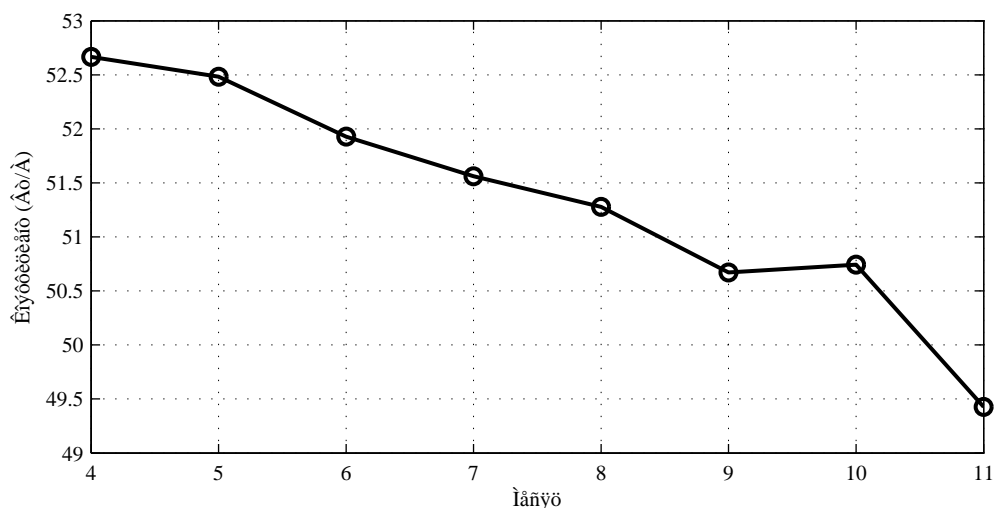


Рис.2. Изменение коэффициента наклона зависимости мощности от тока в точке максимальной мощности.

Заключение

Данный метод мониторинга позволяет качественно оценивать процессы деградации и восстановления свойств фотоэлектрических преобразователей на основе α -Si и μ s-Si. Для количественной оценки деградации на основе данного метода необходимо применение моделирования деградации ВАХ модуля. Преимуществом данного метода является отказ от использования пиранометров и простота реализации.

Литература

- [1] D.L. Staebler, C.R. Wronski. *Appl. Phys. Lett.*, 31, 292 (1977)
- [2] A. Kołodziej, Staebler-Wronski effect in amorphous silicon and its alloys. *Optoelectronics review* 12, pp. 21–32, (2004)
- [3] В.М. Емельянов, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков *Письма в ЖТФ*, 39, 20, 40 (2013)

РЕЗУЛЬТАТЫ ГОДОВОГО МОНИТОРИНГА ПЯТИКАНАЛЬНОЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ В ПЕРИОД С 21 АПРЕЛЯ 2013 г. ПО 20 АПРЕЛЯ 2014 г. г. САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

В.Н. Вербицкий¹, Г.А. Иванов¹, С.А. Кудряшов¹, Е.М. Ершенко¹, А.В. Бобыль¹,
Е.И. Теруков^{1,2}, Г.А. Горбатовский¹

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

²НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе

тел.(812) 292-71-73, эл. почта:vnverbitskiy@mail.ru

Темпы роста элементов солнечной энергетики возрастают с каждым годом. Во многих иностранных статьях приводится эффективности солнечных энергоустановок на различных частях мира. Тем не менее, большинство работ ограничены лишь одним типом солнечных модулей. Но бывают и исключения, например в статье “Influences on the energy delivery of thin film photovoltaic modules” приводятся результаты различных тонкопленочных модулей с одним и более переходами в течении года. Представленная система находится в университете Лафборо, Великобритания.

Целью нашей работы является сравнение эффективности использования солнечных модулей, изготовленных по различным технологиям в условиях северо-западной части Российской Федерации.

На испытательном полигоне, расположенном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе г. Санкт-Петербург, в течение года проводился мониторинг выработки энергии от 5 солнечных модулей, из которых: 2 солнечных модуля Pramac MCRH P7L по 125 Вт каждый (технология oerlikon, структура a-Si/ μ c-Si), модуль Sharp NA-851(WQ) (структура a-Si/ μ c-Si) и 2 монокристаллических 2х сторонних солнечных модуля 150Вт и 70 Вт соответственно. Период мониторинга с 21 апреля 2013 по 20 апреля 2014 г. По полученным результатам был построен график (рис.1.).

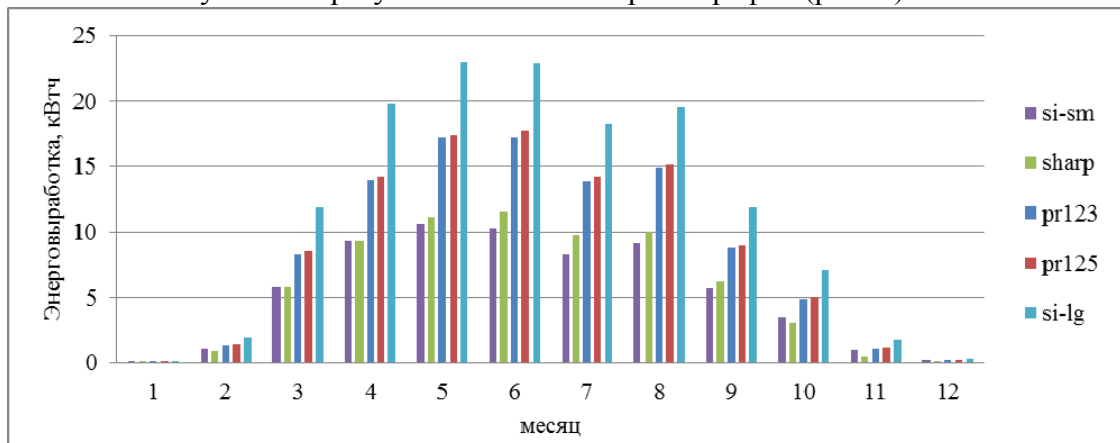


Рис. 1. Энерговывработка модулей испытательного стенда по месяцам, расшифровка условных обозначений в таблице 1.

При сравнении энерговывработки от модулей на основе тандемной структуре a-Si/ μ c-Si sharp с монокристаллическим si-sm, получена зависимость, что в зимние месяцы выработка у si-sm больше, чем у sharp, а ближе к лету наоборот. Стоит отметить, что мощность sharp выше, чем у si-sm. Это может быть связано как с температурным влиянием на напряжения солнечных модулей, так и с улучшенной работой двухсторонних монокристаллических модулей под слоем снежного покрова, за счет преобразования тыльной стороной отраженного солнечного излучения.

Используемые модули были измерены на имитаторе солнечной радиации, расположенном в НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе. В таблице 1 приведены изменения в параметрах максимальной мощности солнечных модулей.

модель	Pramac MCPH P7L 125 Вт		NA-851(WQ)	2х сторонний	
	pr123	pr125	sharp	si-sm	si-lg
тип структуры	α -Si/ μ c-Si			mono c-Si	
Мощность, Вт (до эксплуатации)	128,59	129,55	89,27	64	147
Мощность, Вт (после года эксплуатации)	107,79	106,38	71,23	64,4	не измерялся
Потеря мощности, Вт	-20,8	-23,17	-18,04	-	-
*Потеря мощности, %	13,77	14,09	16,20	-	-

*Расчет использовался с учетом стабилизированной мощности, указанной в спецификации к модулю. Для модулей pramac и sharp стабилизированная мощность составляет 125 Вт и 85 Вт соответственно.

Заключение

После года эксплуатации модулей характеристики тандемных структур на основе α -Si/ μ c-Si потеряли порядка 14% для промышленных модулей pramac и 16% для модуля sharp.

Изменение параметров монокристаллического модуля si-sm находится в пределах погрешности измерения, а также обусловлена не оптимизированной системой держателей имитатора для модулей небольших размеров.

Литература

[1] R. Gottschalg n, T.R.Betts,A.Eeles,S.R.Williams,J.Zhu “Influences ontheenergydeliveryofthin film photovoltaicmodules” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume **119**, December 2013, Pages 169–180

[2] Manual Pramac MCPH P7L, *Sharp NA-851(WQ)*, Davis Vantage Pro

РАЗРАБОТКА И ТЕСТИРОВАНИЕ ПРОГРАММНО-АППАРАТНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ОЦЕНКИ ХАРАКТЕРИСТИК КОММЕРЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАНЕЛЕЙ

Д.А. Кудряшов, А.О. Монастыренко, А.С. Гудовских

Санкт-Петербургский Академический университет–научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Санкт-Петербург

тел: (812) 448-6980 (5070), факс: (812) 448-6980 (5070),

эл. почта: kudryashovda@gmail.com

Альтернативные источники энергии привлекают все большее внимание, особенно в последнее время в связи с возросшим числом техногенных аварий, а порой и трудностями с подведением линий электропередач. Солнечная энергия на сегодняшний день является наиболее доступной, а фотопреобразователи солнечного излучения совершенствуются с каждым днем. В настоящее время для потребителя доступен широкий ассортимент коммерческих солнечных фотопреобразовательных панелей с различными характеристиками. Зачастую производители панелей указывают лишь максимальные характеристики, измеренные в идеальных (лабораторных) условиях. В реальных же условиях вырабатываемая мощность солнечной панели может значительно отличаться от заводской. Причиной тому могут быть, например некорректное расположение панели, неблагоприятные атмосферные условия, повышенная или пониженная температура. Оценить потенциальную, приближенную к реальным условиям (в течение выбранного промежутка времени) выработку электроэнергии солнечной панелью позволит разработанный программно-аппаратный комплекс. Комплекс состоит из электронной программируемой нагрузки – в данном случае АТН8030 фирмы Актаком, персонального компьютера (на базе Pentium 4) и разработанной программы управления электронной нагрузкой (рис. 1).

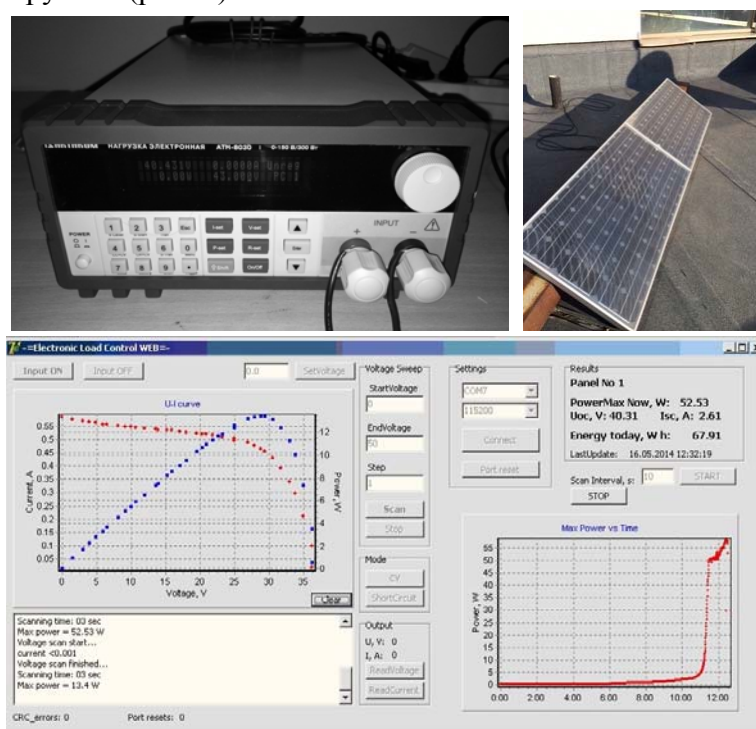


Рис. 1. Состав программно-аппаратного комплекса.

В качестве исследуемой была выбрана солнечная фотоэлектрическая панель на основе кристаллического кремния фирмы «Солнечный ветер» (г. Краснодар). Заявленная производителем максимальная мощность панели составляет 100 Вт. Панель располагалась на крыше Академического университета (Санкт-Петербург) в южном направлении и под углом 30 градусов.

Разработанный комплекс отличается высокой скоростью регистрации данных – скорость развертки напряжения 20 В/с при шаге 1 В. Точка максимальной мощности определяется программно. Вольтамперные характеристики фиксируются каждые 10 секунд. Запись данных ведется в базу данных Access. Имеется удобный интерфейс для просмотра и вывода на печать записанных данных за любой промежуток времени (рис. 2).

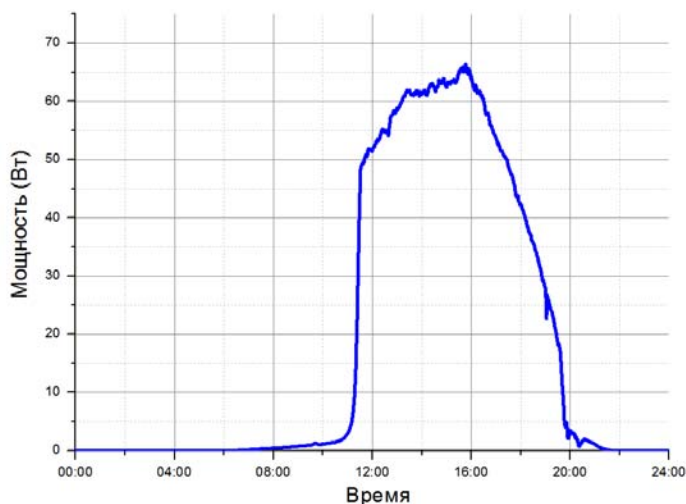


Рис. 2. Вырабатываемая мощность тестируемой солнечной панели в течение суток 24 апреля 2014 в Санкт-Петербурге.

Комплекс обладает высокой стабильностью в работе – практически не требует присутствия оператора. Данные по суточной выработке электроэнергии автоматически отсылаются на сайт в интернете. По ссылке <http://renelab.ru/monitoring> можно ознакомиться с работой комплекса в текущий момент времени. На рис. 3 приведены данные мониторинга, полученные с помощью программно-аппаратного комплекса с ноября 2013 по май 2014 года.

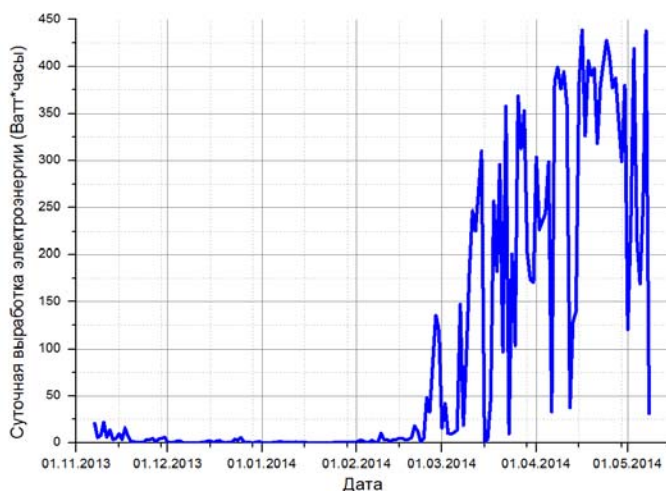


Рис. 3. Суточная выработка электроэнергии тестируемой солнечной панели в течение 6 месяцев.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abdelghany M. 181
Abolmasov S.N. 341
Achimova E. 215
Akanaev B.A. 276
Arroyo Carrasco M.L. 326

Baranovskii S.D. 9
Bayer M. 305
Beresna M. 388

Finger F. 64
Fuentes-Garcia A. 326

Gecevicius M. 388
Gomeniuk Yu.V. 83

Iturbe-Castillo M.D. 326
Itzmoyotl A. 69, 325

Jager J. 305

Kapaldo J. 393
Kazansky P. 388
Kent A.J. 305
Kolobkova E.V. 181
Kosarev A. 69, 325

Lambertz A. 64
Lysenko V.S. 83
Lytvyn O. 215

Maksimova. S.Ya. 53
Manabaev N.K. 53

Manakov S.M. 276
Martinez H. 325
Martinez Irvias B.A. 326
Merz J. 393
Meshalkin A. 215
Mikhailova S.L. 53
Moreno M. 69
Nazarov A.N. 83
Nazarova T.M. 83

Ospina C.A. 69

Paiuk O. 215
Prikhodko O.Yu. 53
Prisacar A. 215

Ramirez-San-Juan J.C. 326
Ramos-Garcia R. 326
Roca i Cabarrocas P. 341
Rumyantsev V.D. 397
Rusavsky A.V. 83

Smirnov V. 64
Stronski A. 215
Sychov M.M. 181

Tiagulskyi S.I. 83
Triduh G. 215

Vasin A.V. 83

Абасов А.Б. 242
Абдинов Д.Ш. 220
Абдинова Г.Д. 236
Абдулхейов Р.А. 18
Аблаев Г.М. 338
Абрамов А.С. 271, 338
Абрамова Г.М. 135
Абушов С.А. 209, 355
Аванесян В.Т. 247, 353
Авачев А.П. 245, 255
Авачева Т.Г. 91
Авдеев Н.А. 71
Аверин А.А. 49
Агапов Б.Л. 118
Адилов Ш.Р. 377
Акашкина Р.Г. 113
Акбаев Н.С. 366
Акимов А.В. 305
Алейникова К.Б. 21, 175
Алекберов Р.И. 226
Александрович Е.В. 169, 213
Александровский А.С. 195, 351
Алешин А.Н. 157, 385
Алиджанов Э.К. 33
Алиев К.М. 43
Алиева Т.Д. 220, 236
Алмазов Д.В. 71
Алмасов Н.Ж. 244
Алпатов А.В. 309
Аминова Д.А. 31, 41
Андроников Д.А. 140, 399
Анисимов А.В. 14, 101
Анисимов Д.В. 368
Анкудинов А.В. 375
Антоненко А.Х. 95
Антонов Е.А. 362
Антропов И.М. 149
Ануфриев Ю.В. 301
Арсланов Р.К. 46
Арсланов Т.Р. 46
Арсова Д. 190, 288
Арьков И.Г. 110
Асадов Е.Г. 209
Асадуллаева С.Г. 205
Атаева С.У. 228
Афанасьев В.П. 107, 343, 346, 377
Афонин Н.Н. 356
Ахремчик С.Н. 37
Ахундова Н.М. 220, 236
Бабаев А.А. 43, 46
Бабич А.А. 317
Бабич А.В. 165, 201
Бабич С.А.
Бабушкин А.Н. 199
Бабушкина Н.В. 138
Багиева Г.З. 220
Бадрелдин-Миргхани М.М. 107
Базаркулова А.Е. 244
Балаганский С.С. 307
Барамыгин А.В. 37
Баранов Е.А. 85, 87
Баринов А.Д. 99
Бархалов Б.Ш. 155
Белов А.И. 118
Белолипецкий А.В. 391
Беляев В.В. 56, 319
Белялов В.Р. 321
Березина О.Я. 294, 328
Берестенников А.С. 157
Бессонов В.С. 159
Биглова Ю.Н. 160
Блецкан Д.И. 224
Бобохужаев К.У. 230, 232
Бобыль А.В. 78, 271, 296, 299, 333, 403, 405
Богданов Д.А. 403
Богданов С.П. 240
Богословский Н.А. 177
Боднарь И.В. 116, 216, 218
Бойко А.М. 78
Бойко М.Е. 78
Бордовский В.А. 183
Бордовский Г.А. 230
Борисенко В.Б. 323
Борисенко В.Е. 303
Бочкарева Е.С. 358
Бубнов В.П. 33
Бутхузи Т.Г. 159

- Быков В.А. 110
Вакульчак В.В. 224
 Ванников А.В. 153
 Варгунин А.И. 179
 Варнаков С.Н. 351
 Васина Е.С. 56
 Васьков С.А. 61
 Вербицкий В.Н. 299, 405
 Вереш. М. 193
 Викторов И.В. 216, 218
 Вихров С.П. 71, 132, 245, 255, 307, 309, 311
 Вишняков Н.В. 71, 138, 245, 255, 307, 309
 Власов И.И. 49
 Возняковский А.П. 16
 Войнилович А.Г. 263
 Волков М.П. 167
 Волкова Я.Ю. 31
 Володин В.А. 95
 Воробьев Ю.В. 132, 138, 290, 307
 Воронков Э.Н. 336, 340
 Воронов М.М. 171
 Выграненко Ю.К. 338
 Вырко С.А. 93
 Высикайло Ф.И. 56, 319
 Высоцкий В.Б. 267

 Гаджиев Э.Ш. 204
 Галков М.С. 95
 Гапоненко Н.В. 280, 292, 297, 303
 Гарибова С.Н. 228
 Гасанов Н.Т. 226
 Гасанов О.М. 242
 Герасимова Н.Б. 37
 Годжаев Э.М. 187
 Голосов Д.А. 297
 Голубев В.Г. 171, 261, 278, 282, 284, 305, 315
 Горбатовский Г.А. 299, 403, 405
 Горбачук Н.И. 29

 Грабко Г.И. 183
 Грачев Д.А. 122, 259
 Григорьев Л.В. 358
 Григорьев Т.Е. 149
 Громов Д.Г. 201, 265
 Грудинкин С.А. 278, 284
 Гудзев В.В. 132, 138
 Гудков Д.С. 37
 Гудовских А.С. 89, 407
 Гуляев Д.В. 85
 Гуревич С.А. 173
 Гусаров В.В. 360
 Гусев О.Б. 130, 259, 391
 Гусейнов Дж.И. 187, 242
 Гусейнов Н.Р. 244

Данишевский А.М. 75
 Дедюхин А.А. 113, 210
 Демин В.А. 149
 Долбик А.В. 267
 Долгин А.С. 319
 Долгих Е.А. 197
 Домашевская Э.П. 122
 Дорожкин П.С. 110
 Дудин А.А.
 Дукин А.А. 278, 284
 Дюсембаев С.А. 244

Елистратова М.А. 54
 Емельянов А.В. 105, 149, 388
 Еременко М.В. 128, 393
 Ермачихин А.В. 265, 309, 313
 Ерохин В.В. 149
 Ершенко Е.М. 296, 405
 Ершов А.В. 118, 122, 259
 Еуров Д.А. 261, 282, 305, 315

Жарков А.В. 31, 41
 Жафар М.А. 218
 Жигунов Д.М. 105
 Жилина Д.В. 338
 Жохова А.А. 195
 Журавлев К.С. 85

Завадский С.М. 297

Закирова Р.М. 113
 Замчий А.О. 85, 87
 Занин И.Е. 101
 Захарова И.Б. 54
 Зезин Д.А. 336
 Зимин В.М. 54
 Зинченко Е.Н. 21, 175
 Зломанов В.П. 328

Ибатуллина А.Х. 16
 Ибрагимов А.А. 39
 Ибрагимов Р.А. 18, 222
 Ибрагимова Т.Ш. 212
 Иванов Г.А. 299, 405
 Иванов-Омский В.И. 58
 Ильин А.С. 331
 Ильинский Н.В. 286
 Ильчук Г.А. 251, 253
 Исаев А.И. 226, 228
 Исаева Г.А. 226
 Исмаилов Д.И. 203
 Исмаилов Ш.С. 187

Кадырова Н.И. 197
 Казакова Л.П. 288
 Казанский А.Г. 105, 147, 388
 Казымова Ф.А. 212
 Кайдашев Е.М. 128
 Калугин В.В. 188
 Камаев Г.Н. 95
 Карабанова И.А. 259
 Караваев И.С. 317
 Кареев И.Е. 33
 Картенко Н.Ф. 167
 Карькин А.Е. 49
 Кастро Р.А. 183
 Кацуба П.С. 101
 Кашкаров П.К. 103, 105, 149, 331
 Кашкул И.Н. 346
 Квятковский О.Е. 54
 Кен О.С. 140
 Керимова Н.К. 203
 Кескинова М.В. 56, 319, 321
 Кириенко Д.А. 328

Кириленко Д.А. 261, 282
 Кобзиев В.Ф. 113
 Ковавевский А.А. 136
 Ковалев А.И. 93
 Ковалевский А.А. 134.
 Когай В.Я. 249
 Когновицкий С.О. 263
 Кожевин В.М. 173
 Кожин А.Е. 61
 Козырев С.В. 58
 Козюхин А.В. 165
 Козюхин С.А. 23, 179, 185, 193, 201, 265, 288
 Колос В.В. 297
 Комолов А.С. 37
 Конников С.Г. 78
 Кононов А.А. 183
 Кононова И.Е. 124
 Коноплев Г.А. 343
 Коньков О.И. 71, 75, 111, 333, 388
 Коровин А.Н. 149
 Кортон В.С. 280
 Кострюков С.А. 313
 Котина И.М. 75
 Котковец Л.В. 216
 Коюда Д.А. 122
 Кремерова Т. 188
 Крутько Е.Н. 303
 Крылов А.С. 195, 351.
 Крылов П.Н. 113, 210
 Крылов П.С. 157
 Ксеневич В.К. 29
 Кудоярова В.Х. 79, 179, 193
 Кудряшов Д.А. 407
 Кудряшов С.А. 403, 405
 Кузьмин М.В. 142
 Кукин А.В. 105, 140, 338
 Кукушкина Ю.А. 282
 Кулак А.И. 303
 Кумеков С.Е. 377
 Купреева О.В. 323
 Курдюков Д.А. 171, 261, 282, 305, 315
 Курова И.А. 66

Курочка К.В. 197
 Кусакин Д.С. 274

Лабунов В.А. 132, 267
 Лазаренко П.И. 185, 265, 317
 Лазарук С.К. 101, 267, 323
 Лазнева Э.Ф. 37
 Лантух Ю.Д. 33
 Ларионов В.Р. 399
 Лачинов А.Н. 153
 Левицкий В.В. 338
 Левицкий В.С. 115, 128, 390
 Леньшин А.С. 115, 124
 Леоненя М.С. 126, 205, 207
 Летута С.Н. 33
 Лешок А.А. 101
 Лисевская А. 188
 Литвинов В.Г. 265, 274, 309, 313
 Литке С.В. 159
 Логачёва В.А. 356
 Ломанова Н.А. 360
 Лукьянов А.Ю. 10
 Лупехин С.М. 39
 Луценко Е.В. 263
 Лянгузов Н.М. 128

Мазинов А.С. 73
 Максимова С.Я. 244
 Максимов А.И. 379
 Малахова Ю.Н. 149
 Малевский Д.А. 399
 Малов В.В. 147
 Мальцев М.В. 245, 255
 Мальченко С.И. 307
 Мамедова А.Ч. 203
 Марков М.Е. 328
 Маркова Н.П. 328
 Мартышов М.Н. 331
 Марченко А.В. 230, 232
 Машин А.И. 122, 259
 Медведев А.В. 261, 278, 284
 Мездрогина М.М. 128
 Мелех Б.Т. 167, 173
 Мельников А.И. 71

Мельникова Н.В. 175, 197, 199
 Мерзляков Д.А. 372
 Мехтиева С.И. 226, 228
 Минаев В.С. 169, 188, 213
 Минаков Д.А. 124
 Минаков Д.Н. 118
 Минтаиров А.М. 393
 Митцев М.А. 142
 Михайлов А.Н. 118
 Михайлова М.С. 185, 265
 Мишустин В.Г. 71
 Моллаев А.Ю. 46
 Молокеев М.С. 351
 Монастыренко А.О. 407.
 Морозов И.А. 89
 Москвичев В.Ю. 340
 Мошников В.А. 124, 284, 379
 Мукимов Д.Ж. 169, 188
 Муравицкая Е.В. 263
 Мургузов М.И. 187
 Мурсалов С.М. 309
 Мухин Н.В. 377
 Мякин С.В. 56

Нагиев Т.Г. 205, 207
 Назаров К.С. 51
 Насточкин С.М. 263
 Нгуен Х.Ф. 193
 Немов С.А. 12
 Нефедов В.Г. 358
 Никитин С.Е. 333
 Николаева А.В. 232
 Николаева О.С. 370
 Никончук И.С. 29
 Нуруллаев Ю.Г. 155
 Няпшаев И.А. 338

Обухов В.Е. 29
 Овчинников С.Г. 351.
 Огурцов К.А. 56, 319, 321
 Орехов Д.Л. 107, 390
 Ормонт Н.Н. 66

Павловский В.Н. 126, 261
 Панина Ю.А. 37

Панков К.Н. 122
 Паринова Е.В. 14
 Пахомов Г.Л. 10
 Пашаев А.М. 18, 222
 Пашкевич М.Э. 286
 Пашкевич С.Н. 33
 Певцов А.Б. 171, 173
 Пенниайнен В.А. 375
 Пергамент А.Л. 294
 Перевошиков Д.А. 364
 Пермяков А.В. 286
 Петлицкий А.Н. 297
 Петров В.Н. 157
 Петросян Т.К. 31
 Поклонская О.Н. 29, 49
 Поклонский Н.А. 29, 93
 Покровский В.Д. 399
 Попов А.А. 95
 Попов А.И. 99, 301
 Попович А.Ф. 49
 Постнов А.Ю. 321
 Пресняков М.Ю. 99
 Приходько А.В. 111
 Приходько О.Ю. 244
 Прокофьев Д.Д. 167
 Пустоваров В.А. 280

Рабчанова Т.Ю. 230
 Раздобреев Д.А. 33
 Ральченко В.Г. 49
 Рамонова А.Г. 159
 Редичев Е.Н. 265
 Резницкий А.Н. 393
 Ржеуцкий Н.В. 263, 401
 Рожкова Н.Н. 56
 Романов Н.М. 54
 Руденко М.В. 292
 Рудь В.Ю. 251, 253
 Рудь Ю.В. 251, 253
 Румянцев П.В. 399
 Рыбин Н.Б. 290
 Рыбина Н.В. 132, 309
 Рыжов В.А. 190

Саввин А.В. 175

Садчиков А.С. 14
 Сазонов А.Ю. 338
 Саласюк А.С. 305
 Салихов Р.Б. 160, 162
 Салихов Т.Р. 51, 160
 Сальников С.М. 301
 Самигуллин Д.А. 162
 Сафарзаде А.А. 222
 Сацкевич Я.В. 269
 Свитенков И.Е. 263, 401
 Секербаев К.С. 120
 Семенов А.В. 107, 338, 390
 Сергеева Н.М. 240
 Сергинов М.С. 251
 Серегин Н.П. 232
 Серегин П.П. 230
 Середин П.В. 115, 124
 Сиклицкая А.В. 35, 58, 395
 Ситников И.А. 331
 Смирнов А.Г. 269
 Смирнов А.Н. 79, 179
 Соболев В.В. 25, 362, 364, 366,
 368, 370, 372
 Соболев В.Вал. 362, 366, 368,
 370, 372
 Совтус Н.В. 238
 Соколов В.В. 179
 Солдатенко С.А. 118
 Соловей Н.П. 116
 Соловьев Я.А. 269
 Сомов П.А. 379
 Сохраби Анареш Х. 297
 Спирин Д.Е. 118
 Сресели О.М. 140
 Степанов А.А. 269
 Степанов С.А. 61
 Степанова А.А. 101
 Степанова Н.А. 118
 Стовпяга Е.Ю. 282, 305, 315
 Строгова А.С. 132, 136
 Строгова Н.С. 132, 136
 Сушенцов Н.И. 61
 Сычев М.М. 56, 319, 321

Тагиев Б.Г. 18, 205, 222, 355

Тагиев М.М. 236
Тагиев О.Б. 18, 205, 207, 209,
212, 355
Тамеев А.Р. 147, 151, 153
Тарасов И.А. 351
Таурбаев Т.И. 120
Терехов В.А. 14, 101, 122
Теруков Е.И. 14, 43, 46, 75,
105, 107, 128, 130, 230, 251,
253, 271, 296, 299, 333, 338,
343, 377, 379, 387, 390, 405
Терукова Е.Е. 346
Тетельбаум Д.И. 118
Тимофеев А.В. 343
Тимофеев С.В. 110, 333
Тимошенко В.Ю. 120
Тимошенко Т.Е. 375
Тимошенко С.П. 169, 185,
188, 213, 265
Тихомиров С.А. 149
Тихомирова Г.В. 31, 41
Толепов Ж.К. 244
Толкач Н.М. 245, 255, 290
Травкин В.В. 10
Трапезникова И.Н. 14, 130,
157, 333, 343
Трегулов В.В. 132, 138
Троицкий А.А. 79
Труханов С.В. 218
Туриев А.М. 159
Турищев С.Ю. 101, 122
Туркин И.А. 321
Тухконен Л.М. 75

Ундалов Ю.К. 14, 130
Усольцева Д.С. 101

Фантина Н.П. 331
Федотова И.В. 113
Феоктистов Н.А. 278, 284
Фефелов С.А. 288
Филиппов А.К. 43, 46
Филиппов С.М. 319
Форш Е.А. 103
Форш П.А. 105, 331, 388

Хадиев А.Р. 61
Халисов М.М. 375
Хейфец О.Л. 197
Хенкин М.В. 105, 147, 388
Хлопов А.Е. 37
Хмель С.Я. 85, 87
Хмельницкий Р.А. 49
Ховив А.МС 356
Хомич А.А. 49
Хомич А.В. 49
Хорошко Л.С. 280, 303
Хохлачев П.П. 43, 46
Хохлов Е.А. 263

Цыбульский В.В. 132.
Цэндин К.Д. 177, 238, 271, 288

Чвалун С.Н. 149
Чекулаев М.С. 395
Ческовская И.В. 85, 87
Чумаков А.Н. 29
Чумаков Н.К. 149
Чуриков А.В. 296
Чурсина К.А. 253

Шабанов А.В. 195
Шадрин Е.Б. 286
Шакин О.В. 358
Шалденкова А. 232
Шарков М.Д. 78
Шафир Ю.А. 128
Шаяхметов Р.У. 51
Шварц М.З. 338
Шевченко А.И. 73
Шелаев А.В. 110
Шерченков А.А. 165, 185, 201,
265, 317
Ширипов В.Я. 263
Школьников Е.В. 234
Штерн Ю.И. 317
Штерн М.Ю. 317
Шумилов Ф.А. 16
Шупегин М.Л. 99

Щербаков А.В.305

Юмагузин Ю.М. 51, 160

Юсупов А.Р. 153

Яблонский Г.П.126, 205, 207,
263, 355

Явсин Д.А. 140, 173

Яговкина М.А. 261

Яковлев Д.Р.305

Яковлев И.А. 351

Яковлев С.А. 171, 173, 282,
315

Яковлева Д.С. 294

Якубов А.О. 317

Якубовский А.Ю. 149

Янул М.Л. 110

Яссиевич И.Н. 391

Ястребов С.Г. 35, 58, 395

СОДЕРЖАНИЕ

С 80-летием Б.Т. Тагиева.....	5
Пленарное заседание	
Theory to charge generation, transport and recombination in organic disordered semiconductors S.D. Baranovskii	9
Фотовольтаические структуры с гетеропереходом C_{60}/CuI Г.Л. Пахомов, В.В. Травкин, А.Ю. Лукьянов	10
Примесные центры с отрицательной корреляционной энергией в халькогенидах свинца и олова С.А. Немов.....	12
Определение степени окисления кремния и содержания кластеров аморфного кремния в пленках SiO_x методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии В.А. Терехов, Е.В. Паринова, А.С. Садчиков, А.В. Анисимов, Ю.К. Ундалов, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков.....	14
Путь получения детонационных наноалмазов для практической работы Ф.А. Шумилов, А.Х. Ибатуллина, А.П. Возняковский.....	16
Энергетический выход фотолюминесценции в нанокристаллах тройных щелочноземельных соединениях типа $CaGa_2S_4$ А.М. Пашаев, Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев, Р.А. Ибрагимов, Р.А. Абдулхейов.....	18
Фрагментарная модель — основной метод анализа среднего порядка в дифракционно-аморфных материалах К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко	21
Солнечные элементы на основе нанокристаллического TiO_2, сенсibilизированного комплексными соединениями С.А. Козюхин	23
Некоторые проблемы электронной структуры и оптических свойств материалов в широкой области энергии и методы их исследований В.В. Соболев.....	25
Секция А. Аморфный углерод	
Модификация структуры пленок алмазоподобного углерода лазерным излучением Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, В.К. Ксенович, О.Н. Поклонская, А.Н. Чумаков, И.С. Никончук, В.Е. Обухов	29
Электрофизические свойства углеродных материалов при высоких давлениях Г.В. Тихомирова, Т.К. Петросян, Я.Ю. Волкова, Д.А. Аминова, А.В. Жарков..	31
Фотофизические свойства коллоидных растворов эндометаллофуллеренов иттрия Э.К. Алиджанов, С.Н. Пашкевич, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летута, Д.А. Раздобреев, И.Е. Кареев, В.П. Бубнов	33
Асимметрия наиболее интенсивного пика рентгеновской дифракции углеродных наноструктур А.В. Сиклицкая, С.Г. Ястребов	35

Электронные состояния в ультратонких пленках пирролофуллеренов А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, <u>Ю.А. Панина</u> , С.Н. Ахремчик, А.В. Барамыгин, Д.С. Гудков, А.Е. Хлопов	37
Планарные полевые композитные катоды на основе наноструктурного углерода С.М. Лупехин, А.А. Ибрагимов.....	39
ТЭДС графита и смесей графита с оксидом циркония при давлениях от 6 до 44 ГПа <u>Д.А. Аминова</u> , А.В. Жарков, Г.В. Тихомирова.....	41
Электрофизические свойства композитных пленок на основе многослойных углеродных нанотрубок, полученных методом ориентированного спиннинга А.А. Бабаев, П.П. Хохлачев, К.М. Алиев, Е.И. Теруков, А.К. Филиппов.....	43
Сопротивление композита на основе многостенных углеродных нанотрубок, полученных модифицированным методом ориентированного спиннинга под давлением А.А. Бабаев, П.П. Хохлачев, Р.К. Арсланов, Т.Р. Арсланов, А.Ю. Моллаев, Е.И. Теруков, А.К. Филиппов	46
Оптические и теплофизические свойства радиационно-разупорядоченного алмаза <u>А.Ф. Попович</u> , А.А. Хомич, А.А. Аверин, О.Н. Поклонская, А.Е. Карькин, В.Г. Ральченко, И.И. Власов, Р.А. Хмельницкий, А.В. Хомич	49
Полевая электронная спектроскопия нанокристаллитов алмаза <u>Ю.М. Юмагузин</u> , Р.У. Шаяхметов, К.С. Назаров, Т.Р. Салихов.....	51
The size effect influence on the optical properties of amorphous carbon films modified by platinum nanoclusters <u>O.Yu. Prikhodko</u> , N.K. Manabaev, S.Ya. Maksimova., S.L. Mikhailova.....	53
Электронная структура интеркалированных тонких пленок $C_{60}<A_2B_6>$ по данным теоретических расчетов и оптической спектроскопии О.Е. Квятковский, И.Б. Захарова, <u>М.А. Елистратова</u> , В.М. Зиминов, Н.М. Романов	54
Декорирование поверхности люминофоров шунгитовым углеродом <u>М.В. Кескинова</u> , С.В. Мякин, К.А. Огурцов, Е.С. Васина, М.М. Сычев, Ф.И. Высикайло, В.В. Беляев, Н.Н. Рожкова	56
Композиционные материалы на основе аморфного углерода с инкасулированными нанокластерами металлов С.В. Козырев, <u>В.И. Иванов-Омский</u> , А.В. Сиклицкая, С.Г. Ястребов.....	58
Секция В. Аморфный гидрированный кремний и сплавы на его основе	
Применение магнетронного распыления при получении многослойных структур на основе Si и ZnO С.А. Васьков, А.Е. Кожин, Н.И. Сушенцов, <u>С.А. Степанов</u> , А.Р. Хадиев	61
P- and n- type microcrystalline silicon oxide ($\mu\text{-SiO}_x\text{:H}$) alloys for application in thin film silicon single and tandem junction solar cells <u>V. Smirnov</u> , A. Lambertz, F. Finger	64
Фотоиндуцированная релаксация проводимости нелегированных пленок a-Si:H после их освещения при температурах выше 140⁰С И.А. Курова, <u>Н.Н. Ормонт</u>	66

Electronic characteristics of a-SiGe:H and pm-SiGe:H films deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition on plastic substrates	
C.A. Ospina, A. Kosarev, M. Moreno, A. Itzmoyotl.....	69
Исследование контактных свойств систем Me/a-Si:H	
Д.В. Алмазов, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, О.И. Коньков, <u>В.Г. Мишустин</u>	71
Поглощение инфракрасной части оптического излучения некристаллическими полупроводниками, обусловленное наличием дефектных центров	
А.И. Шевченко, <u>А.С. Мазин</u>	73
Особенности фоточувствительности аморфно-кристаллических гетероструктур на высокоомном кремнии	
А.М. Данишевский, И.М. Котина, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, Л.М. Тухконен	75
Анализ структуры пористого кремния с помощью рентгеновских методов	
<u>М.Д. Шарков</u> , М.Е. Бойко, А.В. Бобыль, А.М. Бойко, С.Г. Конников	78
Исследование ЭПР в пленках a-Si_{1-x}C_x:H<Er>, легированных эрбием из полимера Er(pd)₃	
<u>В.Х. Кудоярова</u> , А.А. Троицкий, А.Н. Смирнов	79
Влияние отжига на характеристики структур Si-SiO₂-SiO_x	
<u>Н.А. Авдеев</u> , А.И. Мельников	81
Electroluminescence and charge transfer In Tb doped SiO₂:C/Si structures	
A.N. Nazarov, S.I. Tiagulskyi, <u>T.M. Nazarova</u> , A.V. Vasin, A.V. Rusavsky, Yu.V. Gomeniuk, V.S. Lysenko	83
Синтез нанопроволок окиси кремния/кремния методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой	
<u>С.Я. Хмель</u> , Е.А. Баранов, А.О. Замчий, И.В. Ческовская, Д.В. Гуляев, К.С. Журавлев	85
Исследование тонких пленок a-SiO_x:H методами ИК и КР спектроскопии	
С.Я. Хмель, Е.А. Баранов, <u>А.О. Замчий</u> , И.В. Ческовская.....	87
Циклический метод легирования аморфного кремния фосфором	
А.С. Гудовских, <u>И.А. Морозов</u>	89
Исследование корреляционных свойств поверхности полупроводниковых материалов на основе Si	
<u>Т.Г. Авачева</u>	91
Распределение электростатического потенциала и зарядовых состояний неподвижных дефектов при прыжковой миграции электронов между ними в полупроводниковой пленке	
<u>Н.А. Поклонский</u> , С.А. Вырко, А.И. Ковалев	93
Комбинационное рассеяние света на колебаниях Si-H и Si-H_n связей в аморфном гидrogenизированном кремнии	
М.С. Галков, <u>В.А. Володин</u> , А.Х. Антоненко, Г.Н. Камаев, А.А. Попов.....	95
 Секция С. Нанокристаллические, пористые и кластерные материалы	
Зависимость механизмов электропроводности металлосодержащих кремний – углеродных пленок от концентрации проводящей нанофазы	
<u>А.Д. Барин</u> ов, А.И. Попов, М.Ю. Пресняков, М.Л. Шупегин.....	99

Электронно-энергетический спектр и атомная структура в нанокompозитных пленках алюминий-кремний	
В.А. Терехов, С.К. Лазарук, С.Ю. Турищев, А.А. Лешок, П.С. Кацуба, Д.С. Усольцева, И.Е. Занин, А.В. Анисимов, А.А. Степанова.....	101
Особенности оптических и фотоэлектрических свойств нанокристаллического оксида индия	
<u>Е.А. Форш</u> , П.К. Кашкаров	103
Фотолюминесценция нанокристаллического кремния с различной объемной долей кристаллической фазы	
<u>П.А. Форш</u> , А.В. Емельянов, М.В. Хенкин, А.Г. Казанский, Д.М. Жигунов, А.В. Кукин, Е.И. Теруков, П.К. Кашкаров	105
Технология и комплексное исследование тонких пленок полиморфного гидрогенизированного кремния	
В.П. Афанасьев, М.М. Бадрелдин-Миргхани, Д.Л. Орехов, А.В. Семенов, Е.И. Теруков	107
Интеграция оптической спектроскопии (КР, флуоресценция) и сканирующей зондовой микроскопии. Комплексные физические, химические и оптические исследования полупроводниковых материалов на нанометровом уровне	
П.С. Дорожкин, А.В. Шелаев, М.Л. Янул, И.Г. Арьков, С.В. Тимофеев, В.А. Быков	110
Наносекундное переключение в углеродных наноклубках	
О.И. Коньков, А.В. Приходько.....	111
Формирование нанокompозиционных материалов методом чередующихся процессов ВЧ распыления SiO₂ и термического напыления GaAs	
Р.Г. Акашкина, А.А. Дедюхин, Р.М. Закирова, В.Ф. Кобзиев, П.Н. Крылов, И.В. Федотова.....	113
Исследование спектров фотолюминесценции пористого кремния	
А.С. Леньшин, П.В. Середин, В.С. Левицкий.....	115
Наночастицы CuXTe₂ (X – In, Ga) в силикатном стекле	
<u>Н.П. Соловей</u> , И.В. Боднарь.....	116
Возможность формирования нанокристаллов кремния и карбида кремния в матрице SiO_x после ионной имплантации углерода и импульсно-фотонного отжига	
<u>Д.Е. Спири</u> н, В.А. Терехов, Д.Н. Минаков, Н.А. Степанова, Б.Л. Агапов, С.А. Солдатенко, Д.И. Тетельбаум, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, А.В. Ершов	118
Влияние свободных носителей заряда на оптические свойства слоёв кремниевых нанокристаллов с анизотропией формы	
<u>К.С. Секербаев</u> , В.Ю. Тимошенко, Т.И. Таурбаев.....	120
Исследование формирования нанокристаллов и кластеров кремния в многослойных нанопериодических структурах Al₂O₃/SiO_x по данным синхротронных исследований	
С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, <u>Д.А. Коюда</u> , К.Н. Панков, А.В. Ершов, Д.А. Грачев, А.И. Машин, Э.П. Домашевская	122
Особенности формирования золь-гель методом нанокompозитов пористый кремний/олово и пористый кремний/индий и их оптические свойства	
А.С. Леньшин, П.В. Середин, Д.А. Минаков, <u>И.Е. Кононова</u> , В.А. Мошников	124
Случайная генерация лазерного излучения в микропорошках ZnSe с различными размерами кристаллитов	
<u>М.С. Леоненя</u> , В.Н. Павловский, Г.П. Яблонский	126

Влияние дефектов и примесей на параметры пленок и наностержней ZnO <u>М.М. Мездрогина</u> , М.В. Еременко, В.С. Левицкий, Н.М. Лянгузов, Е.М. Кайдашев, Е.И. Теруков, Ю.А. Шафир	128
Получение ncl-Si в матрице a-SiO_x:H (2 > x > 0) с помощью модулированной DC-плазмы <u>Ю.К. Ундалов</u> , Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, И.Н. Трапезникова	130
Исследование поверхности пленок пористого кремния методом флуктуационного анализа С.П. Вихров, Ю.В. Воробьев, В.В. Гудзев, <u>Н.В. Рыбина</u> , В.В. Трегулов.....	132
Дисилицид титана как полупроводник определяется наномасштабом его кристаллитов А.А. Ковалевский, <u>А.С. Строгова</u> , В.А. Лабунов, В.В. Цыбульский.....	134
Исследование механизмов формирования кремниевых, германиевых и кремний-германиевых нанокластеров А.А. Ковалевский, <u>А.С. Строгова</u> , Н.С. Строгова, Н.В. Бабушкина	136
Исследование морфологии поверхности пленок пористого кремния, сформированных в электролитах различного состава <u>В.В. Трегулов</u> , Н.В. Вишняков, В.В. Гудзев, Ю.В. Воробьев	138
наночастиц кремния <u>О.С. Кен</u> , Д.А. Андроников, Д.А. Явсин, А.В. Кукин, О.М. Сресели	140
Влияние осцилляций Фриделя, генерируемых границей раздела Yb-Si(111), на эмиссионные свойства пленок иттербия нанометровой толщины <u>М.В. Кузьмин</u> , М.А. Митцев.....	142
 Секция D. Органические полупроводники	
Фотоэлектрические и оптические свойства органических полупроводниковых композитов с объемным гетеропереходом В.В. Малов, А.Р. Тамеев, М.В. Хенкин, <u>А.Г. Казанский</u>	147
Структура и вольтамперные характеристики мемристоров на основе пленок полианилина И.М. Антропов, Т.Е. Григорьев, В.А. Демин, <u>А.В. Емельянов</u> , В.В. Ерохин, П.К. Кашкаров, А.Н. Коровин, Ю.Н. Малахова, С.А. Тихомиров, С.Н. Чвалун, Н.К. Чумаков, А.Ю. Якубовский.....	149
Солнечные фотопреобразователи на основе органических полупроводников А.Р. Тамеев	151
Влияние кислорода на подвижность носителей заряда в пленках полидифениленфталаида <u>А.Р. Юсупов</u> , А.Р. Тамеев, А.Н. Лачинов, А.В. Ванников	153
Прыжковая проводимость в органическом полупроводнике полинафтоле <u>Б.Ш. Бархалов</u> , Ю.Г. Нуруллаев.....	155
Эффекты переключения и памяти в композитных пленках поливинилкарбазола с частицами графена и оксида графена А.С. Берестенников, П.С. Крылов, В.Н. Петров, И.Н. Трапезникова, А.Н. Алешин.....	157
Исследование фотолюминесценции пленок фталоцианина марганца изготовленных в различных условиях <u>В.С. Бессонов</u> , Т.Г. Бутхузи, А.Г. Рамонова, С.В. Литке, А.М. Туриев	159

Новые полимеры для солнечных элементов	
Т.Р. Салихов, Ю.М. Юмагузин, Р.Б. Салихов, Ю.Н. Биглова	160
Полевые транзисторы на основе тонких пленок PANI	
Р.Б. Салихов, Д.А. Самигуллин	162
Секция Е. Халькогенидные и стеклообразные полупроводники	
Исследование особенностей механизма и кинетики кристаллизации в тонких пленках на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии	
А.А. Шерченков, С.А. Козюхин А.В. Бабич	165
Структура и электрические свойства сплавов халькогенидной системы $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{Se}, \text{Te})$ (M=Ge, Sn, Pb, Cu, Zn)	
Б.Т. Мелех, М.П. Волков, Н.Ф. Картенко, Д.Д. Прокофьев	167
Девитрификация стеклообразного GeSe_2 с позиций ДСК	
В.С. Минаев, Е.В. Александрович, С.П. Тимошенко, Д.Ж. Мукимов	169
Взаимодействие дифракционных резонансов в пленочных гибридных структурах опал/$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	
А.Б. Певцов, М.М. Воронов, С.А. Яковлев, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев	171
Структурные и электрические свойства аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ полученных методом лазерного электродиспергирования	
Д.А. Явсин, В.М. Кожевин, С.А. Гуревич, С.А. Яковлев, Б.Т. Мелех, А.Б. Певцов	173
Анализ атомной структуры полупроводникового стекла AgGeAsSe_3	
Е.Н. Зинченко, К.Б. Алейникова, Н.В. Мельникова, А.В. Саввин	175
Изменение знака эффективной корреляционной энергии электронов в электрическом поле	
Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин	177
Состав и структура стекол системы $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ (x=52-60)	
В.Х.Кудоярова, С.А.Козюхин, А.Н.Смирнов, В.В.Соколов, А.И.Варгунин	179
Influence of glass composition on the formation of nanocrystals CuCl in fluorophosphate glasses	
M. Abdelghany, E.V. Kolobkova, M.M. Sychov	181
Низкочастотная фотоиндуцированная дисперсия диэлектрической проницаемости в аморфных слоях халькогенидных стекол	
В.А. Бордовский, Г.И. Грабко, Р.А. Кастро, А. А. Кононов	183
Исследование эффекта памяти в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при постоянном и импульсном напряжениях	
П.И. Лазаренко, С.А. Козюхин, А.А. Шерченков, С.П. Тимошенко, М.С. Михайлова	185
О магнитосопротивлении в системе сплавов $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{DySe})_x$	
Дж.И. Гусейнов, М.И.Мургузов, Ш.С.Исмаилов, Э.М.Годжаев	187
Температуринодуцированные изменения структуры простых стеклообразных и жидких галогенидов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{VII}}$	
В.С. Минаев, С.П. Тимошенко, В.В. Калугин, Д.Ж. Мукимов, Т. Кремерова, А. Лисевская	188

Длинноволновые инфракрасные спектры состава $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ в стеклообразном и кристаллическом состоянии	
<u>В.А. Рыжов</u> , Д. Арсова	190
Оптические свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и влияние на них легирующих примесей	
<u>Х.Ф. Нгуен</u> , М. Вереш, В.Х. Кудоярова, С.А. Козюхин	193
Лазерно-индуцированная микромодификация поверхностного слоя дисульфида меди-хрома	
<u>А.А. Жохова</u> , Г.М. Абрамова, А.С. Крылов, А.В. Шабанов, А.С.Александровский.....	195
Влияние состава на атомную структуру и электрические свойства стеклообразных материалов $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$	
<u>Н.В. Мельникова</u> , О.Л. Хейфец, Е.А. Долгих, К.В. Курочка, Н.И. Кадырова..	197
Особенности барических зависимостей электрических свойств аморфных и кристаллических халькогенидов как средство оценивания величины давления	
<u>Н.В. Мельникова</u> , А.Н. Бабушкин.....	199
Исследование кинетики кристаллизации в тонких пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, легированных V_i и T_i	
А.А. Шерченков, С.А. Козюхин, Д.Г. Громов, <u>А.В. Бабич</u>	201
Образование твердых растворов составов $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$	
Д.И. Исмаилов, Н.К. Керимова, <u>А.Ч. Мамедова</u>	203
Исследование образования тонких пленок YbAs_4S_7 с различной субструктурой	
<u>Э.Ш.Гаджиев</u>	204
Излучательные свойства кристалла $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4$: Eu, Er	
Г.П. Яблонский, М.С. Леоненя, Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев, <u>Т.Г. Нагиев</u> , С.Г.Асадуллаева.....	205
Фотолюминесценция халькогенидных полупроводников $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$, активированных ионам Eu^{2+}	
<u>М.С. Леоненя</u> , Г.П. Яблонский, Т.Г. Нагиев, О.Б. Тагиев	207
Рентгенофазовый анализ и люминесцентные свойства соединение $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$	
О.Б. Тагиев, С.А. Абушцов, Е.Г. Асадов	209
Получение и исследование мультислойных наноразмерных структур $\text{ZnSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	
<u>А.А. Дедюхин</u> , П.Н. Крылов.....	210
Электролюминесценции в EuGa_2S_4	
О.Б. Тагиев, Ф.А. Казымова, Т.Ш. Ибрагимова.....	212
Структурные и фазовые изменения в стеклообразном GeSe_2 при его изотермическом отжиге ниже и выше T_G	
<u>Е.В. Александрович</u> , В.С. Минаев, С.П. Тимошенко.....	213
Relief formation in $\text{Ge}_5\text{As}_3\text{S}_7\text{S}_{58}\text{-Se nanomultilayers}$	
<u>О. Paiuk</u> , А. Meshalkin, А Stronski, Е. Achimova, А. Prisacar, G. Triduh, O.Lytvyn	215
Выращивание монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ химических газотранспортных реакций	
<u>И.В. Боднарь</u> , И.В. Викторов, Л.В. Котковец	216

Твердые растворы в системе $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{-CuIn}_5\text{S}_8$	
<u>И.В. Боднар</u> , И.В. Викторов, М.А. Жафар, С.В. Труханов.....	218
Структурные собственные дефекты и транспортные свойства монокристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	
Г.З. Багиева, Н.М. Ахундова, <u>Т.Д. Алиева</u> , Д.Ш. Абдинов.....	220
Туннельная микроскопия полупроводниковых слоистых кристаллов GaSe, GaS и InSe	
А.М. Пашаев, Б.Г. Тагиев, Р.А. Ибрагимов, <u>А.А. Сафарзаде</u>	222
Электрические и фотоэлектрические свойства кристаллического SI_2TE_3 и стеклообразного $\text{SI}_{15}\text{TE}_{85}$	
<u>Д.И. Блецкан</u> , В.В. Вакульчак.....	224
Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света в халькогенидных стеклообразных полупроводниках As-Se-S и As-Se-Te, легированных самарием	
<u>Р.И. Алекберов</u> , Г.А. Исаева, С.И. Мехтиева, А.И. Исаев, Н.Т. Гасанов.....	226
Влияние примеси редкоземельного элемента sm, на оптические свойства халькогенидного стеклообразного полупроводника $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$	
<u>С.У. Атаева</u> , А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, С.Н. Гарибова.....	228
Проблемы определения состава халькогенидных стекол $\text{As}_m\text{Se}_n\text{Te}_{1-m-n}$ методом рентгенофлуоресцентного анализа	
<u>Г.А. Бордовский</u> , А.В. Марченко, Т.Ю. Рабчанова, <u>П.П. Серегин</u> , Е.И. Теруков, К.У. Бобохужаев.....	230
Модель U-минус центров олова в халькогенидных стеклообразных полупроводниках	
<u>К.У. Бобохужаев</u> , А.В. Марченко, А.В. Николаева, Н.П. Серегин, А. Шалденкова.....	232
ЯГР спектры и структурно-химическая модель кристаллизующихся полупроводниковых стекол $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_x$	
Е.В. Школьников.....	234
Структура и кинетические свойства экструдированных образцов твердого раствора $\text{VI}_{85}\text{SB}_{15}$ с различными размерами кристалликов	
М.М. Тагиев, <u>Т.Д. Алиева</u> , Г.Д. Абдинова, Н.М. Ахундова.....	236
Численное исследование процесса шнурования тока, возникающего при переключении в халькогенидных стеклообразных полупроводниках	
К.Д. Цэндин, <u>Н.В. Совтус</u>	238
Структурные и спектрально-оптические свойства полидисперсного сульфида цинка и твёрдого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$	
<u>Н.М. Сергеева</u> , С.П. Богданов.....	240
Электрофизические свойства соединений PbYb-Se	
А.Б. Абасов, <u>О.М. Гасанов</u> , Дж.И. Гусейнов.....	242
Электрические параметры тонких пленок GST, легированные медью	
<u>С.А. Дюсембаев</u> , Ж.К. Толепов, Н.Р. Гусейнов, Н.Ж. Алмасов, О.Ю. Приходько, С.Я. Максимова, А.Е. Базаркулова.....	244
Исследование фазового состояния пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом комбинационного рассеяния света	
А.П. Авачев, С. П. Вихров, Н.В. Вишняков, М.В. Мальцев, <u>Н. М. Толкач</u>	245
Фотополяризационные процессы в халькогенидных стеклах сложного состава	
<u>В.Т. Аванесян</u>	247

Синтез нанокристаллических пленок селенида серебра в режиме взрывной кристаллизации	
В.Я. Когай	249
Новая безвакуумная технология получения анизотипных фоточувствительных гетеропереходов собственный окисел GaSb(Ox)/n-GaSb	
В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, Г.А. Ильчук, М.С. Сергинов	251
Результаты исследования электрических и фотоэлектрических свойств гетеропереходов p-GaSb(Ox)/n-GaSb	
В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, Г.А. Ильчук	253
Исследование различий фазовых состояний пленки Ge₂Sb₂Te₅ в области воздействия лазерного луча	
А.П. Авачев, С. П. Вихров, Н.В. Вишняков, М.В. Мальцев, Н.М. Толкач	255
 Секция F. Технические приложения	
Повышение спонтанной эмиссии нанокристаллов кремния в микрорезонаторе Фабри-Перо с распределенными отражателями	
А.В. Ершов, О.Б. Гусев, Д.А. Грачев, И.А. Карабанова, А.И. Машин	259
Многофункциональные сферические частицы mSiO₂/Gd₂O₃:Eu³⁺@mSiO₂ для терагностики	
Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, Д.А. Кириленко, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев	261
Оптические, люминесцентные и фотовольтаические свойства слоёв и гетероструктур ZnO/CdS/CuInGaSe₂/Mo/стекло для солнечных элементов	
И.Е. Свитенков, Е.В. Луценко, В.Н. Павловский, Н.В. Ржеуцкий, А.Г. Войнилович, Е.В. Муравицкая, Г.П. Яблонский, В.Я. Ширипов, С.М. Насточкин, Е.А. Хохлов, С.О. Когновицкий	263
Особенности влияния модифицирующей примеси висмута на свойства тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅	
П.И. Лазаренко, А.А. Шерченков, С.А. Козюхин, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин, Д.Г. Громов, Е.Н. Редичев	265
МЭМС на основе энергии горения наноструктурированного кремния	
С.К. Лазарук, А.В. Долбик, В.Б. Высоцкий, В.А. Лабунов	267
Формирование структуры солнечного элемента на основе диода Шоттки с наносетчатым электродом	
А.А. Степанов, А.Г. Смирнов, Я.В. Сацкевич, Я.А. Соловьев	269
Механизмы стабилизации фотоэлектрических свойств структур на основе гидрогенизированного кремния	
А.В. Бобьль, А.С. Абрамов, Е.И. Теруков, К.Д. Цэндин	271
Разработка методики локального измерения вольт-фарадных характеристик полупроводниковых структур с использованием атомно-силовой микроскопии	
Д.С. Кусакин, В.Г. Литвинов	274
Light trapping effects in thin film solar cells	
S.M. Manakov, B.A. Akanaev	276
Планарные светоизлучающие микрорезонаторы на основе гидрогенизированного аморфного карбида кремния	
А.В. Медведев, Н.А. Феоктистов, С.А. Грудинкин, А.А. Дукин, В.Г. Голубев	278

Рентгено- и катодолюминесценция алюмоиттриевых композитов, легированных тербием, в пористом анодном оксиде алюминия	
Л.С. Хорошко, Н.В. Гапоненко, В.С. Кортов, В.А. Пустоваров	280
Получение фотонных кристаллов с иерархической структурой пор на основе монодисперсных сферических мезопористых частиц аморфного SiO₂	
Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, С.А. Яковлев, Д.А. Кириленко, Ю.А. Кукушкина, В.Г. Голубев	282
Планарный микрорезонатор на основе a-Si_{1-x}C_x:H /a-SiO₂ с люминесцентными алмазными наночастицами в активном слое	
С.А. Грудинкин, Н.А. Феоктистов, А.В. Медведев, А.А. Дукин, В.Г. Голубев	284
Электроннолучевая модификация параметров фазового перехода изолятор-металл в пленках диоксида ванадия	
Н.В. Пермяков, А.В. Ильинский, В.А. Мошников, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин	286
Колебания проводимости при переключении в пленках халькогенидов системы Ge-Sb-Te в условиях ограничения тока	
С.А. Фефелов, Л.П. Казакова, С.А. Козюхин, К.Д. Цэндин, Д. Арсова	288
Повышение точности методов сканирующей зондовой микроскопии для диагностики поверхности фотоэлектрических преобразователей	
Ю.В. Воробьев, Н.Б. Рыбин, Н. М. Толкач	290
Зависимость структуры и морфологии танталата стронция висмута от температуры термообработки	
М.В. Руденко, Н.В. Гапоненко	292
Модификация структурных свойств и морфологии поверхности тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при электрохромном эффекте	
О.Я. Березина, А.Л. Пергамент, Д.С. Яковлева	294
Исследование емкостных и структурно-фазовых характеристик LiFePO₄	
Е.М. Ершенко, А.В. Чуриков, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков	296
Конденсаторные структуры на основе пленок титаната стронция, сформированных золь-гель методом	
Х. Сохраби Анараки, Н.В. Гапоненко, С.М. Завадский, Д.А. Голосов, А.Н. Петлицкий, В.В. Колос	297
Разработка гибридной энергоустановки на основе тонкопленочных фотоэлектрических модулей с накоплением энергии в аккумуляторных батареях различного типа	
Г.А. Иванов, В.Н. Вербицкий, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков, Г.А. Горбатовский	299
Влияние тепловых процессов на работоспособность ячеек памяти на фазовых переходах	
А.И. Попов, С.М. Сальников, А.А. Дудин, Ю.В. Ануфриев	301
Микроструктурированные пленки TiO₂/Al₂O₃ для фотокаталитической очистки воды	
Л.С. Хорошко, Н.В. Гапоненко, Е.Н. Крутько, А.И. Кулак, В.Е. Борисенко....	303
Возбуждение гиперзвуковых колебаний мезопористых сфер диоксида кремния с порами, заполненными никелем	
А.С. Саласюк, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, Е.Ю. Стовпяга, А.В. Щербаков, J. Jäger, А.В. Акимов, А.Ж. Kent, Д.Р. Яковлев, М. Bayer, В.Г. Голубев	305

Метод измерения удельного сопротивления тонких пленок неупорядоченных полупроводников с помощью проводящей атомно-силовой микроскопии С.С. Балаганский, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, <u>Ю.В. Воробьев</u> , С.И. Мальченко	307
Комплексный метод исследования корреляционных параметров самоорганизованных структур А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, С.М. Мурсалов, <u>Н.В. Рыбина</u>	309
Алгоритм нахождения оптимального числа усреднений для уменьшения погрешностей при измерении спектров НЧ шума в полупроводниковых структурах Н.В. Вишняков, <u>А.В. Ермачихин</u> , В.Г. Литвинов	311
Разработка методики исследования электрофизических характеристик полупроводниковых структур с квантовыми ямами с использованием спектроскопии НЧ шума <u>А.В. Ермачихин</u> , С.А. Кострюков, В.Г. Литвинов.....	313
Получение фотонных стекол из монодисперсных сферических частиц аморфного кремнезема <u>Д.А. Еуров</u> , Д.А. Курдюков, Е.Ю. Стовпяга, С.А. Яковлев, В.Г. Голубев	315
Разработка, создание и ввод в эксплуатацию программно-аппаратных комплексов для исследования вольтамперных характеристик и термо-ЭДС тонких пленок фазовой памяти в широком диапазоне температур А.А. Шерченков, Ю.И. Штерн, П.И. Лазаренко, <u>А.О. Якубов</u> , А.А. Бабич, М.Ю. Штерн, И.С. Караваев	317
Синтез цинксulfидных люминофоров легированных фторидом кальция С.М. Филиппов, А.С. Долгин, <u>М.В. Кескинова</u> , К.А. Огурцов, М.М. Сычев, Ф.И. Высикайло, В.В. Беляев	319
Микроволновый синтез хлорсиликатного люминофора <u>М.В. Кескинова</u> , К.А. Огурцов, И.А. Туркин, В.Р. Белялов, А.Ю. Постнов, М.М. Сычев	321
Формирование наноразмерного оксида титана с конусовидной структурой для антиотражающих покрытий О.В. Купреева, <u>С.К. Лазарук</u> , В.Б. Борисенко	323
Effect of TCO material and frontal interface on characteristics of Si:H p-i-n junction Н. Martinez, А. Kosarev. А. Itzmoyotl	325
Hybrid a:Si-liquid crystals device for low power nonlinear optics applications А. Fuentes-Garcia, В.А. Martínez Irvias, М.Л. Arroyo Carrasco, J.C. Ramirez-San- Juan, М.Д. Iturbe-Castillo, R. Ramos-Garcia.....	326
Электрическое переключение с памятью в структурах на основе диоксида ванадия <u>Н.П. Маркова</u> , Д.А. Кириенко, В.П. Зломанов, О.Я. Березина, М.Е. Марков ..	328
Детектирование диоксида азота с помощью нанокристаллического оксида индия при комнатной температуре <u>А.С. Ильин</u> , М.Н. Мартышов, И.А. Ситников, Н.П. Фантина, П.А. Форш, П.К. Кашкаров	331
Методика определения микроколичеств переходных металлов и оксидов на поверхности кремния с помощью электрохимических ячеек на основе перфторированных мембран <u>С.Е. Никитин</u> , О.И. Коньков, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков, С.В. Тимофеев, И.Н. Трапезникова	333

Деградации тонкоплёночных солнечных элементов на основе a-Si:H в темноте	
Д.А. Зезин, Э.Н. Воронков	336
Солнечные модули на основе аморфного гидрогенизированного кремния на гибкой полимерной подложке	
Г.М. Аблаев, А.С. Абрамов, Ю.К. Выграненко, Д.В. Жилина, А.В. Кукин, В.В. Левицкий, И.А. Няпшаев, А.Ю. Сазонов, А.В. Семенов, М.З. Шварц, Е.И. Теруков	338
Как долго может жить солнечный элемент	
В.Ю. Москвичев, Э.Н. Воронков.....	340
In situ photoluminescence studies of c-Si surface passivation in a PECVD environment	
S.N. Abolmasov and P. Roca i Cabarrocas.....	341
Электронное обучение при реализации программ повышения квалификации в области солнечной энергетики	
В.П. Афанасьев, Г.А. Коноплев, Е.И. Теруков, А.В. Тимофеев, И.Н. Трапезникова	343
Постростовое модифицирование свойств тонких пленок оксида цинка	
В.П. Афанасьев, И.Н. Кашкул, Е.Е. Терукова.....	346
 Секция G. Сопутствующие материалы	
Оптические и структурные свойства плёнок β-FeSi₂/Si(100), полученных соосаждением в сверхвысоком вакууме при различных соотношениях потоков Fe и Si	
И.А. Тарасов, И.А. Яковлев, М.С. Молокеев, А.С. Александровский, А.С. Крылов, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников	351
Спектры диффузного отражения микрокристаллических слоев ортопльомбата свинца Pb₃O₄ при структурном фазовом переходе	
В.Т. Аванесян, К.А. Чурсина	353
Фотолюминесценция поликристаллов CaGa₂S₄: Pr и CaGa₂S₄: Pr , Ce Ошибка! Закладка не определена.	
Г.П. Яблонский, С.А. Абушов, Б.Г. Тагиев, О.Б. Тагиев.....	355
Синтез наноструктурированных полупроводниковых плёнок сложных оксидов на основе кобальта и титана	
Н.Н. Афонин, В.А. Логачёва, А.М.С. Ховив.....	356
Исследование оптических и электрофизических свойств Zn полученных ионно-плазменным распылением	
Е.С. Бочкарева, Л.В. Григорьев, В.Г. Нефедов , О.В. Шакин	358
Диэлектрические свойства мультиферроиков $V_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ по данным импедансной спектроскопии	
Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров.....	360
Особенности спектров характеристических потерь энергий электронов сульфида свинца	
Е.А. Антонов, В.Вал. Соболев, В.В. Соболев	362
Расчеты зон антимонида индия	
Д.А. Перевошиков, В.В. Соболев.....	364

Оптические спектры кристаллов группы III - V с участием переходов из d-зон	
Н.С. Акбаев, В.В. Соболев, В.В. Соболев	366
Расчеты фундаментальных оптических функций монокристалла Hg₂I₂	
Д.В. Анисимов, В.В. Соболев, В.Вал. Соболев	368
Спектры оптических функций нитрида галлия	
О.С. Николаева, В.В. Соболев, В.Вал. Соболев.....	370
Экситонные спектры сульфида бария	
Д.А. Мерзляков, В.В. Соболев, В.Вал. Соболев	372
Исследование геометрии и упругости живых клеток в режиме атомно-силовой микроскопии PeakForce QNM	
М.М. Халисов, А.В. Анкудинов, Т.Е. Тимошенко, В.А. Пеннийнен.....	375
Исследование кинетики процессов термического окисления меди	
Ш.Р. Адилов, В.П. Афанасьев, С.Е. Кумекоев, <u>Н.В. Мухин</u> , Е.И. Теруков.....	377
Особенности гидротермального синтеза наноструктур оксида цинка	
А.И. Максимов, В.А. Мошников, П.А. Сомов, Е.И. Теруков.....	379

Секция Молодежная

Фоточувствительные проводящие полимеры и композиты (органика-неорганика) для солнечной энергетики	
А.Н. Алешин.....	385
Состояние и перспективы солнечной энергетики на кремнии	
Е.И. Теруков	387
Восстановление концентрации водорода в пленках a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами	
<u>М.В. Хенкин</u> , А.В. Емельянов, А.Г. Казанский, П.А. Форш, О.И. Коньков, М. Beresna, M. Gecevicius, P. Kazansky.....	388
Исследование фазового состава протокристаллического кремния методом рамановской спектроскопии	
<u>В.С. Левицкий</u> , А.В. Семенов, Д.Л. Орехов, Е.И. Теруков.....	390
Туннельный транспорт электронов и дырок в аморфном гидрогенизированном кремнии с нанокристаллами кремния	
<u>А.В. Белолипецкий</u> , О.Б. Гусев, И.Н. Ясиевич.....	391
Температурная зависимость времен экситонной рекомбинации в квантовых ямах CdSe/ZnSe с самоорганизованными квантовыми точками	
М.В. Еременко, А.Н. Резницкий, А.М. Минтаиров, J. Kapaldo, J. Merz.....	393
Исследование структуры кластера аморфного углерода, легированного кобальтом	
А.В. Сиклицкая, С.Г. Ястребов, <u>М.С. Чекулаев</u>	395
New generation solar photovoltaic modules and installations with multijunction cells and sunlight concentrators	
V.D. Rumyantsev.....	397
Создание и внедрение измерительных комплексов для тестирования солнечных батарей	
<u>Д.А. Малевский</u> , Д.А. Андронников, В.Р. Ларионов, П.В. Покровский В.Д. Румянцев.....	399

Картографирование параметров солнечных элементов с использованием полихроматического лазерного имитатора солнечного излучения <u>И.Е. Свитенков, Н.В. Ржеуцкий</u>	401
Мониторинг деградации тонкоплёночных фотоэлектрических преобразователей на основе аморфного и микрокристаллического кремния... <u>Д.А. Богданов, А.В. Бобыль, Г.А. Горбатовский, С.А. Кудряшов</u>	403
Результаты годового мониторинга пятиканальной солнечной энергоустановки в период с 21 апреля 2013г. по 20 апреля 2014 г. г. Санкт-Петербург В.Н. Вербицкий, Г.А. Иванов, С.А. Кудряшов, Е.М. Ершенко, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков, Г.А. Горбатовский	405
Разработка и тестирование программно-аппаратного комплекса для оценки характеристик коммерческих солнечных фотоэлектрических панелей <u>Д.А. Кудряшов, А.О. Монастыренко, А.С. Гудовских</u>	407
Авторский указатель	409
Содержание	417

АМОΡФНЫЕ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Сборник трудов IX Международной конференции

7 -10 июля 2014 года

Санкт-Петербург

Лицензия ЛР N 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т 2; 95 3004 – научная и производственная литература

Подписано в печать . 06. 2014. Формат 60x84/16. Печать цифровая.
Усл.печ. л. . Тираж 160. Заказ .

Отпечатано с готового оригинал-макета,
предоставленного оргкомитетом конференции,
в типографии Издательства Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Тел.: (812) 550-40-14,
Тел./факс: (812) 297-57-76

