

ДИАГНОСТИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР

УДК 001.89:378

В.С. Гуров, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков**ДЕСЯТЬ ЛЕТ РЕГИОНАЛЬНОМУ ЦЕНТРУ
ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ
КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ РГРТУ**

В настоящее время Региональный центр зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) РГРТУ (www.ckp.rsreu.ru) является одним из ведущих центров коллективного пользования научным оборудованием Российской Федерации, выполняющим как собственные исследования, так и работы по заказам промышленных предприятий.

Технические возможности центра постоянно совершенствуются за счет покупки новейшего наукоёмкого оборудования и разработки новых диагностических методов исследования наноматериалов и наноструктур. Кадровый состав сотрудников более чем наполовину состоит из молодых ученых, аспирантов и студентов факультета электроники РГРТУ.

РЦЗМкп РГРТУ образован в 2003 году в составе научно-исследовательской части на базе кафедр микроэлектроники (в настоящее время БМПЭ) и промышленной электроники по общему решению руководства университета и Правительства Рязанской области. Основным научным направлением деятельности центра явилось развитие зондовых нанотехнологий и экспериментальных методов исследования наноматериалов и наноструктур.

Ключевые слова: *центр коллективного пользования, экспериментальные методы исследований наноматериалов и наноструктур.*

Введение. Региональный Центр зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) создан в 2003 году при поддержке Правительства Рязанской области на базе научно-исследовательских лабораторий кафедр биомедицинской и полупроводниковой электроники (БМПЭ), промышленной электроники (ПЭл) и общей и экспериментальной физики (ОиЭФ) Рязанского государственного радиотехнического университета (РГРТУ) (приказ от 10 апреля 2003 г. № 59).

История создания такого центра связана с историей развития научно-исследовательской работы на базовых кафедрах. Трудно было бы начинать «с нуля». Поэтому научный задел, имевшийся к тому времени в области физики полупроводников, твердотельной и вакуумной электроники, аналитических и электрооптических методов исследования материалов и структур микроэлектроники и диагностики поверхности, позволил центру коллективного пользова-

ния продолжить эти работы и предложить свои теоретические и экспериментальные разработки и возможности предприятиям и учреждениям науки не только Рязанской области, но и РФ в целом. Основной вклад в образование научного задела внесли профессор, д.т.н., заслуженный деятель науки и техники РФ Орешкин П.Т., до 1988 г. возглавлявший кафедру микроэлектроники (в настоящее время БМПЭ), профессор Шеретов Э.П. и, конечно же, профессор Закурдаев И.В., возглавлявшие в эти годы кафедры ОиЭФ и ПЭл соответственно, Под руководством и при непосредственном участии Орешкина П.Т. на базе научно-исследовательского технологического института (НИТИ, г. Рязань) была создана отраслевая научно-исследовательская лаборатория, занимавшаяся разработкой диагностических приборов для отечественной микроэлектроники. Результатом работы лаборатории стало создание релаксационного спектрометра глубоких уровней в полупроводниковых соединениях

и структурах. Научные интересы профессора Закурдаева И.В. были связаны с физикой поверхности полупроводниковых материалов и разработкой приборов для диагностики поверхности с субмикронным разрешением – первых отечественных туннельных микроскопов. Кроме того, Игорь Васильевич Закурдаев стал первым научным руководителем РЦЗМкп, обозначившим основное направление деятельности центра – исследование поверхности твердого тела с нанометровым разрешением, которое позволяла сделать зондовая микроскопия (атомно-силовые, туннельные и растровые электронные методы микроскопии и спектроскопии). После раннего ухода из жизни профессора Закурдаева И.В. научное руководство деятельностью центра в 2005 г. было возложено на заведующего кафедрой БМПЭ профессора Вихрова С.П. А в 2010 г. приказом № 67 научным руководителем назначен профессор, д.т.н. Гуров В.С. Исполнительным директором центра с момента его основания и по сей день является доцент кафедры БМПЭ Вишняков Н.В.

Цели и задачи деятельности РЦЗМкп.

XXI век ознаменовал себя как век так называемых нанотехнологий, т.е. инновационных технологий, оперирующих с объектами и структурами от 1 до 100 нм. Образовалась целая индустрия таких технологий (наноиндустрия). Современный микропроцессор персонального компьютера с размерами транзистора 32-45 нм – это типичный продукт современной наноиндустрии. В этом отношении создание в РГРТУ научного центра, специализирующегося на исследованиях низкоразмерных объектов, стало своевременным и актуальным событием. Выполнение собственных научно-исследовательских работ и научно-техническое обеспечение контроля технологических процессов и характеристик продукции промышленных предприятий и организаций на наноразмерном уровне стало возможным благодаря инструментальному обеспечению РЦЗМкп.

Основной целью деятельности Центра является развитие методов диагностики наноматериалов и наноструктур, а также новых инновационных технологий (в том числе нанотехнологий), и внедрение их на производстве и в учебно-научный процесс в РГРТУ.

Центр коллективного пользования РГРТУ должен стать проводником новых идей, связанных с разработкой новой элементной базы нанoeлектроники и методов неразрушающего контроля элементов и структур нанoeлектроники.

В настоящее время деятельность Центра коллективного пользования РГРТУ направлена

на решение задач различных уровней. На уровне вуза – это:

- расширение и укрепление научной и материальной базы университета для повышения его научно-технического потенциала;

- создание условий для повышения мотивации заинтересованных студентов, молодых ученых к научно-исследовательской работе, получения ими навыков практической инженерно-исследовательской работы;

- участие в российских и международных инновационных и инвестиционных проектах по профилю деятельности Центра.

На региональном и федеральном уровнях – это:

- создание условий для эффективного научного поиска по освоению и разработке новых аналитических методов нанодиагностики, зондовых, электронно- и ионно-лучевых нанотехнологий на базе имеющегося научного оборудования;

- проведение исследований технических и биологических объектов на микро- и наноуровне для нужд предприятий и научных центров Рязани и Рязанской области, а также других регионов РФ и зарубежных фирм;

- научно-техническое обеспечение подготовки высококвалифицированных кадров для нарождающейся российской наноиндустрии;

- развитие новых методов научно-образовательной деятельности, связанной с инструментальным обеспечением научного и учебного процессов в вузе, в том числе в режиме удаленного доступа.

Структура РЦЗМкп.

В настоящее время в структуру РЦЗМкп входят четыре научно-исследовательские лаборатории.

Лаборатория атомно-силовой и туннельной микроскопии (начальник лаборатории к.ф.-м.н., с.н.с. Рыбин Н.Б.) оснащена современным научным оборудованием: АСМ/СТМ «Smena-B» и «Solver-Pro», зондовой нанолабораторией «Ntegra-Aura» и научно-учебным комплексом «NanoEducator» («НТ-МДТ», Россия).

«Ntegra-Aura» (рисунок 1, а) – это многофункциональный прибор для решения наиболее типовых задач в области сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). В возможности прибора входит более 40 измерительных методик, что позволяет изучать физические и химические свойства поверхности образца с нанометровым разрешением по плоскости сканирования. Возможно проведение измерений в различных средах – на воздухе, в контролируемой атмосфере, в жидкости. Управляющая электроника

нового поколения позволяет работать в высокочастотных режимах (до 5 МГц).

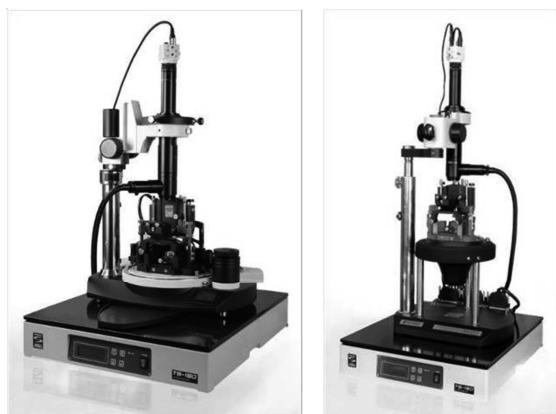


Рисунок 1 – а) зондовая нанолаборатория «Ntegra»; б) ACM/CTM «Solver-Pro»

Эта возможность оказывается принципиальной при работе с высокочастотными модами атомно-силовой микроскопии (АСМ) или при использовании высокочастотных кантилеверов. В Ntegra-Aura реализовано несколько режимов сканирования – сканирование образцом, сканирование зондом и двойное сканирование.

Атомно-силовой микроскоп «Solver-Pro» (рисунок 1, б) является универсальным средством для исследования топографии и электрофизических свойств поверхности с высоким разрешением на воздухе с возможностью управляемого нагрева образца до 130 °С. Он позволяет проводить измерения в режимах атомно-силовой, магнитно-силовой, электросиловой и сканирующей туннельной микроскопии. Оба комплекса оборудованы оптическим видеомикроскопом с разрешением 3 мкм.

Научно-учебный комплекс «NanoEducator» предназначен для измерений трехмерной топографии и параметров микрорельефа поверхности конденсированных сред. Его применяют для проведения учебно-научных исследований в области нанотехнологии, микромеханики, физики и технологии микро- и наноструктур, материаловедения.

Научное оборудование лаборатории позволяет проводить измерения с использованием большого числа аттестованных методов и методик, в том числе следующих:

- сканирующая туннельная микроскопия методами постоянного тока и высоты;
- контактная сканирующая силовая микроскопия на воздухе, в вакууме и в жидкости методами постоянной силы и высоты, контактным методом рассогласования, микроскопии

латеральных сил, методом модуляции силы, контактной электростатической силовой микроскопии и др.;

- прерывисто-контактная сканирующая силовая микроскопия на воздухе, в вакууме и в жидкости прерывисто-контактным методом, прерывисто-контактным методом рассогласования, методом отображения фазы;

- бесконтактная атомно-силовая микроскопия на воздухе, в вакууме и в жидкости;

- многопроходные методики на воздухе в вакууме: статическая магнитно-силовая микроскопия, динамическая магнитно-силовая микроскопия, электростатическая силовая микроскопия, метод зонда Кельвина, сканирующая емкостная микроскопия.

Помимо указанных методов сканирующей зондовой микроскопии, приборы «Solver-Pro» и «Ntegra-Aura» позволяют реализовать целый ряд основанных на них спектроскопических и нанолитографических операций, а также осуществлять наноманипуляции с различными объектами на поверхности образца.

Лаборатория электронной сканирующей микроскопии (начальник лаборатории к.ф.-м.н., доц. Овсянников Н.П.) оснащена растровыми электронными микроскопами JSM-50a и JSM-6610 LV («JEOL», Япония), позволяющими проводить растровую электронную микроскопию и химический микроанализ материалов. При этом для проведения быстрого и точного микроанализа применяются два типа спектрометров – энергодисперсионный и волнодисперсионный анализаторы (рисунок 2).



Рисунок 2 – Растровый электронный микроскоп JSM 6610 LV с энергодисперсионным микроанализатором

Сканирующий (растровый) микроскоп JSM-6610LV имеет низковакуумный (LV) режим работы, который позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящего слоя, в том

числе биологические и полимерные материалы, стекла, нефтематеринские породы и т.д. Он оснащен моторизованным по пяти осям (X, Y, Z, наклон до 90°, вращение) столиком с компьютерным управлением. Порты микроскопа располагаются таким образом, что детектор вторичных электронов, энергодисперсионный спектрометр JED-2300, волновой спектрометр и система анализа дифракции электронов (EBSD) расположены в одной полусфере. Это дает уникальную возможность наблюдения и исследования образца с использованием одновременно всех детекторов и спектрометров.

Лаборатория масс-спектрометрии (начальник лаборатории к.т.н., доцент Дубков М.В.) имеет следующий парк оборудования: спектрометр вторичный ионов MX-7201, квадрупольный фильтр масс УАВ.Э-100/2-006, монополюсный масс-спектрометр MX-7304, магнитный масс-спектрометр МИ-1201.

Вторично-ионный масс-спектрометр MX-7201 относится к классу приборов типа мини-ВИМС и применяется для исследования поверхности и состава металлов, полупроводников, композиционных материалов, тонких пленок и других твердых тел. В качестве источника ионов используется источник с холодным катодом типа Пеннинга. Он формирует ионный поток с максимальным током в пучке до 25 мкА, энергия ионов может меняться до 10 кэВ. В качестве рабочего газа применяется аргон. Площадь пятна фокусировки ионов аргона на поверхности образца может меняться от 0,5 до 6 мм². Электроды источника ионов изготовлены из алюминий-магниевого сплава. Диапазон анализируемых масс от 12 до 120 а.е.м.



Рисунок 3 – Магнитный масс-спектрометр МИ-1201

Монополюсный масс-спектрометр и квадрупольный фильтр масс служат для контроля состава газовой среды, в том числе в технологических процессах. Квадрупольный масс-спек-

трометр обеспечивает диапазон массовых чисел от 2 до 100 а.е.м.

Магнитный масс-спектрометр МИ-1201 (рисунок 3) позволяет проводить анализ изотопной распространенности элементов, измерять изотопный состав газовой среды.

Лаборатория электрофизических измерений (начальник лаборатории к.ф.-м.н., доцент Литвинов В.Г.) оснащена современными прецизионными измерительными приборами (CDLTS-спектрометр, электрометр Keithley 6514, прецизионный источник питания Актаком АТН-3331 и др.), входящими в состав универсального автоматизированного измерительного комплекса на базе оптического криостата на замкнутом цикле Гиффорда-МакМагона CCS-400/204N (Janis, USA), который позволил реализовать следующие электрофизические методы:

- метод спектроскопии адмиттанса для исследования электронных состояний в полупроводниковых материалах и структурах, определения параметров дефектов с глубокими уровнями в запрещенной зоне полупроводников;

- метод C-V характеристик для измерения профиля распределения концентрации носителей заряда в полупроводниковых микро- и наноструктурах, исследования электрофизических свойств МДП-структур, полупроводниковых структур с квантовыми ямами, точками;

- метод токовой DLTS (CDLTS) для определения параметров дефектов с глубокими уровнями в запрещенной зоне полупроводников, исследования полупроводниковых наногетероструктур;

- метод I-V характеристик для исследования механизмов токопрохождения в полупроводниковых структурах, исследования электрических свойств диэлектриков;

- метод измерения концентрации, подвижности носителей заряда в полупроводниковых материалах, основанный на эффекте Холла.

Кадровый состав РЦЗМкп.

В настоящее время общая численность штатных сотрудников ЦКП составляет 18 человек (рисунок 4). Средний возраст сотрудников РЦЗМкп – около 30 лет. Научным руководителем Центра является Гуров Виктор Сергеевич, ректор РГРТУ, доктор технических наук, профессор. Заместитель научного руководителя ЦКП – Вихров Сергей Павлович, заведующий кафедрой биомедицинской и полупроводниковой электроники РГРТУ, заслуженный деятель науки РФ, доктор физико-математических наук, профессор. Директор РЦЗМкп – Вишняков Николай Владимирович, кандидат технических наук, доцент.

В качестве научных консультантов выступают профессор, д.ф.-м.н. Садофьев Ю.Г., профессор, д.ф.-м.н. Бодягин Н.В., профессор, д.ф.-м.н. Чиркин М.В., профессор, д.ф.-м.н. Трубицын А.А. и др. В качестве исполнителей в научно-исследовательских работах принимают участие: к.ф.-м.н., доценты Литвинов В.Г., Овсянников Н.П., Авачёв А.П., Алпатов А.В., Мишустин В.Г., Суворов Д.В., к.т.н., доценты Дубков М.В., Гололобов Г.П., к.ф.-м.н., с.н.с. Уточкин И.Г., к.ф.-м.н., м.н.с. Митрофанов К.В. и др.; аспиранты и студенты базовых кафедр факультета электроники.



Рисунок 4 – Сотрудники РЦЗМкп (2008 г.)

Научно-исследовательская деятельность РЦЗМкп.

Деятельность РЦЗМкп осуществляется в рамках нескольких приоритетных направлений и критических технологий развития науки, технологий и техники Российской Федерации. Основным из них является «Индустрия наносистем» и связанные с этим направлением критические технологии «Технологии диагностики наноматериалов и наноустройств», «Нано-, био-, информационные, когнитивные технологии» и «Технологии создания электронной компонентной базы и энергоэффективных световых устройств».

Основными научными направлениями деятельности центра в настоящее время являются:

- новые аналитические и диагностические методы исследования наноматериалов и наноструктур для отечественной наноэлектроники, в том числе методы диагностики электрофизических характеристик отдельных квантовых точек, не имеющие аналогов в мире;

- фундаментальные и прикладные научные исследования топологических, магнитных и электрических характеристик поверхности твердых тел с нанометровым разрешением, гетеро-

структур с квантовыми ямами, квантовыми точками и квантовыми нитями, неупорядоченных систем и процессов их формирования с позиций теории самоорганизации;

- зондовые нанотехнологии (структурно-фазовая и электромагнитная модификация поверхности твердых тел и квантово-размерных объектов с нанометровым разрешением) для создания элементов нанопамяти, устройств спинтроники и наномеханических систем.

Кроме этого, имеющийся научно-технический задел позволяет проводить исследования и развивать известные методы и методики для выполнения собственных разработок и оказания услуг сторонним организациям. Среди них можно выделить измерения глубины залегания р-п-переходов, концентрации легирующей примеси и её распределение в слоях полупроводника, ЭДС НЧ шума, ВАХ, ВФХ, термо-ЭДС, Холл-фактора, времени жизни, времени пролета и подвижности носителей в полупроводниках; определение и идентификацию «глубоких» энергетических уровней и состояний (РСГУ); измерение оптических характеристик материалов; измерение электрического поля и его распределение в ОПЗ высокоомных полупроводников; микроанализ химического состава материалов.

За последние 5 лет (2008-2012 гг.) на оборудовании РЦЗМкп были успешно выполнены 39 НИР общим объемом 148 млн 404 тыс. рублей. Работы выполнялись в рамках трех Федеральных целевых программ: «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2011 годы», «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»; ведомственных целевых программ: «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», «Развитие научного потенциала высшей школы», а также региональной научно-технической программы «Разработка альтернативных источников энергии и приборов, обеспечивающих энергосбережение».

Научно-исследовательские работы, выполненные и выполняемые сотрудниками центра на его оборудовании, можно структурировать по нескольким направлениям.

Первое направление – применение и развитие зондовых и электронных сканирующих нанотехнологических методов создания структурных и зарядовых профилей на поверхности и в объеме наносред. Это направление связано с разработкой элементов энергонезависимой памяти нового поколения (так называемая «нано-

память»). В данном направлении проводятся комплексные исследования по поиску материалов, используемых в качестве наносред для зондовых нанотехнологических операций. Ведутся исследования источников и режимов локальных воздействий острейного или электронного зонда для структурной, фазовой и электрической модификации наносред, обрабатываются режимы зондовой нанолитографии локального окисления и травления и т.п. (рисунки 5, 6).

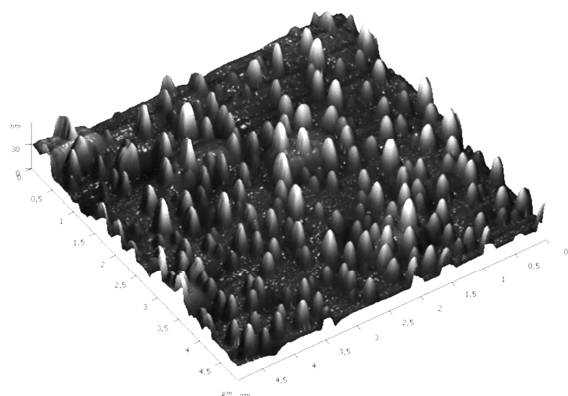


Рисунок 5 – АСМ изображение квантовых точек Ge на Si

Второе направление – исследование квантово-размерных объемных и пленочных, кристаллических и некристаллических микро- и наноструктур для создания элементов пленочной микро- и нанoeлектроники, развитие теоретических основ функционирования квантово-размерных структур на основе этих материалов (в частности, соединений A_2B_6 , халькогенидных и аморфных тетраэдрических полупроводников, электретов).

Третье направление – разработка принципов создания на основе самоорганизующихся наносред функциональных элементов нанoeлектроники, позволяющих на их основе реализовать нейросетевые технологии организации вычислительных сред с возможностью изменения конфигурации нейросетей с помощью локальных воздействий (электронным, ионным пучками, зондом атомно-силового и туннельного микроскопов и т.д.). С этой точки зрения в качестве материалов наносред наиболее перспективными являются неупорядоченные материалы, в частности халькогенидные и аморфные тетраэдрические полупроводники, которые обладают рядом уникальных физико-химических и технологических свойств: данные материалы являются легкоплавкими в большинстве своём, что не требует высоких температур и снижает энергозатраты при производстве устройств на основе этих материалов. С точки зрения процессов самоорганизации в халькогенидных стекло-

образных полупроводниках (ХСП) проявляются черты как кристаллических полупроводников, так и молекулярных (органических и металлоорганических) материалов, определяемые достаточно высокой лабильностью матрицы при сохранении достаточно высокой стабильности параметров при комнатной температуре, что позволяет говорить о ХСП как о своеобразных «гибридных» материалах. Аналогичными свойствами, но в меньшей степени, обладает и аморфный гидрированный кремний (a-Si:H). Совокупность вышеуказанных свойств дает возможность создания наноразмерных барьерных и проводящих структур электронным пучком, зондом АСМ (СТМ) либо другими низкоэнергетическими локальными воздействиями. Таким образом, подбор наносред и методов их модификации с помощью зондовых технологий позволит разработать принципиально новые нанотехнологические методы создания базовых элементов нанoeлектроники.

Четвёртое направление – разработка физико-химических критериев наносред на основе полупроводниковых и диэлектрических материалов, перспективных для управления процессами фазовой и зарядовой организации с помощью низкоэнергетических локальных воздействий и структурной модификации материалов с целью разработки и создания новых наноструктур, в том числе для солнечной энергетики. Умение инициировать процессы самоорганизации, самосборки, а тем более управлять ими, – это шаг к созданию новых нелитографических методов формирования наноразмерных структур для нанoeлектроники.

Пятое направление связано с исследованиями с целью разработки и изготовления наногетероструктур для твердотельных квантово-каскадных лазеров и приемников терагерцевого диапазона.

В результате выполнения НИР специалистами Центра разработан новый подход к построению технологических систем на примере роста слоев неупорядоченных полупроводников [1]. Разработаны основы теории формирования потенциальных барьеров в структурах на неупорядоченных полупроводниках [2].

На основе экспериментальных и теоретических исследований предложен способ создания поверхностных омических контактов в тонкопленочных устройствах на аморфных нелегированных гидрогенизированных полупроводниках [3]. Разработано программное обеспечение для автоматизированного экспериментального комплекса релаксационной спектроскопии глубоких уровней [4, 5].

За последние пять лет по результатам научно-исследовательских работ опубликовано около 300 статей в отечественной и зарубежной печати, из них более 40 публикаций в рецензируемых изданиях, получено около 10 патентов на способы и программное обеспечение, опубликовано 2 монографии [6, 7].

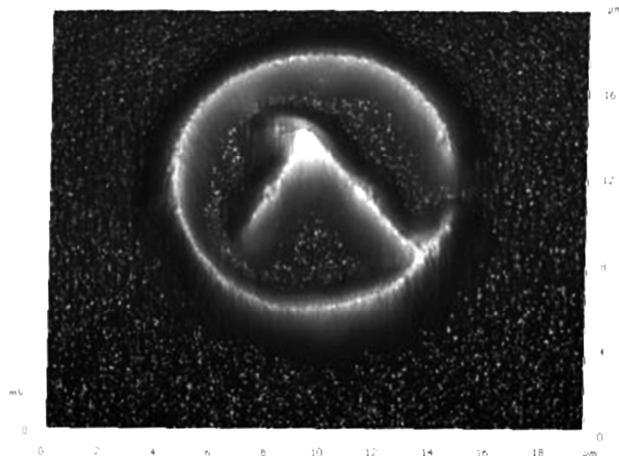


Рисунок 6 – Локальное анодное окисление Ti-подложки

Результаты выполнения научно-исследовательских работ сотрудники РЦЗМкп представляли на российских и международных форумах, конференциях и выставках. Среди них:

– Всемирная выставка информационных и коммуникационных технологий СеВИТ – 2010, 2011, 2012 (г. Ганновер, Германия) (рисунок 7);

– III и IV Международные форумы по нанотехнологиям «RUSNANOTECH – 2010, 2011» (г. Москва);

– Всероссийская выставка «Образовательная среда – 2009, 2010»;

– Международная выставка «Imagine Nano'2011», Бильбао, Испания и др.

Научно-образовательная деятельность РЦЗМкп.

РЦЗМкп в соответствии с Положением о Центре, кроме научных, решает задачи научно-технического обеспечения подготовки высококвалифицированных специалистов в области твердотельной электроники, нанотехнологий и зондовых методов диагностики нанобъектов для работ в сфере высоких технологий микро- и нанoeлектроники.

Новые образовательные программы и стандарты по направлению «Электроника и нанoeлектроника» предусматривают изменение приоритетов в сторону практических и лабораторных занятий. В этом отношении экспериментальные возможности и практические наработки Центра позволяют обеспечить успешный переход к этим стандартам. В арсенале научных ла-

бораторий есть учебно-научное оборудование (примером является учебный комплекс атомно-силовой и туннельной микроскопии «NanoEducator»), а также резервируется время для проведения учебных и практических занятий со студентами и магистрантами.



Рисунок 7 – Демонстрация результатов работ РЦЗМкп на Всемирной выставке Информационных технологий СеВИТ – 2010

В области нанотехнологий в электронике, так же как и в других областях техники, для подготовки высококвалифицированных специалистов и участия их в реализации крупных исследовательских и прикладных проектов требуется междисциплинарный подход. Такой подход может быть реализован на основе тесной интеграции образовательных и ведущих научных и научно-производственных учреждений. Обеспечить такую интеграцию помогла идея удаленного доступа к дорогостоящему и уникальному аналитическому и технологическому оборудованию этих организаций. Пользователь, заходя на сайт распределенной лаборатории удаленного доступа «www.nanosent.ru», в режиме «on-line» может пройти обучающую программу, выполнить серию лабораторных работ либо провести научный эксперимент. Идея была поддержана Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2011 годы» и реализована сотрудниками Центра при участии ведущих специалистов РГРТУ. Результаты были высоко оценены Министерством и легли в основу идеи

создания российской системы удаленного физического эксперимента в составе Национальной нанотехнологической сети (ННС) [8].

Кроме этого, РЦЗМкп участвует в организации и техническом обеспечении ежегодных Всероссийских школ-семинаров студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы. Диагностика наноматериалов и наноструктур», которые в течение пяти последних лет проводит РГРТУ в сотрудничестве с ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и ЗАО «НТ-МДТ». Основной целью школы-семинара является повышение качества подготовки бакалавров, магистров и специалистов, повышение квалификации аспирантов и молодых ученых, обучающихся и работающих по отдельным направлениям нанотехнологии (наноинженерия, наноматериалы, наноэлектроника, нанобиотехнология) [9-11].

Научно-образовательную деятельность РЦЗМкп проводит в тесном сотрудничестве с Научно-образовательным центром неупорядоченных и наноструктурированных материалов и устройств на их основе (НОЦ «ННМУ»). В результате совместных усилий была разработана программа повышения квалификации специалистов по направлению «Основы современных нанотехнологий» и подготовлено несколько учебных пособий [12-14]. Материалы, созданные в процессе подготовки и проведения научных школ и сотрудничества с НОЦ «ННМУ», широко используются в учебном процессе при обучении студентов и аспирантов по целому ряду направлений nanoиндустрии.

Научно-техническое сотрудничество и оказание услуг организациям-пользователям.

За время существования РЦЗМкп его диагностическими возможностями и услугами воспользовались около 50-ти организаций-пользователей Российской Федерации. Среди них: Рязанский государственный университет, г. Рязань; ОАО «Рязанский завод металлокерамических приборов», г. Рязань; Раменский приборостроительный завод; Физико-технологический институт РАН; Ярославский филиал, ФИАН, г. Москва; ЗАО «Авиаприбор», г. Москва, и др.

Отношения между РЦЗМкп и пользователями оборудования строятся на хозяйственной основе и соглашениях о взаимовыгодном научно-техническом сотрудничестве.

Научно-исследовательские и образовательные проекты РЦЗМкп реализует в тесном сотрудничестве с ведущими университетами, научно-исследовательскими институтами Академии наук РФ и центрами коллективного пользования, работающими при этих учреждениях:

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, г. С-Петербург; ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН; НИУ «МИЭТ»; НИУ «МЭИ»; ЗАО «НТ-МДТ», г. Москва; НИУ «БелГУ», г. Белгород, и др. (рисунок 8).



Рисунок 8 – Сотрудники РЦЗМкп на встрече с коллегами в НОЦ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (2004 г.)

Заключение. Региональному центру зондовой микроскопии в апреле 2013 г. исполнится 10 лет! Много уже сделано, но еще больше предстоит сделать. Согласно Программе развития РЦЗМкп на 2012-2016 гг. можно выделить несколько направлений концептуального развития РЦЗМкп, которые могут быть скорректированы и развиты в ходе выполнения планируемых работ.

Во-первых, это – наращивание технических возможностей ЦКП за счет закупки новейшего отечественного и импортного технологического и измерительно-аналитического оборудования для расширения спектра предлагаемых услуг коллективного пользования, повышения точности и достоверности измерений; обновление и модернизация парка имеющегося оборудования, его поверка; внедрение методов удаленного доступа к оборудованию РЦЗМкп, расширение перечня оборудования, подключенного к системе.

Во-вторых, это – разработка и развитие измерительной методологической и методической базы, особенно в отношении наноразмерных объектов неорганического и биоорганического происхождения, аттестация новых методов и методик. В этом же направлении – развитие нанотехнологических методов формирования наноструктур (зондовых и эпитаксиальных).

В-третьих, это – инструментальное сопровождение подготовки инженерных и научных кадров, способных работать и обслуживать наукоемкое оборудование, проводить собственные исследования и разработки и выполнять их в режиме коллективного пользования.

В-четвертых, это – поиск новых материалов и структур, разработка новой конкурентоспособной элементной базы микро- и нанoeлектроники.

В-пятых, это – проведение организационно-технических мероприятий по подготовке к вступлению в составе РГРТУ в национальную нанотехнологическую сеть.

Необходимо и выразить благодарность Министерству образования и науки РФ, при финансовой поддержке которого выполняется большинство научно-исследовательских работ, проводимых в РЦЗМкп, и обновляется парк научного оборудования.

Библиографический список

1. Бодягин Н.В., Вихров С.П., Ларина Т.Г., Мурсалов С.М., Тимофеев В.Н. Природа невоспроизводимости структуры и свойств материалов для микро- и нанoeлектроники: учеб. пособие. Рязань: РГРТА, 2004. 64 с.
2. Вишняков Н.В., Вихров С.П., Мишустин В.Г., Авачев А.П., Уточкин И.Г., Попов А.А. Формирование потенциальных барьеров в нелегированных неупорядоченных полупроводниках // ФТП. 2005. т. 39. вып. 10. С. 1189-119.
3. Патент № 2229755 РФ, 2004.
4. Литвинов В.Г., Лабутин А.В. Программа обработки спектров РСГУ. Рег. № 2003612298.
5. Литвинов В.Г., Лабутин А.В. Программа обработки спектров РСГУ для квантово-размерных объектов. Рег. № 2003612299.
6. Вихров С.П., Холомина Т.А. Нанотехнологии и биосистемы: научное издание. Рязань: изд-во «Сервис», 2010. 236 с.
7. Вихров С.П., Вишняков Н.В. Нанотехнологии и их применение: научное издание в 2-х частях. Часть 1. Диагностика нанообъектов. Наноматериалы. Нанoeлектроника. Рязань: изд-во «Сервис», 2012. 208 с. ISBN 978-5-83403-059-3.
8. Гуров В.С., Вихров С.П., Суворов Д.В., Вишняков Н.В., Гостин А.М. Реализация дистанционного доступа к комплексу исследовательского нанотехнологического оборудования // Вестник РГРТУ. № 3 (Выпуск 29). Рязань, 2009. С. 70-74.
9. Труды V Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». В 3-х томах/под ред. В.С. Гурова, С.П. Вихрова. Рязань: Изд-во РГРТУ, 2012. С.37-41. ISBN 978-5-7722-0300-2.
10. Вишняков Н.В., Локтюхин В.Н., Теруков Е.И. Организация научной и инновационной деятельности молодых исполнителей по направлению «Наноматериалы»: учеб. Пособие (в 2-х книгах) / под. ред. В.С. Гурова, С.П. Вихрова – Книга 1. Методические рекомендации по организации участия студентов, аспирантов и молодых ученых в школах-семинарах по направлению «Нано-материалы». Рязань: РГРТУ, 2009. 40 с.
11. Локтюхин В.Н., Мальченко С.И., Михеев А.А. Организация научной и инновационной деятельности молодых исполнителей по направлению «Наноматериалы»: учеб. пособие (в 2-х книгах) / под. ред. В.С. Гурова, С.П. Вихрова – Книга 2. Методические материалы по подготовке и представлению (презентации) инновационных проектов студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы». Рязань: РГРТУ, 2009. 52с.
12. Вихров С.П., Холомина Т.А., Гривенная Н.В. Взаимодействие естественных и искусственных полей и излучений с биологическими объектами: учеб. пособие. М.: Горячая линия – Телеком, 2009. 308 с.
13. Бигдай Е.В., Вихров С.П., Гривенная Н.В., Редькин В.М., Самойлов В.О., Чигирев Б.И. Биофизика для инженеров. Том 1.–Биоэнергетика, биомембранология и биологическая электродинамика: учеб. пособие. М.: Горячая линия–Телеком, 2008. 496с.
14. Бигдай Е.В., Вихров С.П., Гривенная Н.В., Редькин В.М., Самойлов В.О., Чигирев Б.И. Биофизика для инженеров. Том 2.//Биомеханика, информация и регулирование в живых системах: учеб. пособие. М.: Горячая линия – Телеком, 2008. 456 с.

УДК 621.315.592

А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Гришанкина, С.М. Мурсалов

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ СЛОЖНОСТИ ПРОФИЛЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА 2D ФЛУКТУАЦИОННОГО АНАЛИЗА С ИСКЛЮЧЕННЫМ ТРЕНДОМ

Рассмотрена реализация метода флуктуационного анализа с исключенным трендом для анализа структурной сложности профиля одномерных сигналов и двумерных поверхностей. Изучены особенности метода, такие как характеристика «гладкости» шероховатости профиля поверхности, использование эффекта кроссовера флуктуационной функции для диагностики процессов самоорганизации. Исследованы методом 2D DFA АСМ-изображения аморфного гидrogenизированного кремния.

Ключевые слова: DFA, броуновский шум, гауссов шум, скейлинговый показатель, 2D DFA, флуктуационная функция, шероховатость, кроссовер, α -Si:H.

Введение. Для создания сложных самоорганизующихся систем необходимо четкое понимание взаимосвязей между получаемой структурой выращиваемых материалов и их свойствами. Для поиска этих взаимосвязей в первую очередь необходимо иметь данные о структуре материала. Поскольку поверхность материалов, сформированная в процессе роста, несет в себе информацию о структуре в объеме, целесообразно проводить анализ структурной сложности профиля поверхности.

Целью данной работы является исследование структурной сложности профиля поверхности с помощью метода флуктуационного анализа с исключенным трендом (DFA – Detrended Fluctuation Analysis) [1]. Для этого необходимо иметь набор высот поверхности исследуемого материала, который может быть получен с помощью различных методов визуализации поверхностей, таких как электронная микроскопия или сканирующая зондовая микроскопия.

Метод флуктуационного анализа с исключенным трендом для одномерных реализаций и его шкала. Метод DFA представляет собой вариант дисперсионного анализа, который позволяет исследовать эффекты продолжительных корреляций для сигналов, изменяющихся во времени и в пространстве. Впервые он был применен для поиска дальних корреляций в цепочках ДНК. Метод базируется на идеологии перехода от исходного временного ряда к обобщенной модели одномерных случайных блужданий.

Рассмотрим сущность метода DFA на модельных сигналах. На рисунке 1 для примера представлены две реализации модели случайного процесса с различными корреляционными свойствами: одна моделируется гауссовым шумом f_g , другая броуновским шумом f_{bm} с показателем Херста $H=0,1$. Сначала производится переход от исходных сигналов $f_g(i)$ и $f_{bm}(i)$ к суммированному сигналу вида:

$$y(k) = \sum_{i=1}^k [f(i) - \langle f \rangle], \quad (1)$$

где $k = [1, N]$, N – количество элементов выбранной реализации.

Функция $y(k)$ имеет следующую особенность: если все элементы реализации независимы (например, для модели гауссова шума), то имеем случай одномерного дискретного случайного блуждания.

На зависимостях $y_g(k)$ и $y_{bm}(k)$ демонстрируется, что вследствие преобладания положительных корреляций амплитуда флуктуационного профиля броуновского шума выше, чем у гауссова.

Далее в рамках метода профиль $y(k)$ итерационно разбивается на неперекрывающиеся отрезки в широком диапазоне значений n , в пределах каждого из которых методом наименьших квадратов определяется уравнение прямой $y_n(k)$, аппроксимирующей последовательность $y(k)$. Далее вычисляется среднеквадратическая ошибка линейной аппроксимации –

флуктуация относительно линейного тренда:

$$F(n) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [y(k) - y_n(k)]^2}. \quad (2)$$

Зависимость $F(n)$ часто имеет степенной характер $F(n) \sim n^\alpha$ (α – скейлинговый показатель), причем скорость нарастания функции $F(n)$ зависит от разности амплитуд флуктуационного профиля на малых и больших масштабах. Расчет показал, что α имеет значение 1,06 для броуновского шума и 0,57 для гауссова шума.

Для проверки достоверности результатов рассмотрим теоретическое построение флуктуационной функции для гауссова шума.

Пусть некоторый отрезок начинается с точки p , тогда на этом отрезке сумма всех значений $f(i)$ до точки p и вычитание среднего образуют постоянную аддитивную составляющую, которая никак не влияет на точность аппроксимации.

Поэтому для каждого отрезка достаточно аппроксимировать просто сумму значений сигнала от начала этого отрезка:

$$y(p, k < n) = \sum_{i=0}^{k-1} f(p+i). \quad (3)$$

Для некоррелированных случайных величин по центральной предельной теореме сигнал $y(p, k)$ при достаточно больших k имеет нормальное распределение с параметрами $M(k) = M_z \cdot k$, $D(k) = D_z \cdot \sqrt{k}$. Здесь M_z и D_z – математическое ожидание и дисперсия гауссова шума. Очевидно, что при линейной аппроксимации линейная компонента математического ожидания будет нивелирована. В логарифмических шкалах график корреляций приобретёт вид:

$$\log(D(n)) = \log(D \cdot \sqrt{n}) = \log(D) + 0.5 \cdot \log(n). \quad (4)$$

Это линейная зависимость от $\log(n)$, тангенс наклона для гауссова шума равен 0,5.

Теоретическое значение скейлингового показателя для броуновского шума равно 1,1. Различия между теоретическими и практическими значениями обусловлены малым числом отсчетов – обычно для флуктуационного анализа рекомендуется использовать реализации с количеством отсчетов не менее 10000. Однако некоторые исследования, например [2], показывают, что и на малом количестве отсчетов возможна достоверная идентификация трендов и флуктуаций.

Необходимо также отметить, что на практике величина α отличается для разных n , что свидетельствует об изменении свойств скейлинга при увеличении масштаба – эффект

мультифрактальности. Численные значения α , характеризующие различные типы коррелированной динамики, приведены в таблице, составленной на основе [3].

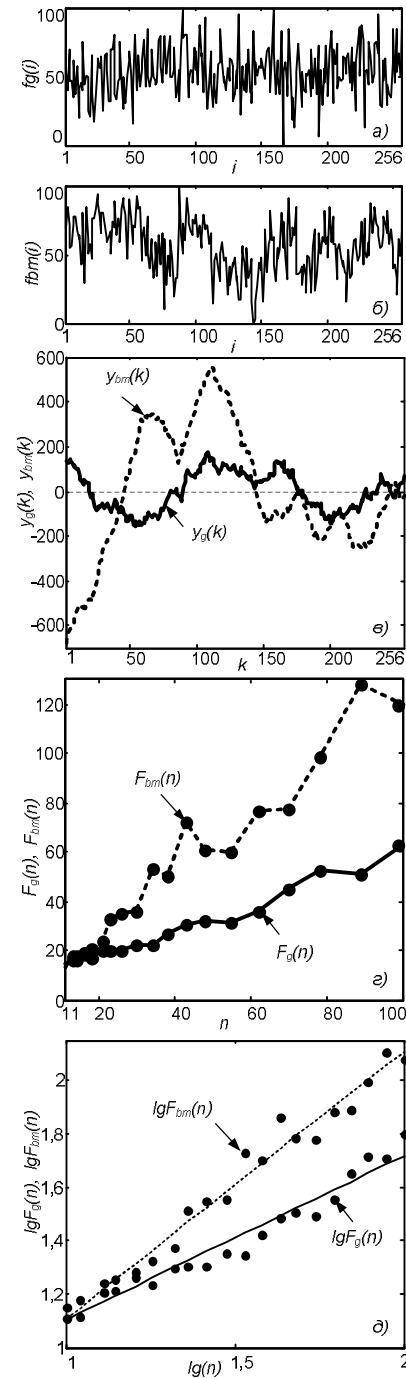


Рисунок 1 – Иллюстрация работы алгоритма DFA на моделях гауссова шума и одномерного броуновского движения: а) профиль гауссова шума; б) профиль броуновского шума; в) суммированный сигнал гауссова $y_g(k)$ и броуновского шума $y_{bm}(k)$; г) среднеквадратическая ошибка линейной аппроксимации гауссова $F_g(n)$ и броуновского шума $F_{bm}(n)$; д) логарифмическое представление флуктуационной функции

Стоит отметить, что в определенном диапазоне значений α существует взаимосвязь между скейлинговыми характеристиками DFA-метода и законом спада автокорреляционной функции [4]. Также он имеет простую связь со степенным показателем спектральной плотности мощности β и показателем Хёрста H :

для дробного гауссового шума: $\beta = [- 1, 1]$, $\alpha = [0, 1]$, $\beta = 2 \alpha - 1$, $H = \alpha$;

для дробного броуновского шума (ДБШ): $\beta = [- 1, 3]$, $\alpha = [0, 2]$, $\beta = 2 \alpha + 1$, $H = 1 + \alpha$.

Таблица - Шкала значений скейлингового показателя DFA

Значения α	Интерпретация
$0 < \alpha < 0.5$	Антикорреляция (резкие изменения)
$\alpha = 0.5$	Отсутствие корреляции – белый шум.
$0.5 < \alpha < 1$	Наличие длительных корреляций, фрактальные свойства
$\alpha = 1$	Фликер-шум (1/f шум), фрактал
$\alpha > 1$	Нестепенные корреляции, процессы типа случайного блуждания, при $\alpha = 1.5$ – броуновский шум
$\alpha = 2$	«Гладкий» сигнал, например линейный тренд, синусоида

Хотя в рассмотренном случае тренд аппроксимируется прямой линией, можно использовать и другие варианты аппроксимации (полиномами, сплайнами и т.п.), также рассматривая флуктуации относительно локального тренда. Если же при анализе нестационарных процессов тренд вовсе не устраняется, то можно сделать ошибочные выводы при расчете скейлинговых характеристик. Рассматриваемый вариант флуктуационного анализа в настоящее время является одним из наиболее широко используемых методов исследования длительных корреляций в нестационарных процессах.

Двухмерная реализация метода DFA (2D DFA) для исследования корреляционных свойств профиля поверхности. Концепция флуктуационного анализа не ограничивается одномерным случаем, поэтому логично, что исследователи попытались обобщить его до двухмерного и N -мерного вариантов. Наиболее известна реализация, описанная в работе [5]. На наш взгляд, у нее есть недостаток, связанный с несоответствием получаемых значений скейлингового показателя двумерных изображений классической шкалы (таблица), что затрудняет

их классификацию и ограничивает применение метода. В связи с этим нами предлагается использовать не поверхностную компенсацию линейного тренда, а построчную. Предлагаемая методика состоит из следующих шагов.

1. Имеется самоподобный или самоаффинный интерфейс поверхности, представленный матрицей высот $H(i, j)$, где $i = 1, 2, \dots, M$, и $j = 1, 2, \dots, N$. Вычислим кумулятивную поверхность $Y(i, j)$:

$$Y(i, j) = \sum_{n=1}^i \sum_{m=1}^j H(i, j). \quad (5)$$

2. Разобьем кумулятивную поверхность на $M_s \times N_s$ непересекающихся квадратных сегментов (рисунке 2, а) размером $s \times s$, причем $M_s = M / s$ и $N_s = N / s$. В каждом сегменте сформируем поверхность вида $Y_{u,w}(i, j) = Y(l_1 + i, l_2 + j)$, для $1 \leq i, j \leq s$, где $l_1 = (u - 1) \cdot s$ и $l_2 = (w - 1) \cdot s$, где u, w – номера сегментов.

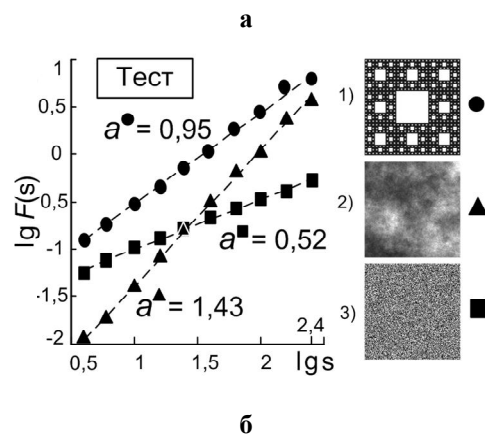
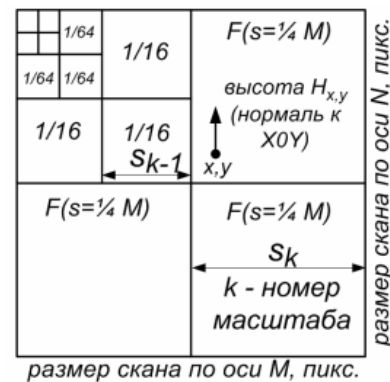


Рисунок 2 – а) Пример разбивки изображения поверхности на сегменты различного размера; б) проверка работы алгоритма 2D-DFA на синтетических изображениях, имитирующих профили поверхности с различными фрактальными свойствами

3. В каждой поверхности $Y_{u,w}(i, j)$ вдоль всех профилей по любой из осей или по оси

быстрого сканирования для случая АСМ вычислим полиномиальную функцию тренда первого порядка вида:

$$\tilde{Y}_{u,w}(i, j) = a \cdot i + b \quad (6)$$

или

$$\tilde{Y}_{u,w}(i, j) = a \cdot j + b. \quad (7)$$

4. Вычислим функцию остатка (*detrending surface*):

$$\varepsilon_{u,w}(i, j) = Y_{u,w}(i, j) - \tilde{Y}_{u,w}(i, j). \quad (8)$$

5. Вычислим локальную среднеквадратическую флуктуационную функцию, имея в виду, что $\langle \varepsilon_{u,w}(i, j) \rangle = 0$:

$$F(s, u, w) = \sqrt{\frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s \varepsilon_{u,w}(i, j)^2}. \quad (9)$$

6. Вычислим полную среднеквадратическую флуктуационную функцию путем усреднения всех значений (9):

$$F(s) = \frac{1}{M_s \cdot N_s} \sum_{u=1}^{M_s} \sum_{w=1}^{N_s} F(s, u, w) \quad (10)$$

7. Далее будем изменять масштаб s в диапазоне $s_{\min} \approx 4$ до $s_{\max} \approx \min(M, N)$ или $s_{\max} \approx \min(M, N) / 4$ и вычислять $F(s)$, причем для широких диапазонов значений s справедлива следующая зависимость $F(s) \sim s^\alpha$.

На рисунке 2, б приведены результаты расчета скейлингового показателя для различных синтетических изображений, которые имитируют профили поверхности с различными фрактальными свойствами: регулярного фрактала – ковры Серпинского (1), случайного фрактала – броуновской поверхности с показателем Херста $H=0,5$ (2) и белого гауссова шума (3). Шкала значение скейлингового показателя эквивалентна одномерному варианту (см. таблицу).

Характеристика «гладкости» шероховатости профиля поверхности. Методы DFA и 2D DFA, несмотря на кажущуюся отвлеченность от практических задач, связанных с исследованием поверхностей, могут быть успешно применены для анализа и классификации поверхностей, если скейлинговый показатель α использовать в качестве характеристики «гладкости».

Рассмотрим некоторые аспекты проблем идентификации и классификации шероховатости, которые можно разрешить с использованием метода DFA и интерпретацией скейлинга как «гладкости». Обычно, когда исследователю необходимо определить количественные характеристики шероховатости исследуемого процесса, например одномерный профиль нормального

среза поверхности материала, используются стандартизованные параметры шероховатости по ГОСТ 25142-82 [6]. Согласно этому документу поперечный профиль поверхности представляется двумя составляющими: периодической (гладкой) и случайной – неровности, образующими шероховатость. Для отделения одной составляющей от другой используется понятие базовой линии, которая может содержать одну или несколько длин, в зависимости от структуры гладкой составляющей профиля поверхности. После отделения случайной составляющей по ней рассчитываются основные параметры шероховатости профиля. Аналогичные действия проводятся для двухмерных структур с использованием базовых поверхностей.

В полном виде анализ шероховатости реализован в программе Gwyddion [7], которая предназначена для анализа полей высот, полученных различными методами сканирующей зондовой микроскопии. На рисунке 3 в графическом виде представлен результат анализа шероховатости профиля броуновской поверхности.

Выделение шероховатого профиля производится сглаживанием (НЧ фильтрацией) исходного профиля, например скользящим средним, с последующим его вычитанием из исходного. Далее расчет шероховатости идет в рамках ISO 4287-1997 (аналог ГОСТ 25142-82). Разделение на частотные составляющие можно также проводить методами быстрого вейвлет-преобразования [8], которые производят декомпозицию сигнала на множество гладких и шероховатых составляющих, из которых пользователь путем их отбрасывания или добавления может конструировать нужную структуру шероховатости.

Отметим, что когда пользователь меняет частоту среза НЧ фильтра, он получает различную амплитуду шероховатости, что хорошо демонстрирует рисунок 3. В связи с этим возникает вопрос: насколько корректно разделение поверхности на базовую (гладкую) и шероховатую составляющие и не является ли базовая составляющая той же шероховатостью, только в большем масштабе?

Ответ на это вопрос зависит от того, каким образом была сформирована поверхность материала и какие требования к ней предъявлялись. Если имеем дело, например с полировкой, то очевидно, что шероховатость зависит от метода полировки и является нежелательным фактором, влияющим на эксплуатационные свойства материала. В этом случае разделение на гладкую и шероховатую составляющие правомерно. Одна-

ко если захотим перенести этот подход на фрактальную структуру, то он потерпит фиаско, поскольку фрактал бесконечно масштабирован и каждая частотная составляющая является шероховатостью на соответствующем масштабе, а базовая линия отсутствует. Естественно, что реальные процессы обладают масштабированием в ограниченном диапазоне, за пределами которого наступает насыщение и свойство самоподобия пропадет. Также очевидно, что для многих процессов со сложной структурой не всегда можем сказать, каковы их диапазоны масштабирования, в силу ограниченности времени регистрации или пространственного разрешения методов микроскопии.

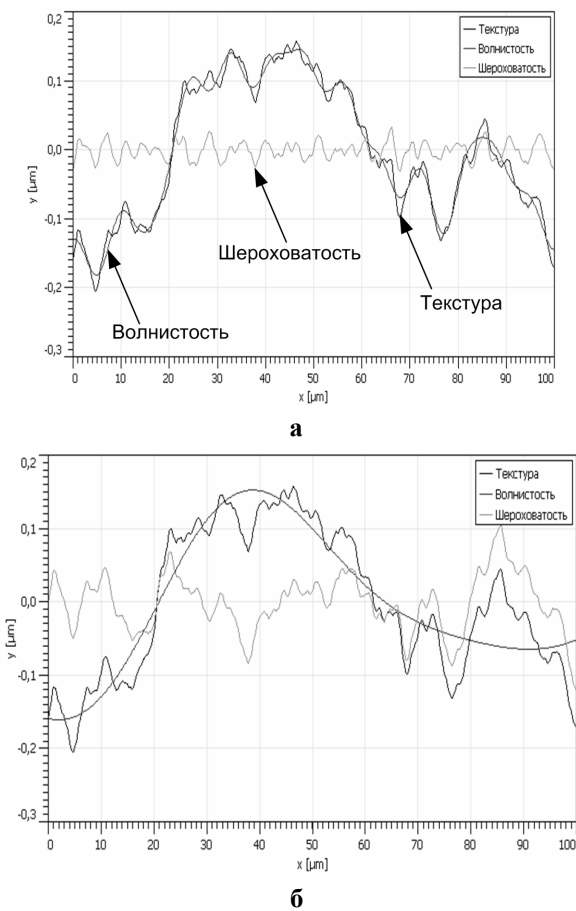


Рисунок 3 - Фрагмент снимка экрана программы Gwyddion, демонстрирующий результат декомпозиции профиля (текстуры) на базовую (волнистость) и случайную (шероховатость) составляющие с различными частотами среза, – слева (а) частота среза фильтра больше, чем справа (б)

Алгоритм реализации метода DFA предполагает устранение тренда на разных масштабах анализируемого процесса, что эквивалентно отделению базовой линии, причем среднеквадратическая ошибка линейной аппроксимации может быть поставлена в соответствие со среднеквадратичной шероховатостью (с учетом того,

что анализируется не сам процесс, а его кумулятивная функция). Скорость роста среднеквадратичной шероховатости от малого к большому масштабу будет характеризовать гладкость исследуемого процесса, а скейлинговый показатель можно использовать в качестве коэффициента гладкости.

Принцип сравнения поверхностей по «гладкости» может быть продемонстрирован на следующих примерах. На рисунке 4, а приведены реализации случайного фрактала типа броуновского движения с различными степенями сглаживания скользящим окном.

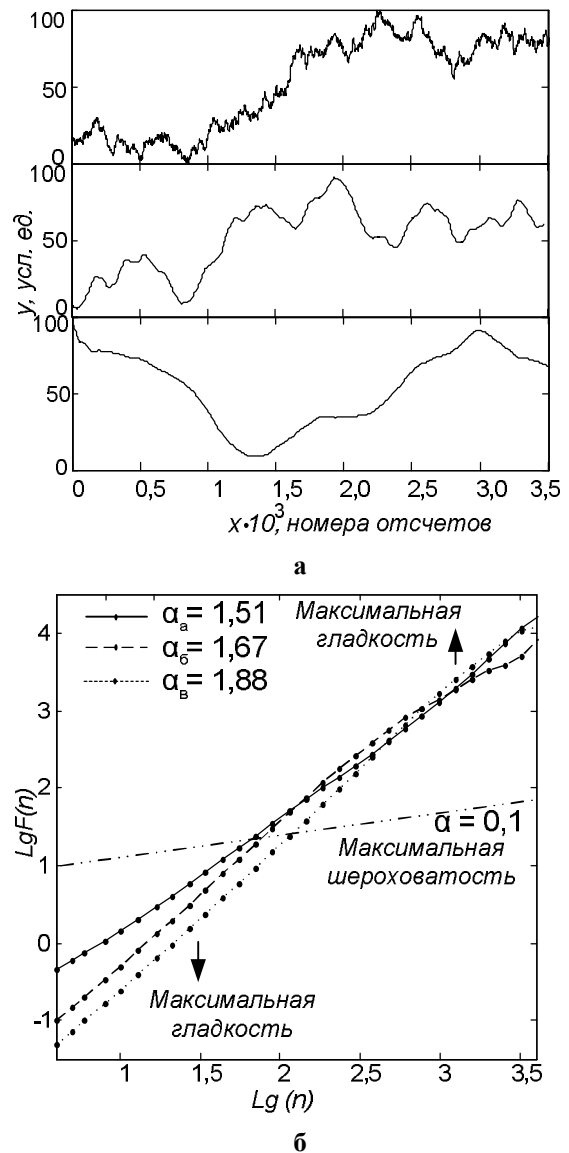


Рисунок 4 – а) Реализации случайного фрактала типа броуновского движения с различными степенями сглаживания скользящим окном; **б)** расчет скейлингового показателя α для данных реализаций. Демонстрируется повышение значения α для более «гладких» реализаций по сравнению с «изрезанными»

Результаты расчета по методу DFA (рисунок 4, б) демонстрируют, что при сглаживании

профиля исследуемого процесса происходит рост скейлингового показателя, и таким образом возможна диагностика свойств одномерных профилей по степени «гладкости». Важно отметить, что несмотря на максимальную гладкость третьего профиля, его скейлинговые свойства не нарушаются и кривая флуктуаций монотонно возрастает от меньшего масштаба к большему. Это может указывать на наличие шероховатостей с более низким периодом и большей амплитудой флуктуаций. Для их регистрации потребуется повышение разрешающей способности устройства сканирования.

Аналогичный подход можно использовать для интерпретации результатов расчета для изображений поверхностей. Для демонстрации работы метода 2D DFA (рисунок 5) использованы профили поверхности пленки a-Si:H, полученные в процессе роста при различных временах осаждения, при температуре подложки 20 °С, без прерывания процесса осаждения (встроенный в ростовую камеру АСМ-сканер). Профили взяты из работы [9].

Приведенные примеры показывают, что скейлинговый показатель может быть использован для контроля рельефа профиля ростовой поверхности, с последующей привязкой его значений к параметрам осаждения. По скейлинговым показателям видно, что с увеличением времени осаждения «гладкость» поверхности пленки увеличивается.

Использование эффекта кроссовера флуктуационной функции DFA для диагностики процессов самоорганизации. Рассматривая кривую флуктуационной функции профиля АСМ-изображений, приведенных на рисунке 5, б можно заметить, что она имеет излом, в отличие от случайного фрактального процесса (рисунок 4, г), у которого все точки флуктуационной функции лежат на одной прямой. Эффект появления излома, или кроссовера (crossover), имеет вполне определенную интерпретацию и может быть эффективно использован для анализа профилей и поверхностей наряду со скейлинговым показателем.

С позиций флуктуационного подхода наличие кроссовера может интерпретироваться как переход между флуктуациями с различными значениями скейлинга, т.е., например в одном диапазоне масштабов процесс имеет свойства белого шума, а в другом диапазоне коррелированного (цветного) шума или периодичной последовательности. Также кроссовер может возникать, когда достигнут предел масштабирования и дальнейшее увеличение масштаба

не приводит к росту амплитуды флуктуаций. Подробно различные эффекты кроссовера для метода DFA описаны в [3].

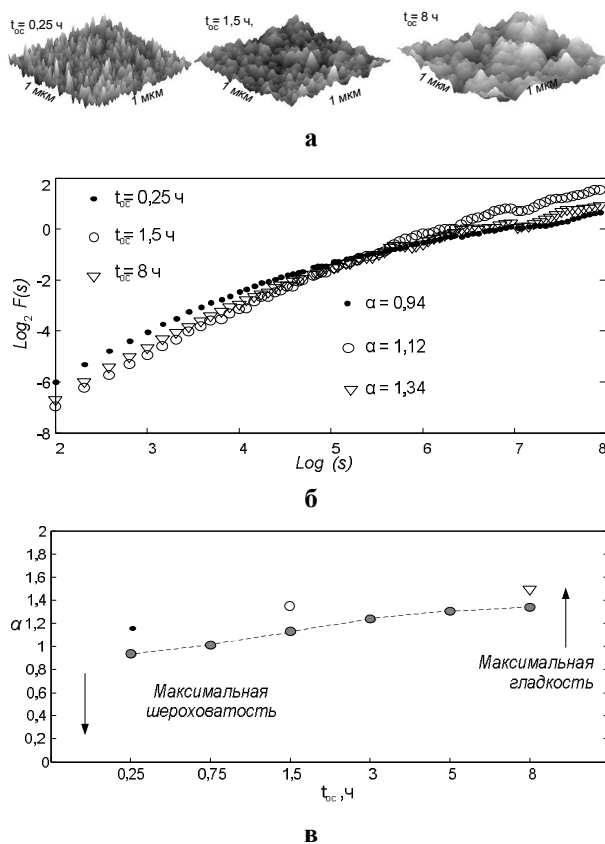


Рисунок 5 – Пример расчета скейлингового показателя α для профилей поверхности пленки a-Si:H (а), полученные в процессе роста на различных временах осаждения $t_{ос}$. Для каждой поверхности проведен расчет скейлингового показателя по наклону флуктуационной функции (б). На графике зависимости скейлингового показателя α от времени осаждения (в) демонстрируется постоянный рост значения α при увеличении времени осаждения от 25 минут до 8 часов

Рассмотрим пример возникновения кроссовера на реализациях, имеющих синусоидальную форму. Синус выбран в качестве имитации процесса самоорганизации профиля в виде периодичной структуры (рисунок 6).

На рисунке 6, б видно, что для реализации с одним периодом кроссовер не наблюдается. Это связано с тем, что методом не захвачена ведущая флуктуация, но как только в поле рассмотрения оказываются два периода, начинаем наблюдать формирование кроссовера. Далее, с ростом числа периодов точка кроссовера смещается в сторону малых масштабов. Это смещение продолжается пока число отсчетов будет достаточным для воспроизведения синусоидальной формы (по теореме Котельникова).

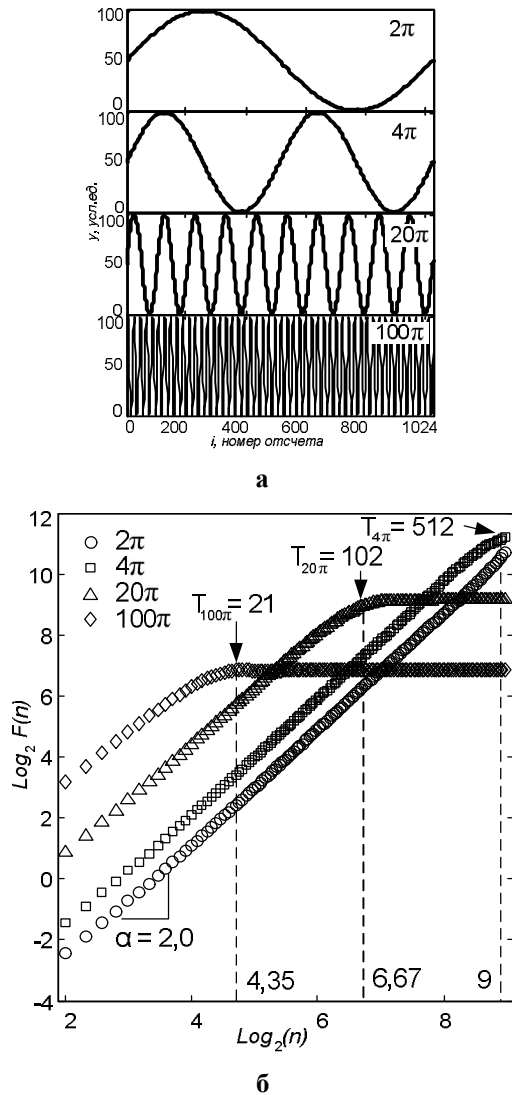


Рисунок 6 – Иллюстрация эффекта кроссовера флуктуационной функции по методу DFA на примере реализаций синусоидальной формы (а) с различным числом периодов. На графике (б) стрелками показаны точки кроссовера, которые соответствуют значениям масштаба разбиения равным длине колебаний T (в шкале отсчетов) каждой реализации. Слева от кроссовера значение скейлингового показателя α равно 2 (согласно таблице 1), справа $\alpha = 0$

Аналогичные эффекты также наблюдаются и на поверхностях в виде периодической решетки или близких к ним по топологии. Для двухмерного случая точками кроссовера будут квадратные фрагменты с длиной ребра, соответствующей длине колебаний T синусоидальной решетки. Проанализировав формы кривых флуктуационных функций для идеальных синусоидальных реализаций, можно сделать обоснованное предположение, что процессы самоорганизации в терминах флуктуационного анализа выражаются в появлении кроссоверов, причем на малых масштабах значение скейлингового показателя должно стремиться к 2.

Это предположение можно проиллюстрировать на примере синтеза профиля поверхности из двух простейших фрагментов: белого шума и синусоидальной решетки (рисунок 7).

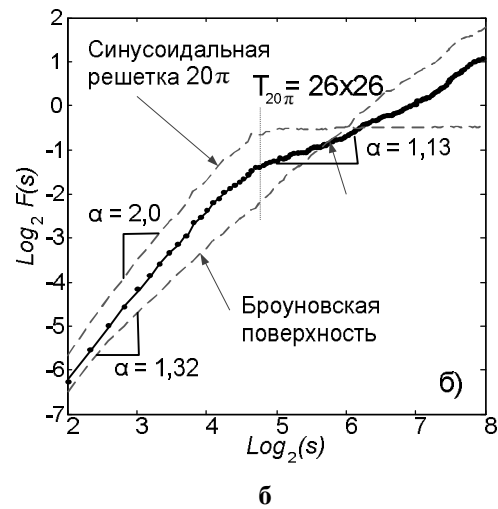
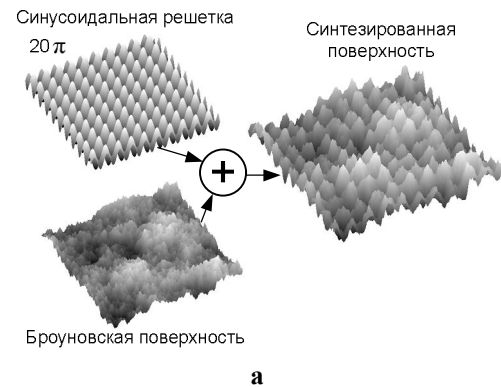


Рисунок 7 – Пример формирования кроссовера при смешивании двух поверхностей с различными скейлинговыми показателями: а) исходные поверхности: синусоидальная решетка с кроссовером на $T=26 \times 26$ пикселей и броуновская поверхность с $\alpha=1,3$; б) флуктуационные функции всех процессов. Видно, что итоговой процесс (синтезированная поверхность) является промежуточным вариантом между периодической и шумовой составляющей: одновременно обладает и кроссовером с $\alpha=2$ и выраженным самоподобием во всем диапазоне масштабов, унаследованных от броуновской поверхности

Синтетическую поверхность можно представить в виде простого выражения:

$$S = k_1 \cdot S_{sin} + k_2 \cdot S_{noise} \tag{11}$$

где S – результирующая поверхность, S_{sin} – периодическая составляющая, S_{noise} – шумовая составляющая, k_1, k_2 – коэффициенты, определяющие соотношение амплитуд смешиваемых процессов (в данном случае 1:1).

При увеличении амплитуды шума кроссовер будет размываться пока полностью не пропадет и, наоборот, при росте периодической составляющей на определенных соотношениях коэф-

фициентов начнем фиксировать излом и стремление левого наклона скейлинга к 2. Такую тенденцию можно интерпретировать как рост упорядоченности профиля поверхности.

Теперь, проанализировав поведение кроссовера для различных процессов, можно дать интерпретацию результатам анализа 2D DFA реальных образцов пленок, для которых, как было указано ранее, наблюдается изгиб флуктуационной функции.

Для этого были выбраны два АСМ-изображения образцов пленок аморфного гидрогенизированного кремния a-Si:H с разным временем осаждения при близких температурах подложки: 1) образец №1 подложка КЭФ – кремний электронный: ($T_{\text{подл}} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ос}} = 5\text{ ч.}$); 2) образец №2 подложка КЭФ-кремний электронный: ($T_{\text{подл}} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ос}} = 2,5\text{ ч.}$). Критерием выбора таких времен осаждения являлась достаточная толщина пленки, при которой рельеф подложки не влияет на шероховатость пленок.

Результаты расчета скейлинговых показателей для данных образцов представлены на рисунке 8. Разрешение сканов 256×256 пикселей, размер 5×5 мкм, при диаметре зонда кантилевера около 30 нм.

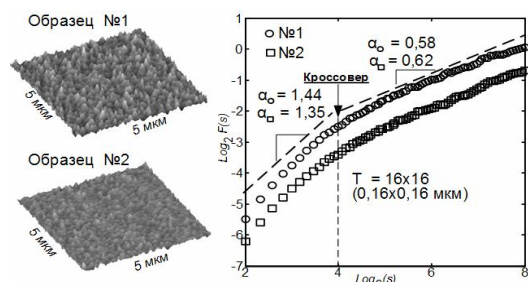


Рисунок 8 – Результаты расчета скейлинговых показателей методом 2D DFA для образцов пленок аморфного гидрогенизированного кремния a-Si:H на подложке КЭФ

Флуктуационный анализ пленок на подложке КЭФ показывает наличие немонофрактальности поверхности и нескольких составляющих профиля поверхности (шумовой и синусоидальной). На малых масштабах было получено значение скейлингового показателя, близкое к 2, что говорит о периодической составляющей интерфейса поверхности, а на больших масштабах значения α в большинстве меньше 1, что говорит о коррелированной шумовой составляющей интерфейса.

Вообще выраженный кроссовер может говорить о двух вещах: либо у исследуемых образцов проявляется периодическая составляющая, свидетельствующая о формировании процессов самоорганизации, либо наблюдаем эффект огра-

ниченного разрешения метода АСМ, выражаемый в искусственном разглаживании профиля, за счет сглаживающего действия кантилевера [10] и особенностей режимов сканирования.

С позиций флуктуационного подхода можно утверждать, что имеются явные признаки периодизации структуры, однако для уточнения этого факта следует исследовать изображения поверхностей на разных масштабах.

Закключение. В данной работе продемонстрированы возможности метода флуктуационного анализа с исключенным трендом для одномерных сигналов (DFA) и двумерных поверхностей (2D DFA). Показано, что метод позволяет исследовать профили поверхности, полученные для обширного класса материалов, оценивать степень упорядоченности структуры и процессов самоорганизации. Была показана эффективность метода при исследовании эволюции профиля шероховатости поверхности, например полупроводниковых материалов на различных стадиях роста. Проверив работу метода на синтетических реализациях и изучив некоторые его эффекты, приведены результаты исследования профиля поверхности пленок a-Si:H.

В дальнейшем представляется интересным проводить исследования, сравнивая результаты 2D DFA для сканов, полученных методами АСМ и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Также целесообразно сравнить результаты, получаемые методом 2D DFA, с результатами других методов исследования информационно-корреляционных характеристик, в частности, методом расчета средней взаимной информации [11]. Кроме этого, будут проводиться работы по составлению базы данных модельных поверхностей для лучшего понимания результатов исследования реальных структур (обучение методике).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, в НОЦ неупорядоченных и наноструктурированных материалов и устройств на их основе с использованием оборудования РЦЗМкп при ФГБОУ ВПО «РГРТУ».

Библиографический список

1. Вихров С.П., Алтатов А.В. «Обработка АСМ-изображений поверхности наноматериалов методом 2D фрактально-флуктуационного анализа»//Труды V Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по напр. «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Рязань, 2012. С. 11-39.
2. Алтатов А.В., Митрофанова М.Ю. Метод флуктуационного анализа сердечного ритма в режиме реального времени//Биомедицинская радиоэлектроника. 2011. N 7. С. 66-71.

3. Hu K., Ivanov P.C., Chen Z., Carpena P., Stanley H.E. Effect of trends on detrended fluctuation analysis // Physical Review E, 2001, vol. 64, 011114.

4. Relationship Between Self-Similarity and Auto-Correlation Functions URL: <http://www.physionet.org/tutorials/fmnc/node6.html> (дата обращения 24.8.12)

5. Gu G.-F., Zhou W.-X. Detrended fluctuation analysis for fractals and multifractals in higher dimensions // Physical Review E, 2006, vol. 74, P. 061104.

6. ГОСТ 25142-82 Шероховатость поверхности. Термины и определения URL:<http://vsegost.com/Catalog/43/43751.shtml> (дата обращения 24.08.2012).

7. Klapetek P., Nečas D., Anderson C. Руководство пользователя Gwyddion. URL:gwyddion.net (дата обращения 24.08.2012).

8. Павлов А.Н. Методы анализа сложных сигналов. Саратов: Научная книга, 2008. 120 с.

9. Yang, H.-N.; Zhao, Y.-P.; Wang, G.-C.; Lu, T.-M. Noise-Induced Roughening Evolution of Amorphous Si films Grown by Thermal Evaporation //Physical Review Letters. Vol.77, Iss. 7, Aug. 12. 1996. P.1412.

10. NT-MDT. Основы СЗМ. §.2.5.2 Влияние радиуса закругления зонда и угла раствора конуса <http://www.ntmdt.ru/spm-basics/view/effect-tip-radius-cone-angle> (дата обращения 24.08.2012).

11. Авачева Т.Г., Бодягин Н.В., Вихров С.П., Мурсалов С.М. Исследование самоорганизации неупорядоченных материалов с применением теории информации // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. Вып. 5. С. 513-518.

УДК 621.382

В.В. Андреев, А.А. Столяров, Д.М. Ахмелкин

ИНЖЕКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ МДП-МИКРОСХЕМ

Рассмотрены методы инъекции заряда в подзатворный диэлектрик МДП-структур и особенности их использования для контроля качества наноразмерных диэлектрических пленок. Описан метод многоуровневой токовой нагрузки, основанный на приложении к МДП-структуре управляемого токового воздействия и измерении временной зависимости падающего на ней напряжения (V_I). Для контроля дефектности изоляции и дефектов зарядовой стабильности предложен метод двухуровневой токовой нагрузки. Показано, что при контроле инъекционной стойкости МДП-структур необходимо учитывать плотность инъекционного тока.

Ключевые слова: интегральная микросхема, инъекция, МДП-структура, метод контроля, диэлектрические слои, дефектность.

Введение. Цель работы – рассмотреть методы инъекции носителей заряда в подзатворный диэлектрик МДП-структур и особенности их использования для контроля качества наноразмерных диэлектрических пленок МДП-микросхем.

Увеличение степени интеграции микросхем сопровождается уменьшением длин каналов и толщин подзатворного диэлектрика МДП-транзисторов. В результате значительно возрастает влияние на работу МДП-приборов таких процессов, как туннелирование носителей заряда, интерференция электронов в тонких слоях, инъекция носителей заряда в диэлектрик, электрический пробой и др. [1-5]. В настоящее время основными базовыми элементами большинства цифровых интегральных микросхем являются МДП-структуры с диэлектрическими слоями на основе термического диоксида кремния, а также диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, например на основе оксида гафния и др. [1-4].

Особенно сильно в МДП-системах возрастает роль процессов, связанных с влиянием сильных электрических полей. Воздействие инъекции носителей на диэлектрик МДП-систем в таких полях приводит к изменению зарядового состояния диэлектрика, повышению плотности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник-диэлектрик, к активизации деградиационных процессов в электрически активных дефектах [5-8].

Особое место в исследовании дефектности и зарядовой нестабильности МДП-систем принадлежит методам, использующим инъекцию носителей в диэлектрик в силу их чувствительности именно к электрически активным дефектам. Данные методы обладают высокой достоверностью, экспрессностью и могут быть применены в автоматизированных системах операционного технологического контроля в производстве МДП-БИС [5].

Метод инъекции заряда постоянным током [5-8] является одним из наиболее применяемых

среди методов сильнополевой инжекции заряда в диэлектрик МДП-структур. Зависимость тока от напряжения в МДП-структуре носит экспоненциальный характер и, следовательно, использование импульсов тока позволяет расширить диапазон прикладываемых электрических полей, уменьшая вероятность пробоя диэлектрика. При приложении прямоугольного импульса тока упрощается определение количества носителей заряда, инжектированных в диэлектрик, а зарядовая деградация диэлектрика контролируется по изменению напряжения на МДП-структуре, что предпочтительней измерения тока в методе инжекции заряда постоянным напряжением.

Особое внимание в статье уделено описанию методов многоуровневой и двухуровневой токовых нагрузок и их применению для контроля параметров МДП-структур. Показано, что плотность инжекционного тока может существенным образом влиять на результаты контроля зарядовых дефектов в МДП-структуре.

Метод многоуровневой токовой нагрузки. Для реализации комплексного метода контроля качества диэлектрических слоев МДП-структур был разработан следующий алгоритм инжекции заряда в диэлектрик и измерения их параметров [9-10].

На рисунке 1 представлены временные зависимости токовой нагрузки (а), изменения напряжения на МДП-структуре V_I (б), емкостного и инжекционного тока (в), поясняющие метод управляемой токовой нагрузки. На первом этапе (рисунок 1, участок 1) МДП-структуру заряжают импульсом постоянного тока, переводя её в режим аккумуляции или глубокой инверсии. Затем изменяют полярность тока (рисунок 1, участок 2). Поскольку заряд ёмкости структуры осуществляется постоянным током, то с учетом уравнения нейтральности заряда временная зависимость ёмкости МДП-структуры на этом участке оказывается обратно пропорциональна производной $dV_I(t)/dt$ [9]. Определив временную зависимость ёмкости МДП-структуры $C(t)$ и учитывая зависимость $V_I(t)$, получаем $C-V$ кривую, которая будет являться низкочастотной $C-V$ зависимостью. Требования к амплитуде импульса тока на участке 2 аналогичны требованиям к амплитуде емкостного тока в квазистатическом $C-V$ методе. При дальнейшем заряде структуры на этом участке ток, протекающий через диэлектрик, является емкостным, а ёмкость МДП-структуры становится величиной постоянной и равной ёмкости диэлектрика C_i .

Учитывая, что $V_I(t)$ функционально связана с поверхностным потенциалом, то при заряде

МДП-структуры постоянным током (рисунок 1, участок 2) временная зависимость поверхностного потенциала может быть определена следующим образом [9]:

$$\phi_S(t) = V_I(t) - \frac{I_2}{C_i} \cdot t + A, \quad (1)$$

где A – постоянная интегрирования, определяемая так же как и в низкочастотном $C-V$ методе. Учитывая совместно $\phi_S(t)$ и $V_I(t)$, получаем зависимость $\phi_S(V)$.

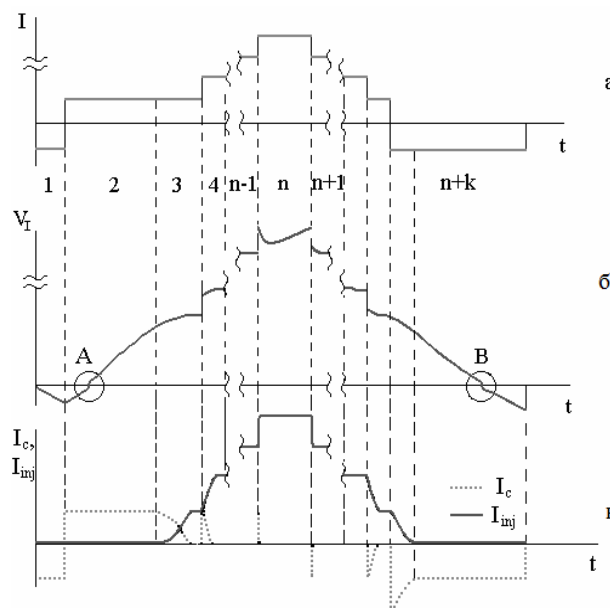


Рисунок 1 - Временные зависимости токовой нагрузки, прикладываемой к МДП-структуре (а), напряжения, приложенного к МДП-структуре (б), емкостного и инжекционного токов, протекающих через подзатворный диэлектрик (в)

В результате используя рассматриваемый метод, можно определить зависимости: низкочастотной ёмкости МДП-структуры от смещающего напряжения, поверхностного потенциала от напряжения и плотности поверхностных состояний от поверхностного потенциала, традиционно получаемые с использованием низкочастотного $C-V$ метода.

При переходе в высоковольтный диапазон (рисунок 1, участок 3), когда начинается инжекция заряда в диэлектрик, учет процесса заряда ёмкости МДП-структуры в уравнении нейтральности заряда позволяет определить временную зависимость инжекционного тока:

$$i_{inj}(t) = I_3 - C_i \cdot \frac{dV_I(t)}{dt}, \quad (2)$$

где I_3 – амплитуда токового импульса на участке 3 (рисунок 1). Используя выражение (2), с учетом временной зависимости $V_I(t)$ можно определить экспериментальную вольт-амперную

характеристику исследуемого образца в области сильных электрических полей. При этом минимальный уровень тока на ВАХ ограничен точностью измерений, а максимальный уровень – значением I_3 . Данный способ измерения I - V характеристики целесообразно использовать в том случае, когда необходимо минимизировать величину инжектированного заряда или расширить диапазон измеряемых ВАХ в сторону токов, меньших I_3 . Если же проводят исследование изменения зарядовых характеристик МДП-структур в более широком диапазоне сильных электрических полей, то осуществляют ступенчатое увеличение амплитуды токового воздействия (рисунок 1, участки 4, ..., $n-1$, n ; где n – номер участка, на котором производится основная инжекция заряда), а вольт-амперную характеристику получают по значениям тока и напряжения на каждой ступеньке.

Для повышения точности определения величины инжектированного заряда при приложении к МДП-структуре многоуровневой токовой нагрузки используется следующая формула:

$$Q_{inj}(t) = \sum_{j=3}^{n+k} [I_j \cdot \Delta t_j - C_i \cdot V_{ij}(t)], \quad (3)$$

где j – номер участка, $n+k$ – количество участков, Δt_j – длительность токового импульса на j -м участке. Применение формулы (3) дает возможность учесть процессы заряда и разряда емкости МДП-структуры и, тем самым, повысить точность определения величины инжектированного заряда.

На n -м участке (рисунок 1) осуществляется инжекция в диэлектрик требуемой величины заряда, позволяющая изучать процессы зарядовой модификации и деградации МДП-структур в сильных электрических полях. Затем проводится ступенчатое уменьшение амплитуды токового воздействия (рисунок 1, участки $n+1, \dots, n+k$). В результате удается измерить I - V характеристику сразу после сильнополевого воздействия и получить более полную картину изменения зарядового состояния диэлектрика, включая и влияние быстро релаксирующих зарядов, которые стекают после снятия токовой нагрузки.

На $n+k$ участке (рисунок 1) полярность тока изменяют на противоположную, в результате происходит перезарядка емкости МДП-структуры. На участке $n+k$ (рисунок 1) через МДП-структуру одновременно протекают инжекционный и емкостной токи, следовательно, воспользовавшись формулой (2) и заменив I_3 на I_{n+k} , также можно рассчитать I - V характеристику в диапазоне токов ниже I_{n+k} . На $n+k$ участке (рисунок 1) можно получить низко-

частотную C - V зависимость и определить параметры МДП-структуры сразу после сильнополевой инжекции.

Такой способ получения C - V и I - V характеристик, в рамках одного метода, позволяет контролировать параметры зарядовой деградации МДП-структур сразу после туннельной инжекции, снизив влияние релаксационных процессов. Последующая реализация предложенного алгоритма при противоположной полярности токовых воздействий дает возможность определить плотность, сечение захвата зарядовых ловушек и положение центра заряда в диэлектрике.

Метод двухуровневой токовой нагрузки. Для контроля дефектности изоляции и дефектов зарядовой стабильности был разработан метод двухуровневой токовой нагрузки. Временные зависимости тока, протекающего через МДП-структуру, зависимость изменения напряжения на МДП-структуре, совмещенные гистограммы распределения МДП-структур по напряжению микропробоя V_{sl} и заряду, инжектированному до пробоя Q_{inj}^{BD} , показаны на рисунок 2.

Рассмотрим характерные участки данных зависимостей. На участке I (рисунок 2) МДП-структура заряжается постоянным током I_1 . На этом участке ток, протекающий через МДП-структуру, является только емкостным и, следовательно, можно определить емкость МДП-структуры или толщину диэлектрической пленки.

На участке II напряжение на МДП-структуре достигает значений, при которых заряд емкости прекращается и весь ток, протекающий через МДП-структуру, обусловлен сильнополевой туннельной инжекцией электронов по Фаулеру-Нордгейму [9]. На участке II измеряется напряжение микропробоя или напряжение заданной утечки (V_{sl}) – напряжение, при котором через диэлектрик МДП-структуры протекает ток утечки заданной величины (I_1) [5, 8].

Затем (участок III, рисунок 2) на МДП-структуру подается стрессовый уровень тока I_2 и осуществляется контроль зарядовой стабильности подзатворного диэлектрика. Участок III соответствует накоплению в пленке двуокиси кремния положительного заряда [9] и, следовательно, по изменению напряжения, падающего на структуре, можно определить характеристики процесса накопления положительного заряда.

На участке накопления отрицательного заряда (рисунок 2, участок IV) аналогичным образом по изменению напряжения, падающего на структуре, можно определить характеристики

процесса накопления отрицательного заряда.

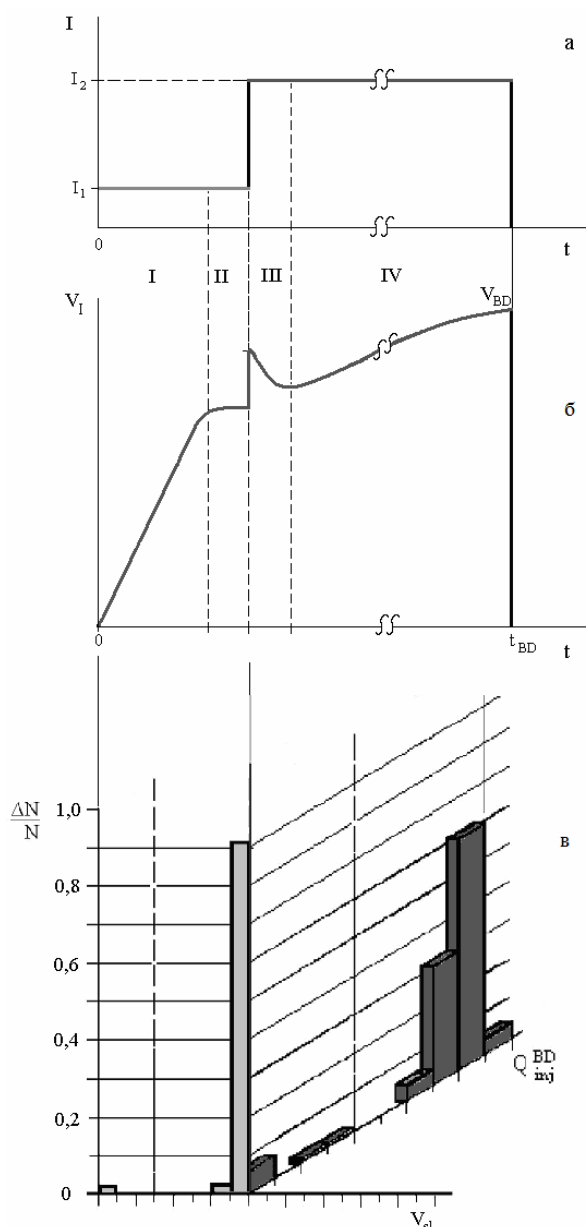


Рисунок 2 – Временные зависимости токовой нагрузки (а) и напряжения на МДП-структуре (б), а также совмещенные гистограммы распределения МДП-структур по напряжению микропробоя V_{sl} и заряду, инжектированному до пробоя Q_{inj}^{BD} (в)

Заряд, инжектированный в подзатворный диэлектрик МДП-структуры до его пробоя, определяется как $Q_{inj}^{BD} = I_2 t_{BD}$, где t_{BD} находится как сумма времен на III и IV участках.

Таким образом, разработан инжекционный метод контроля качества диэлектрических слоев МДП-структур, основанный на анализе временной зависимости напряжения на структуре при подаче на нее двухуровневой токовой нагрузки. Описан алгоритм инжекции заряда в диэлектрик и алгоритм измерения параметров, входящих в

систему параметров контроля качества подзатворного диэлектрика МДП-приборов. Предложена наглядная форма представления результатов контроля дефектности изоляции и зарядовой стабильности в виде совмещенных гистограмм распределений МДП-структур по напряжению микропробоя V_{sl} и заряду, инжектированному до пробоя Q_{inj}^{BD} .

Результаты исследования. Для разработки производственных методов контроля дефектности диэлектрических пленок МДП-приборов и ИМС было проведено комплексное исследование влияния режимов сильнополевой туннельной инжекции электронов на результаты статистического контроля зарядовой дефектности. Сильнополевая туннельная инжекция электронов по Фаулеру-Нордгейму в подзатворный диэлектрик МДП-приборов приводит к постепенной деградации диэлектрической пленки и границы раздела Si-SiO₂, заканчивающейся пробоем диэлектрика [1-8]. Стойкость диэлектрической пленки к инжекции заряда является одной из основных характеристик, определяющих ресурс работы интегральных схем и полупроводниковых приборов с МДП-структурой, эксплуатируемых в «жестких» условиях, таких как сильные электрические поля, радиационные облучения и т.д. Низкая инжекционная стойкость подзатворного диэлектрика МДП-приборов, как правило, связывается с наличием зарядовых дефектов, приводящих к локальной деградации диэлектрика и его последующему пробоему [1, 5-8]. Одним из основных методов контроля зарядовых дефектов и инжекционной стойкости МДП-структур является статистическое измерение плотности зарядов, инжектируемых в диэлектрик до его пробоя. Такой контроль обычно проводится либо в режиме поддержания постоянного инжекционного тока [5], либо в режиме непрерывного его увеличения [8]. Несмотря на широкое распространение этого метода и его включения в стандарты JEDEC [11], одной из главных проблем при его использовании является выбор режимов сильнополевой туннельной инжекции заряда электронов, поскольку эти режимы могут оказывать существенное влияние на характер выявляемых дефектов зарядовой стабильности.

В качестве экспериментальных образцов использовались тестовые МДП-конденсаторы, изготовленные в заводских условиях на пластинах КЭФ-4,5 с кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$. Подзатворный диэлектрик толщиной 90 нм получали термическим окислением кремния при температуре 1000 °С в атмосфере

сухого кислорода с добавлением 3 % HCl. Затем проводилась операция высокотемпературного отжига в среде азота при температуре 1000 °С. После осаждения пленки поликремния толщиной 0,6 мкм ее легировали фосфором до 20 Ом/□. Затем пластины с поликремнием отжигались в атмосфере азота при температуре 1000 °С. После чего, используя фотолитографию и плазмохимическое травление, формировали поликремниевые электроды различной площади и удаляли окисел с обратной стороны пластины.

Исследования проводились при положительной полярности поликремниевого электрода, что обеспечивало туннельную по Фаулеру-Нордгейму инжекцию электронов из кремния. Инжекция электронов в подзатворный диэлектрик МДП-структур осуществлялась в сильных электрических полях в режиме протекания постоянного инжекционного тока [5]. Плотность инжекционного тока лежала в диапазоне 0,01 ÷ 50 мА/см². Зарядовая деградация подзатворного диэлектрика в процессе инжекции контролировалась по изменению напряжения, падающего на МДП-структуре [5, 9, 10], а также с использованием высокочастотного *C-V* метода. Статистические измерения проводились не менее чем на 100 тестовых МДП-структурах, расположенных на одной полупроводниковой пластине. Разброс экспериментальных данных, полученных с использованием МДП-конденсаторов, изготовленных на нескольких полупроводниковых пластинах по данному технологическому процессу, был незначительным.

В работах [1, 5-7] было показано, что заряд, инжектированный в диэлектрик МДП-структуры до пробоя образца (Q_{inj}^{BD}), является важным параметром, характеризующим качество диэлектрической пленки и позволяющим оценить картину распределения зарядовых дефектов по площади полупроводниковой пластины. В зависимости от изменения локальных характеристик диэлектрической пленки величина Q_{inj}^{BD} для образцов на одной пластине может иметь несколько характерных значений. Следовательно, при изучении зарядовой дефектности подзатворного диэлектрика МДП-приборов необходимо проводить статистические измерения Q_{inj}^{BD} , по результатам которых можно построить гистограмму распределения зарядов, инжектированных в диэлектрик до пробоя [5], и провести статистическую обработку результатов контроля.

На рисунке 3 приведены гистограммы распределения МДП-структур по величине заряда, инжектированного в подзатворный диэлектрик до его пробоя, для плотностей постоянного инжекционного тока, лежащих в диапазоне 0,1÷10 мА/см². Время одного измерения для верхней и нижней границ указанного диапазона составляет в среднем 2 и 2500 секунд соответственно. Увеличение плотности тока более 10 мА/см² нецелесообразно в связи с сильным возрастанием вероятности пробоя образцов на начальном этапе инжекции и возникающими техническими трудностями при регистрации малых времён пробоев. Уменьшение плотности тока ниже 0,1 мА/см² приводит к значительному увеличению времени измерения, что, в свою очередь, значительно снижает оперативность контроля дефектов зарядовой стабильности.

Как видно из рисунка 3, плотность инжекционного тока оказывает существенное влияние на вид гистограмм распределения зарядов, инжектированных до пробоя. В соответствии с принятой в настоящее время классификацией [12] для исследуемых МДП-структур все образцы можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся исходно дефектные структуры, у которых $Q_{inj}^{BD} < 0,1$ мКл/см², ко второй – потенциально ненадёжные структуры $Q_{inj}^{BD} \approx 0,1 \div 200$ мКл/см² и, наконец, в третью группу попадают «бездефектные» структуры, у которых $Q_{inj}^{BD} > 200$ мКл/см². Относительное число структур, пробившихся при инжекции заряда менее 0,1 мКл/см², для гистограмм, изображённых на рисунке 3, соответственно составляло: 1 – 0,61; 2 – 0,43; 3 – 0,29. Однако такая классификация дефектов носит относительно условный характер, поскольку при увеличении плотности инжекционного тока (рисунок 3) часть «бездефектных» структур переходит в потенциально ненадёжные, а значительная доля потенциально ненадёжных становится исходно дефектными. Рассмотренное выше влияние плотности инжекционного тока на вид гистограмм распределения Q_{inj}^{BD} , повидимому, связано с изменением характера зарядовой деградации подзатворного диэлектрика при различных режимах инжекции заряда. На рисунке 4 показаны зависимости изменения напряжения на МДП-структурах при сильнополевой туннельной инжекции электронов из кремния в режиме постоянного тока от величины инжектированного заряда для «бездефектных» структур, соответствующих гистограммам (рисунок 3).

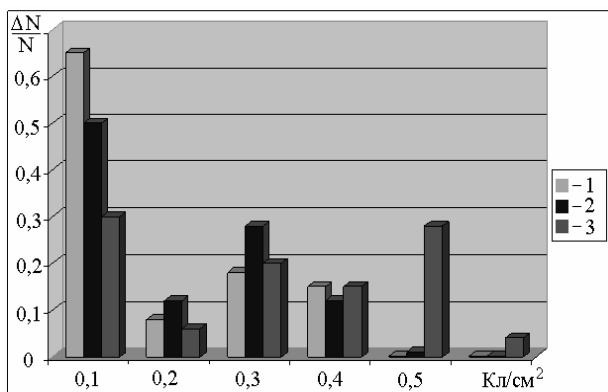


Рисунок 3 – Гистограммы зарядов, инжектированных в диэлектрик до его пробоя, для различных плотностей инжекционного тока (1 – 10 мА/см²; 2 – 1 мА/см²; 3 – 0,1 мА/см²)

Как видно из рисунка 4, с увеличением плотности инжекционного тока возрастает величина отрицательных приращений напряжения на МДП-структурах, которые пропорциональны величине положительного заряда, накапливаемого в плёнке диэлектрика. Полученная на рисунке 4 полевая зависимость плотности положительного заряда, накапливаемого в плёнке SiO₂ в процессе инжекционной деградации, согласуется с литературными данными [13,14].

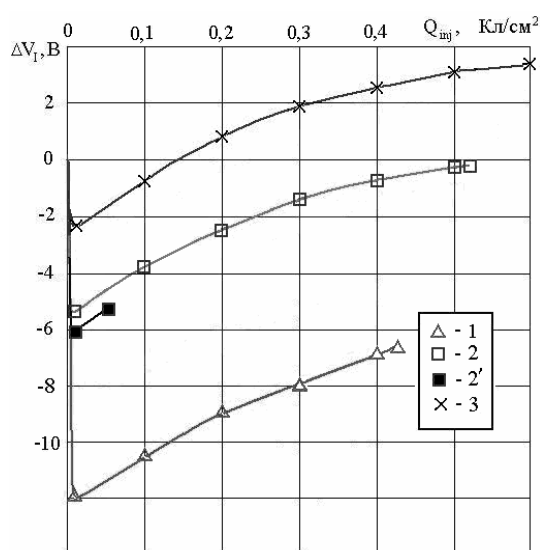


Рисунок 4 – Зависимости изменения напряжения на МДП-структуре при туннельной по Фаулеру-Нордгейму инжекции электронов из кремния в режиме постоянного тока от плотности инжектированного заряда для различной плотности инжекционного тока: 1 – 10 мА/см²; 2, 2' – 1 мА/см²; 3 – 0,1 мА/см²; (2' для МДП-структур с Al затвором [15])

При инжекции в диэлектрик заряда около $1 \div 3$ мКл/см² плотность положительного заряда близка к насыщению и доминирующим процессом зарядовой деградации МДП-структуры становится захват электронов в объёме подзат-

ворного диэлектрика на исходно существующие и вновь создаваемые электронные ловушки [1, 7, 15]. Этому режиму соответствуют положительные приращения напряжения на МДП-структуре (рисунок 4).

Установлено, что одновременно с образованием положительного заряда начинает возрастать плотность быстрых поверхностных состояний, которая увеличивается более чем на порядок. Основным отличием зарядовой деградации подзатворного диэлектрика при различных плотностях инжекционного тока является скорость захвата и плотность насыщения положительного заряда, накапливающегося в плёнке SiO₂. Плотность положительного заряда, соответствующая режиму насыщения, рассчитанная на основе экспериментальных данных, показанных на рисунке 4 с использованием модели [7, 16] для различных плотностей инжекционного тока, приведена на рисунке 5 (кривая 2). На рисунке 5 построена также зависимость средней величины зарядов, инжектированных до пробоя (кривая 1), рассчитанная из гистограмм зарядовой стабильности, приведённых на рисунке 3. Как видно из рисунка, с возрастанием величины положительного заряда происходит уменьшение средней величины зарядов, инжектированных до пробоя. Этот результат хорошо согласуется с моделью пробоя, предложенной в [7]. Согласно этой модели на всей площади МДП-конденсатора существует несколько «слабых» мест, способных захватывать аномально большую величину положительного заряда. При этом отношение площади «слабых» мест к общей площади МДП-структуры может составлять $10^{-7} \div 10^{-6}$ [14]. Поскольку накопление положительного заряда приводит к снижению величины потенциального барьера на инжектирующей границе раздела, то наличие «слабых» мест может вызывать значительное возрастание локальных инжекционных токов, которые, в свою очередь, генерируют ещё больший положительный заряд. В результате в районе «слабого» места возникает положительная обратная связь, приводящая, в конечном счете, к пробоем структуры [14, 16]. Для сравнения на рисунке 4 (кривая 2') и рисунке 5 (кривая 3) приведены результаты экспериментальных исследований, полученные при аналогичных режимах инжекции для структур с Al затвором [15]. Как видно из этих результатов, инжекционная стойкость МДП-структур с поликремниевым затвором на порядок выше, чем алюминиевым, что согласуется с литературными данными [7, 14] и объясняется большей дефектностью пленки SiO₂ при нанесении на нее алюминия.

Таким образом, при низких плотностях инжекционного тока темп генерации положительного заряда невелик и только наличие «грубого» дефекта на межфазовой границе Si-SiO₂ или в плёнке SiO₂ может привести к раннему пробоем структуры. С повышением плотности инжекционного тока всё большее количество дефектов может вызывать локальное увеличение плотности тока, заканчивающееся пробоем. Следовательно, при повышении плотности тока значительно увеличивается доля структур, пробивающихся при малых величинах инжектированного заряда (рисунок 3).

Анализируя данные, приведённые на рисунке 3 и рисунке 5, можно сделать вывод, что с повышением плотности инжекционного тока снижается величина заряда, инжектированного до пробоя, для исходно «бездефектных» структур, составляющих правый пик на гистограммах (рисунок 3). Этот результат может быть объяснён в соответствии с моделью пробоя, предложенной в [1, 14].

Согласно данной модели инжекционная деградация подзатворного диэлектрика и границы раздела Si-SiO₂, производимая горячими электронами, также имеет неравномерное распределение по площади структуры. Основными механизмами инжекционной деградации МДП-структур является: межзонная ударная ионизация в плёнке SiO₂, производимая «хвостом» распределения горячих электронов и приводящая к генерации электроннодырочных пар с последующим дрейфом и захватом дырок в прикатодной области диэлектрика, инжекция дырок из анода, их дрейф и накопление у границы Si-SiO₂; генерация поверхностных состояний, возникающих при рекомбинации захваченных дырок с инжектируемыми электронами и в результате перераспределения водорода; создание в объёме плёнки SiO₂ новых электронных ловушек, появляющихся при взаимодействии горячих электронов с водородосодержащими дефектами.

В результате инжекционной деградации происходит возрастание плотности поверхностных состояний и накопление положительного заряда в плёнке диэлектрика у границы Si-SiO₂, а неоднородное их распределение по площади структуры может привести к локальному увеличению инжекционного тока, образованию положительной обратной связи и, как следствие, к пробоем структуры. Следовательно, величина заряда, инжектированного в подзатворный диэлектрик до пробоя, определяется темпом инжекционной деградации, который возрастает при увеличении напряженности электрического поля. Таким образом, уменьшение величины

заряда, инжектированного до пробоя, с увеличением плотности постоянного инжекционного тока, наблюдаемое на рисунке 3, по-видимому, связано с возрастанием скорости зарядовой деградации МДП-структур.

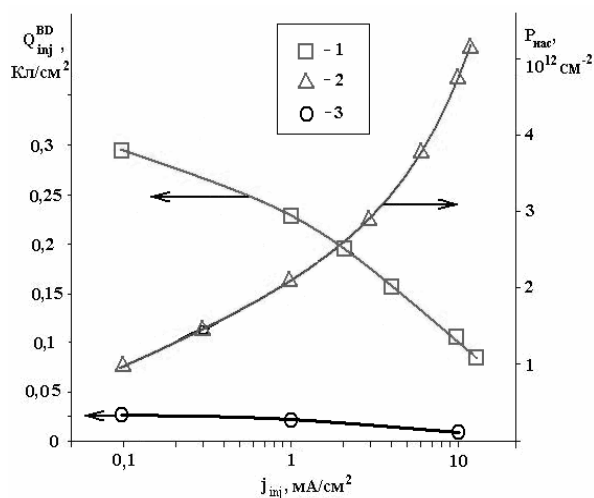


Рисунок 5 – Зависимости средней величины заряда, инжектированного в диэлектрик до пробоя (1), и плотности дырок, накапливаемых в плёнке SiO₂ в режиме насыщения (2), от плотности постоянного инжекционного тока (3 – средняя величина заряда, инжектированного в диэлектрик до пробоя для МДП-структур с Al затвором [15])

Следовательно, при контроле инжекционной стойкости МДП-структур необходимо учитывать, что плотность инжекционного тока существенно образом влияет на вид и характер выявляемых дефектов зарядовой стабильности. Повышение плотности инжекционного тока, с одной стороны, увеличивает оперативность контроля, а с другой – приводит к ужесточению режимов испытаний и возрастанию количества структур, пробивающихся на начальном этапе инжекции, а также к уменьшению средней величины зарядов, инжектированных до пробоя. Следовательно, для комплексного контроля дефектов зарядовой стабильности необходимо иметь несколько гистограмм распределения зарядов, инжектированных до пробоя, измеренных при различных плотностях постоянного инжекционного тока. При использовании для статистических измерений Q_{inj}^{BD} монотонно возрастающей токовой нагрузки также необходимо получать несколько гистограмм зарядовой стабильности для различных скоростей возрастания токовой нагрузки.

Заключение. Рассмотрены методы инжекции носителей заряда в подзатворный диэлектрик МДП-структур и особенности их использования для контроля качества наноразмерных диэлектрических пленок.

Предложен метод многоуровневой токовой нагрузки, позволяющий:

– проводить измерение зарядовых параметров МДП-структур и инжекцию заряда в диэлектрик в рамках одного метода;

– оценивать в одном измерительном цикле эффективный заряд диэлектрика, плотность поверхностных состояний, напряжение плоских зон, поверхностный потенциал, высоту потенциального барьера на границах раздела, толщину диэлектрика до и после инжекционных воздействий без перекоммутации образца;

– определять зависимость напряжения на образце от инжектированного заряда, плотность, сечение захвата зарядовых ловушек, положение центра заряда в диэлектрике и заряд, инжектированный в диэлектрик до пробоя образца.

Разработан метод двухуровневой токовой нагрузки, используемый для контроля дефектов изоляции и дефектов зарядовой стабильности наноразмерных подзатворных диэлектриков МДП-структур. Предложена наглядная форма представления результатов контроля дефектности изоляции и зарядовой стабильности в виде совмещенных гистограмм распределений МДП-структур по напряжению микропробоя V_{si} и заряду, инжектированному до пробоя Q_{inj}^{BD} .

Показано, что при контроле инжекционной стойкости МДП-структур необходимо учитывать, что плотность инжекционного тока существенным образом влияет на вид и характер выявляемых дефектов зарядовой стабильности. Для комплексного контроля дефектов зарядовой стабильности необходимо иметь несколько гистограмм распределения зарядов, инжектированных до пробоя, измеренных при различных плотностях постоянного инжекционного тока.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы ГК №16.740.11.0151, а также при финансовой поддержке РФФИ и администрации Калужской области (грант № 12-02-97533-р_центр_а.).

Библиографический список

1. Lombardo S., Stathis J.H., Linder P., Pey K.L., Palumbo F., Tung C.H. Dielectric breakdown mechanisms in gate oxides // J. Appl. Phys. 2005.-Vol.98.-P.121301.
2. Green M.L., Gusev E.P., Degraeve R., Garfunkel E.L. Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits //

J. Appl. Phys. 2001.-Vol.90.-No.5.-P.2057-2121.

3. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. Highk gate-dielectrics: Current status and materials properties considerations // J. Appl. Phys. 2001.-Vol.89. – P.5243.

4. Afanas'ev V.V., Stesmans A. Internal photoemission at interfaces of highk insulators with semiconductors and metals// J. Appl. Phys. 2007.-Vol.102.-P.081301.

5. Андреев В.В., Столяров А.А., Васютин Д.С., Михальков А.М. Контроль качества диэлектрических слоев интегральных микросхем и изделий микросистемной техники//Наукоемкие технологии. 2010.-Т.11.-№ 7.-С.44-52.

6. Барабан А.П., Булавинов В.В., Коноров П.П. Электроника слоев SiO₂ на кремнии.- Л.: ЛГУ, 1988.- 304 с.

7. Arnold D., Cartier E., DiMaria D.J. Theory of high-field electron transport and impact ionization in silicon dioxide// Phys. Rev. B. 1994.-Vol.49.-№ 15. P.10278-10297.

8. Андреев В.В., Барышев В.Г., Столяров А.А. Инжекционные методы исследования и контроля структур металл-диэлектрик-полупроводник: Монография// М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 256 с.

9. Андреев В.В. Барышев В.Г., Бондаренко Г.Г., Столяров А.А. Метод многоуровневой токовой нагрузки для исследования генерации и релаксации положительного заряда в МДП-структурах // Микроэлектроника. 2003.-Т.32.-№ 2.-С.152-158.

10. Bondarenko G.G., Andreev V.V., Drach V.E., Loskutov S.A., Stolyarov M.A. Study of temperature dependence of positive charge generation in thin dielectric film of MOS structure under high-fields // Thin solid films. 2006.-V.515.-P.670-673.

11. JESD35-A – Procedure for the Wafer-Level Testing of Thin Dielectrics, April 2001.

12. Бондаренко Г.Г., Андреев В.В., Столяров А.А., Чухраев И.В., Ткаченко А.Л. Зарядовая дефектность диэлектрических слоев МДП-структур // Физика и химия обработки материалов. 2001.- № 4.-С.94-99.

13. Fischetti M.V. Generation of positive charge in silicon dioxide during avalanche and tunnel electron injection//J. Appl. Phys. 1985.-Vol.57.-No.8.-P.2860-2879.

14. Chen C., Wu C. A characterization model for constant current stressed voltage-time characteristics of thin thermal oxides grown on silicon substrate // J. Appl. Phys. 1986.-Vol.60.-No.11.-P.3926-3944.

15. Андреев В.В. Контроль инжекционной стойкости структур металл-диэлектрик-полупроводник в сильных электрических полях // Перспективные материалы. 2002. - № 2. - С.89-93.

16. Андреев В.В., Барышев В.Г., Бондаренко Г.Г., Столяров А.А., Шахнов В.А. Зарядовая деградация МДП-систем с термическим оксидом кремния, пассивированным фосфорно-силикатным стеклом, при высокополевой туннельной инжекции // Микроэлектроника. 1997.-№ 6.-С.640-646.

УДК 621.315.592

В.Г. Литвинов, Н.Б. Рыбин

ТОКОВАЯ РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ТОЧЕЧНОГО БАРЬЕРНОГО КОНТАКТА

Рассмотрены особенности применения токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней для исследования полупроводниковой структуры на основе точечного барьерного контакта. Проанализированы условия проведения эксперимента.

Ключевые слова: токовая релаксационная спектроскопия глубоких уровней, точечный барьерный контакт.

Введение. Дефекты с глубокими уровнями (ГУ) оказывают серьезное влияние на характеристики и работу полупроводниковых приборов. Изучение параметров ГУ является важной задачей полупроводниковой электроники. Кроме этого, в полупроводниковой опто- и наноэлектронике широкое практическое применение получили гетероструктуры с квантовыми ямами (КЯ) и точками (КТ). Носители заряда в таких структурах оказываются локализованными на дискретных энергетических уровнях, что позволяет рассматривать эти уровни как гигантские ловушки. Для определения параметров ГУ в полупроводниковых микро- и наноструктурах применяются электрические методы (релаксационная спектроскопия глубоких уровней (РСГУ) [1], спектроскопия адмиттанса [2]), при использовании которых на поверхности образцов должны быть сформированы металлические барьерные контакты Шоттки или p-n-переход с поперечными размерами не менее 0,1-1 мм. Полученные же результаты электрических измерений оказываются усредненными по всей площади барьерного контакта.

Целью данной работы является рассмотрение особенностей применения метода РСГУ для исследования полупроводниковой структуры на основе точечного барьерного контакта.

По мере развития наноэлектроники появилась необходимость изучения параметров ГУ, энергетического спектра электронных состояний в отдельных нанобъектах или их небольших группах. Для проведения таких исследований размеры контакта к образцу должны быть соизмеримы с размерами нанобъектов, например квантовой точки или нанокластера. Кроме этого, необходимо применять методы и аппаратуру, обладающие высокой чувствительностью к измеряемому параметру, а также исполь-

зовать соответствующий математический аппарат, учитывающий проявление квантово-размерных эффектов. В связи с этим данная работа посвящена разработке физических основ метода локальной токовой РСГУ (ТРСГУ), позволяющего исследовать энергетический спектр электронных состояний в полупроводниковых наногетероструктурах, в областях, размеры которых составляют десятки и сотни нанометров. Метод основан на совместном использовании токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Рекомендуемый для промышленно выпускаемых РСГУ-спектрометров диапазон значений барьерной емкости изучаемых образцов составляет 10-100 пФ, что достигается использованием макроскопического барьерного контакта. Метод токовой РСГУ менее требователен к конфигурации образцов и позволяет исследовать наногетероструктуры как с тонким покровным слоем (либо отсутствующим вовсе), так и слаболегированные (высокоомные) структуры. В связи с этим было решено остановиться на выборе токового варианта РСГУ для проведения локальных исследований энергетического спектра носителей заряда или электронных состояний в полупроводниковых наногетероструктурах.

Для создания барьерного контакта в нанометровой области предлагается использовать зонд атомно-силового микроскопа [3]. Применение в контактном режиме кантилевера, покрытого металлической пленкой (работа выхода из металла должна быть больше работы выхода из полупроводника n-типа), позволяет сформировать точечный барьерный контакт к поверхности образца. Зонды АСМ имеют радиус закругления десятки нанометров. Атомно-силовой микроскоп может использоваться для поиска исследуемого объекта при сканировании поверх-

ности образца и подвода зонда в нужную точку. Кроме того, в АСМ возможны подключение РСГУ-спектрометра непосредственно к зонду, а также изменение температуры образца, что делает возможным исследование температурной зависимости релаксационных процессов (изменения емкости, заряда, тока через структуру от времени) в исследуемой структуре при импульсном воздействии напряжением [4].

Несмотря на все достоинства, техника АСМ имеет определенные недостатки, затрудняющие реализацию метода локальной ТРСГУ. Для определения значений энергий активации процессов эмиссии и захвата носителей заряда методом ТРСГУ измерения необходимо производить в широком диапазоне температур (10-400 К). Атомно-силовые микроскопы фирмы NT-MDT: Solver Pro, NTegra Auga могут обеспечить нагрев в диапазоне 290-400 К. Кроме этого, присутствует термодрейф зонда, который составляет сотни нм/К [5].

Влияние этих недостатков можно снизить, применяя ТРСГУ с преобразованием Лапласа (ЛТРСГУ) [6]. При ЛТРСГУ-измерениях производится запись переходного процесса релаксации тока при нескольких фиксированных температурах. Если используется микроскоп без компенсации термодрейфа, то после каждого изменения температуры необходимо корректировать положение зонда повторным сканированием поверхности. Ориентирами для позиционирования зонда АСМ могут служить, например, элементы литографии. После контакта зонда с поверхностью образца с внешнего генератора на образец подается импульсное напряжение, в ЭВМ производится запись и усреднение измеренной релаксации тока для снижения уровня шумов и повышения точности измерений. С помощью ТРСГУ с преобразованием Лапласа достигается наибольшее разрешение по энергии ионизации ГУ, определяемое теоретическим пределом порядка kT . К основному недостатку ЛТРСГУ следует отнести невозможность определения концентрации дефектов с ГУ – глубоких центров (ГЦ) по спектру. Однако концентрацию ГЦ можно оценить по начальной амплитуде обратного тока релаксации в момент подачи напряжения опустошения ГЦ.

Для исследования свойств гетероструктур с КЯ и КТ методом локальной ТРСГУ необходимо произвести уточнение основных математических соотношений с учетом влияния размеров контакта. С помощью этих соотношений по измеренной температурной зависимости релаксации электрического тока через структуру определяются основные параметры ГУ.

Теория. Анализ спектров релаксационной спектроскопии глубоких уровней относится к операции фильтрации скоростей эмиссии носителей заряда с опустошаемых энергетических уровней в активной области полупроводниковых барьерных структур [7]. Отклик нестационарного сигнала для РСГУ будет определяться скоростью эмиссии носителей заряда с электронных уровней e_n , где индекс n соответствует электронам, и передаточной функцией фильтра $F(t)$ [7]:

$$R(e_n) = S_0 \int_0^{T_0} F(t) \exp(e_n t) dt, \quad (1)$$

где T_0 – период повторения импульсов опустошения, t – время, а коэффициент S_0 имеет размерность той физической величины, релаксация которой исследуется.

При наличии распределения глубоких уровней по энергии, характеризуемому плотностью состояний $D(E_t)$, при заданной температуре РСГУ-сигнал будет определяться как [7]:

$$R(T) = \int_{E_1}^{E_2} D(E_t) R(e_n) dE_t, \quad (2)$$

где E_1 и E_2 определяют границы диапазона энергий электрически активных состояний.

Для проведения количественных оценок необходимо знать распределение потенциала. Для этого запишем уравнение Пуассона в сферических координатах для случая равномерного распределения концентрации свободных электронов в слое полупроводника, к которому осуществляется точечный барьерный контакт (рисунок 1). Указанное уравнение в силу сферической симметрии контакта (в первом приближении) будет дифференциальным уравнением одной переменной – расстояния от места контакта r [8]:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = -\frac{eN}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (3)$$

где e – элементарный заряд, ε_0 – абсолютная диэлектрическая постоянная вакуума, ε – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, N – концентрация легирующей примеси, ϕ – потенциал. Интегрируя уравнение (3), получаем:

$$\int \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) dr = - \int \frac{er^2}{\varepsilon\varepsilon_0} N(r) dr. \quad (4)$$

При равномерном легировании:

$$r^2 \frac{d\phi}{dr} = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} \frac{r^3}{3} N \Big|_0^R + C_1, \quad (5)$$

где C_1 – постоянная интегрирования.

Постоянную интегрирования C_1 можно найти из граничных условий:

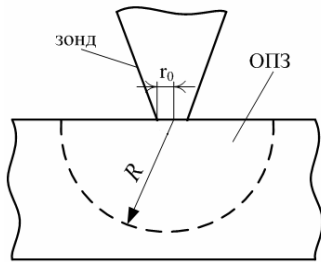


Рисунок 1 – Схематичное изображение точечного барьерного контакта (штриховой линией показан край СОЗ)

$$\begin{aligned} \varphi(R) &= 0, \\ \varphi(0) &= \varphi_{\max}, \\ \frac{d\varphi}{dr}(R) &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

которые означают, что потенциал и его первая производная равны нулю в глубине полупроводника на краю слоя объемного заряда на расстоянии R от места контакта, а максимальное значение потенциала будет в месте точечного контакта. В итоге получим:

$$C_1 = \frac{eN R^3}{\varepsilon\varepsilon_0 3}, \quad (7)$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{eN r}{\varepsilon\varepsilon_0 3} + \frac{eNR^3}{3\varepsilon\varepsilon_0 r^2}, \quad (8)$$

Интегрируя уравнение (8), получаем выражение для потенциала:

$$\varphi(r) = \frac{eN r^2}{\varepsilon\varepsilon_0 6} - \frac{eNR^3}{3\varepsilon\varepsilon_0 r} + C_2. \quad (9)$$

Постоянную интегрирования C_2 найдем из граничного условия

$$\begin{aligned} \varphi(R) &= 0, \\ C_2 &= \frac{eNR^2}{2\varepsilon\varepsilon_0}. \end{aligned} \quad (10)$$

В итоге получается следующее выражение:

$$\varphi(r) = \frac{eNr^2}{6\varepsilon\varepsilon_0} - \frac{eNR^3}{3\varepsilon\varepsilon_0 r} + \frac{eNR^2}{2\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (11)$$

Физический смысл уравнения (11) заключается в том, что оно задает распределение потенциала в слое объемного заряда (СОЗ) толщиной R (рисунок 1). При выводе данного выражения не учитывалось влияние заряда на поверхностных состояниях, что можно осуществить, введя соответствующее слагаемое в правую часть уравнения Пуассона (3) и соответствующие граничные условия.

На рисунке 2 изображена рассчитанная зависимость потенциала от расстояния до контакта в области пространственного заряда

полупроводника для барьерных точечного и макроконтakta [9].

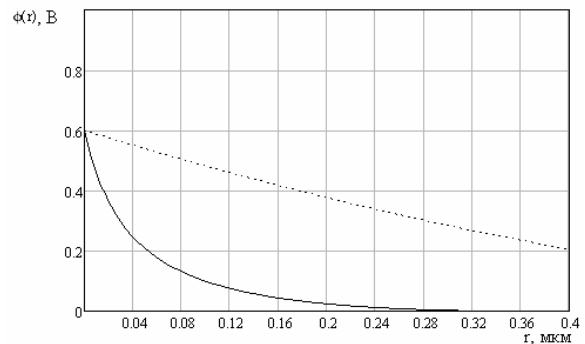


Рисунок 2 – Распределение потенциала в СОЗ для макро- (пунктирная линия) и точечного контakta (сплошная линия)

Расчет производился для контakta Шоттки с высотой потенциального барьера 0,6 эВ, уровень легирования полупроводника $N = 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, видно, что в случае точечного контakta потенциал уменьшается в зависимости от расстояния до места контakta гораздо сильнее, чем в случае плоского барьерного контakta Шоттки.

Далее рассмотрим слоистую барьерную структуру с одиночной квантовой ямой (ОКЯ) толщиной w с точечным контактом, зонные диаграммы которой представлены на рисунке 3.

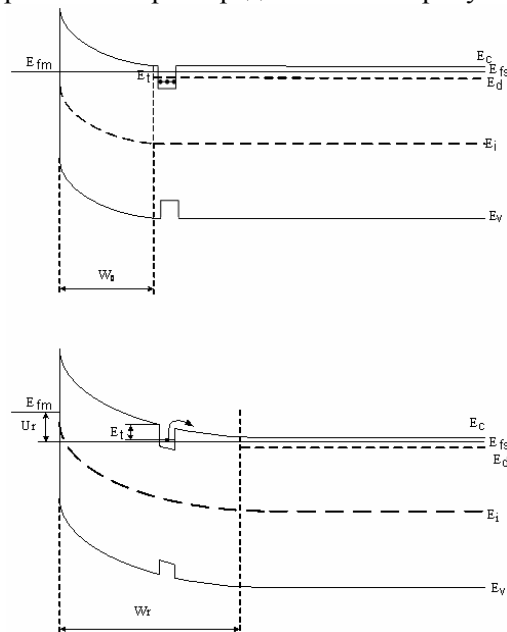


Рисунок 3 – Зонные диаграммы структуры с ОКЯ при нулевом (а) и обратном (б) смещениях

Подбирая конфигурацию квантово-размерной части структуры, а именно толщину покровного слоя h и уровень его легирования, можно добиться того, что при изменении напряжения на точечном контакте край СОЗ будет сканировать заштрихованную область слоя КЯ

(рисунок 4). При этом в отличие от плоских барьерных структур активной областью, в которой будет осуществляться перезарядка основного уровня размерного квантования НЗ, будет некоторая кольцеобразная часть КЯ. Это необходимо учитывать при расчете концентрации НЗ, покидающих активную область КЯ.

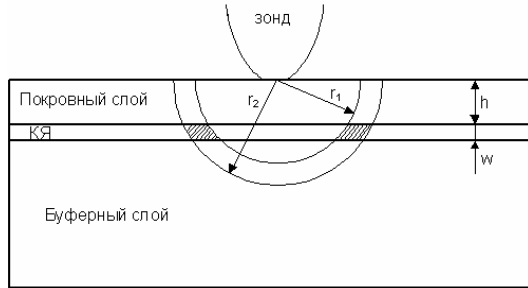


Рисунок 4 – Структура с КЯ и точечным барьерным контактом в разрезе

На рисунке 4 величины r_1 и r_2 соответствуют положению края СОЗ при разных напряжениях на структуре. В слаболегированных структурах может оказаться, что дебаевская длина экранирования будет больше толщины покровного слоя, СОЗ будет охватывать слой КЯ и проникать вглубь структуры.

Поскольку проведению измерений релаксации емкости соответствуют более жесткие требования к исследуемому образцу, далее ограничимся рассмотрением только релаксации тока. Считают, что этот ток (1.54) состоит из токов генерации электронов i_{cn} и дырок i_{cp} , обусловленных эмиссией НЗ с глубокого уровня и тока смещения (индукции) [10, 11]. Ток смещения i_d связан с индукцией заряда в квазинейтральной области базы диодной структуры. Далее считают, что дырочным током i_{cp} генерации и током утечки через обратносмещенный диод можно пренебречь.

В случае точечного контакта известное выражение для тока релаксации

$$i(t) = i_{cn}(t) - i_d(t) = eS \int_{w_0}^{w_R - \lambda} \left(\frac{dn_t}{dt} \right) dx - eS \int_{w_0 - \lambda}^{w_R - \lambda} \left(\frac{dn_t}{dt} \right) \left(\frac{x}{w_R} \right) dx$$

преобразуется к виду:

$$i(t) = i_{cn}(t) - i_d(t) = e \int_{r_1 - \lambda}^{r_2 - \lambda} \left(\frac{dn_t}{dt} \right) 2\pi R^2 dR - e \int_{r_1 - \lambda}^{r_2 - \lambda} \left(\frac{dn_t}{dt} \right) \left(\frac{2\pi R^3}{r^2} \right) dR. \quad (12)$$

После преобразования (12) получено соотношение:

$$i(t) = \frac{2\pi \cdot eN_t}{t} \left[\frac{(r_2 - \lambda)^3 - (r_1 - \lambda)^3}{3} - \frac{(r_2 - \lambda)^4 - (r_1 - \lambda)^4}{4r_2} \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (13)$$

Сомножитель в квадратных скобках пропорционален эффективному объему полупроводника, в котором происходит перезарядка глубокого уровня.

В случае структуры с точечным контактом с покровным слоем и КЯ (рисунок 4) необходимо учитывать, что эффективный объем, в котором будет осуществляться перезарядка КЯ, будет определяться объемом заштрихованной области на рисунке. Определим объем заштрихованной области как разность объемов шаровых сегментов:

$$V = V_1 - V_2 - V_3 + V_4, \quad (14)$$

где $V_1 = \frac{1}{3} \pi (r_2 - h)^2 \cdot (2r_2 - h)$ – объем шарового сегмента радиусом r_2 и высотой $r_2 - h$;

$V_2 = \frac{1}{3} \pi (r_2 - h - w)^2 (2r_2 - h - w)$ – объем шарового сегмента радиусом r_2 и высотой $r_2 - h - w$;

$V_3 = \frac{1}{3} \pi (r_1 - h)^2 (2r_1 - h)$ – объем шарового сегмента радиусом r_1 и высотой $r_1 - h$;

$V_4 = \frac{1}{3} \pi (r_1 - h - w)^2 (2r_1 - h - w)$ – объем шарового сегмента радиусом r_1 и высотой $r_1 - h - w$.

Получаем объем заштрихованной области КЯ:

$$V = \frac{1}{3} \pi w (r_2 - r_1) (5(r_2 + r_1) - 4w - 8h) \quad (15)$$

Ток релаксации из-за эмиссии электронов из КЯ будет определяться выражением:

$$i(t) = \frac{\pi e N_{qw}}{3\tau} \left[\frac{w(r_2 - r_1)(5(r_2 + r_1) - 4w - 8h)}{-4w - 8h} \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (16)$$

Амплитуда пика R_{max} на ТРСГУ-спектре структуры с точечным контактом пропорциональна предэкспоненциальному множителю в выражении (13):

$$R_{max} = \frac{2\pi e N_t z}{\tau} \left[\frac{(r_2 - \lambda)^3 - (r_1 - \lambda)^3}{3} - \frac{(r_2 - \lambda)^4 - (r_1 - \lambda)^4}{4r_2} \right], \quad (17)$$

где z – коэффициент передачи ТРСГУ-спектрометра. В случае если рассматривается структура с активным слоем – квантовой ямой, из которой происходит эмиссия носителей заряда, получаем:

$$R_{\max} = \frac{2\pi e N_{qw} z}{3\tau} \times \quad (18)$$

$$\times w(r_2 - r_1)(5(r_2 + r_1) - 4w - 8h),$$

где N_{qw} – концентрация носителей заряда в КЯ в соответствующей минизоне размерного квантования.

Анализ условий проведения эксперимента. Для оценки минимального тока (количества электронов), который может быть измерен ТРСГУ-спектрометром в случае использования в качестве барьерного контакта зонда АСМ, зададим следующие параметры:

– радиус закругления острия зонда $r = 50$ нм;

– критическая плотность тока в полупроводнике $i_{кр} = 5 \cdot 10^5$ А/м² (в кремнии $i_{кр} = 4,8 \cdot 10^5$ А/м² [12]);

– минимальный фиксируемый аппаратурой ток $I_{мин} = 10$ пА.

Ток, протекающий через острие зонда, должен быть не меньше $I_{мин}$, но при этом не превышать критическое значение. Рассчитаем максимальный ток: $I_{макс} = j_{кр} \cdot S \approx 7,5$ нА, где $S = 2\pi r^2$ – площадь полусферической поверхности острия зонда. Таким образом, минимальное значение тока, фиксируемое аппаратурой, примерно на три порядка меньше максимально допустимого тока через зонд.

Ток, создаваемый в цепи при вылете из квантовой точки одного электрона, по литературным данным [13] составляет порядка 1 пА. Таким образом, для измерения тока в цепи зонд АСМ – ТРСГУ-спектрометр необходимо, чтобы в процессе заполнения/опустошения энергетических уровней участвовало не менее нескольких десятков электронов или дырок.

В квантовой точке наблюдается дискретный спектр энергий. Наинизшее энергетическое состояние по аналогии с терминами, применяемыми для описания электронной структуры атомов, соответствует s -уровню. В одной КТ или нано-кластере может находиться несколько единиц – десятков НЗ, занимающих близкие друг к другу уровни энергии. Нанокластеры можно заполнять электронами, оказывая внешние воздействия электрическим полем, облучением или за счет легирования структуры. Уровень легирования 10^{16} см⁻³ будет соответствовать одному электрону в кластере в виде куба

с ребром 45 нм. С ростом размера кластера возрастает число разрешенных состояний.

Таким образом, из оценок видно, что исследование кластеров с размерами менее 100 нм вполне возможно, поскольку в таких структурах можно достичь значений тока, которые можно уверенно измерить имеющейся аппаратурой.

Заключение. Получены математические соотношения, описывающие релаксацию тока через точечный барьерный контакт, в качестве которого используется зонд атомно-силового микроскопа. На основании полученных соотношений рассчитывается концентрация НЗ, покидающих активную область КЯ (КТ). Проанализированы условия проведения измерения тока релаксации при перезарядке нанокластера с помощью ТРСГУ-спектрометра, подключенного к зонду АСМ, формирующему барьерный контакт.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в НОЦ неупорядоченных и наноструктурированных материалов и устройств на их основе с использованием оборудования регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования РЦЗМкп.

Библиографический список

1. Lang D.V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semi-conductor // J Appl. Phys. 1974. V. 45. No. 7. P. 3023-3032.
2. Зубков В.И. Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса. СПб.: ООО «Техномедия». Изд-во «Элмор», 2007. 220 с.
3. Вишняков Н.В., Литвинов В.Г., Милованова О.А., Рыбин Н.Б. Способ исследования энергетического спектра электронных состояний и устройство для его осуществления. Патент на изобретение № 2415389.
4. Зондовая лаборатория NTEGRA. Руководство пользователя / NT-MDT, 2005. 131 с.
5. Быков В.А. Нанотехнологии в МЭМС и НЭМС, микро- и наноэлектронике, современные технологические и аналитические возможности // Приложение к журналу «Вестник РГРТУ». 2009. № 4. Вып. 30. С.57-61.
6. Литвинов В.Г., Гудзев В.В., Милованова О.А., Рыбин Н.Б. Релаксационная спектроскопия глубоких уровней и ее применение для исследования полупроводниковых структур микро- и наноэлектроники // Датчики и системы. № 9. 2009. С.71-78.
7. Dobaczewski L., Peaker A.R., Bonde Nielsen K. Laplace-transform deep level spectroscopy: The technique and its applications to the study of point defects in semiconductors// Appl. Phys. Lett. 2004. V.96. P. 4689-4728.

8. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1976.

9. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: в 2-х кн. Кн. 1: пер. с англ. 2-е перераб. и доп. изд. М.: Мир, 1984. 456 с.

10. Берман Л.С., Лебедев А.А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981. 176 с.

11. Денисов А.А., Лактюшкин В.Н., Садофьев Ю.Г. Релаксационная спектроскопия глубоких

уровней // Обзоры по электронной технике. 1985. Сер. 7. Вып. 15(1141). 52 с.

12. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: справочник/под ред. И.С. Григорьева, Е.С. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с

13. Кульбачинский В.А. Полупроводниковые квантовые точки // Соросовский образовательный журнал. 2001. № 4. С. 98-104.

УДК 004.932.72 – УДК 539-022.532

А.В. Алпатов, В.В. Стротов

МЕТОДЫ РАСПОЗНАВАНИЯ АРТЕФАКТОВ ЗОНДА НА ИЗОБРАЖЕНИЯХ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Рассматриваются особенности появления артефактов на изображениях, полученных атомно-силовой микроскопией, и предложен комбинированный подход к обнаружению, распознаванию и подавлению артефактов на изображениях, получаемых в результате атомно-силовой микроскопии. Предложенный подход позволяет эффективно уменьшить количество видимых артефактов на наблюдаемых изображениях.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, артефакты зонда, обнаружение артефактов, подавление артефактов.

Введение. Сканирующая зондовая микроскопия является одним из самых доступных методов изучения поверхностной структуры материалов на микро- и наноуровнях. Эта технология включает в себя ряд методов, наибольшее применение из которых получил метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), позволяющий работать с различными материалами: от диэлектрических подложек и твердотельных структур до органических биологических материалов. Метод АСМ [1] основан на эффекте возникновения межатомных сил между зондом кантилевера (упругого кронштейна) и поверхностью, которые заставляют кантилевер изгибаться. Регистрируя этот изгиб (например, по отклонению лазерного пучка от задней стенки кантилевера) и перемещая кантилевер относительно исследуемой поверхности, можно получить данные о ее геометрической, магнитной или электрической топографии. В результате сканирования получается полутоновое изображение исследуемой поверхности, в котором индексы столбцов и строк фиксируют пространственную позицию, а значение в соответствующей ячейке характеризует сканируемый параметр, например высоту.

Как и на любом другом научно-исследовательском оборудовании, результаты сканирования АСМ подвержены действиям артефактов,

которые не только искажают геометрические и топографические характеристики, но и могут привести к ошибочной интерпретации полученных данных.

Современные программные средства обработки данных АСМ позволяют провести компенсацию некоторых артефактов: как правило, геометрических искажений, однако выявление сложных артефактов оставлено пользователю и полностью определяется его опытом. В этой связи развитие методов автоматизированного распознавания и компенсации сложных артефактов АСМ изображений является весьма актуальной задачей, учитывая низкий уровень вхождения в данную область и соответственно часто недостаточную квалификацию исследователей.

Целью данной работы является предложение комбинированного подхода к обнаружению, распознаванию и подавлению артефактов на изображениях, полученных в результате АСМ, который позволяет эффективно уменьшить количество видимых артефактов на наблюдаемых изображениях.

Краткий обзор артефактов АСМ изображений. Особенности реализации технологии АСМ являются источниками возникновения артефактов. К ним относятся: артефакты зонда, артефакты сканера (нелинейность переме-

щения, температурный дрейф), артефакты цифровой обработки, вибрационные артефакты [2].

Основная и самая опасная для исследователей группа артефактов связана с зондом. Простейшим артефактом является эффект свертки, возникающий из-за конечного радиуса закругления зонда. При этом зонд работает как фильтр нижних частот, заваливая фронты впадин или округляя выступы. На рисунке 1 показаны некоторые виды артефактов зонда. Возможно возникновение более сложных артефактов.

На рисунке 2 представлены два АСМ изображения, на которых видны топологические структуры в виде одинарных (а) или двойных (б) пятен.

Например, на рисунке 2, а видны треугольные пятна, являющиеся, по сути, изображениями зонда, вследствие взаимодействия не только наконечника, но и всей площади зонда. На рисунке 2, б показан аналогичный артефакт, только наконечник разломлен на две части.

Видно, что они имеют не только подобную форму, но и одинаковую пространственную ориентацию. Такие результаты всегда должны настораживать исследователя, поскольку вероятность появления подобных структур на поверхности очень мала.

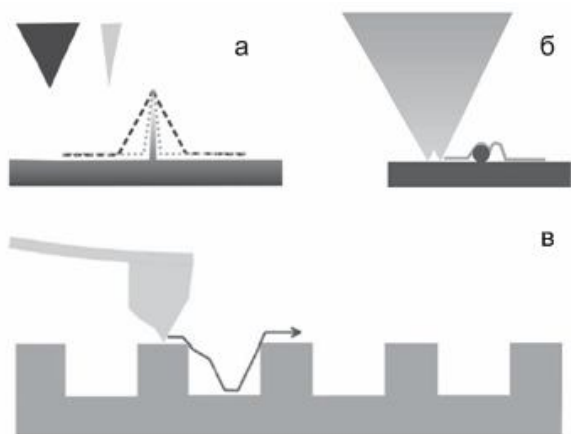


Рисунок 1 — Примеры возникновения артефактов зонда на АСМ-профилях: а) артефакт размера зонда, б) артефакт двойного наконечника зонда, в) артефакт асимметрии наконечника вследствие его повреждения [3, с. 27-28]

Обзор существующих методов распознавания элементов на цифровых изображениях. Рассмотрим основные методы обработки полутоновых изображений, которые могут быть применены для обнаружения и распознавания артефактов на рассматриваемых изображениях. Их можно разделить на два больших класса. К первому классу относятся алгоритмы, для которых требуется предварительная бинариза-

ция (сегментация) полутоновых изображений, то есть приведение их к виду, когда яркость точки принимает одно из двух значений: ноль (отсутствие сигнала) либо единица (наличие сигнала).

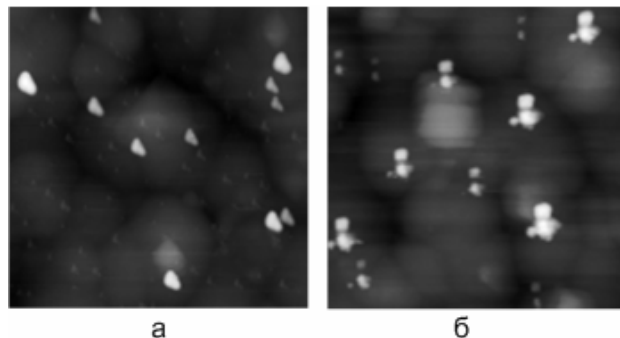


Рисунок 2 – Сложные артефакты АСМ изображений (светлые пятна) из-за дефекта зонда [4]

Существуют два общих подхода к решению задачи сегментации [5]. Первый подход основан на выделении точек изображения, однородных по своим локальным признакам, и объединении их в область, которой позже будет присвоено имя или метка. Второй подход, широко известный и хорошо освещенный в литературе, основан на «разрывности» свойств точек изображения при переходе от одной области к другой. Этот подход сводит задачу сегментации к задаче выделения границ областей. Метод глобальной пороговой обработки [5] является самым простым из существующих. При его использовании предполагается преобразование яркости с использованием глобального порога T :

$$S(i, j) = \begin{cases} 1 & \text{при } f(i, j) \geq T, \\ 0 & \text{при } f(i, j) < T. \end{cases} \quad (1)$$

В литературе предложено множество методик по выбору величины порога T [S1, S2], например на основе анализа гистограммы яркости изображений. Разработаны дискриминантный, энтропийный, моментный критерии к выбору глобального порога. Данный метод может быть применён для бинаризации значительной части изображений, получаемых в результате атомно-силовой микроскопии, так как обнаруживаемые артефакты обычно резко отличаются от фона по яркости.

Байесовский метод основан на предположении о статистическом различии обнаруживаемого объекта и фона, наблюдаемого в его ближайшей окрестности [5]. При его использовании на изображении выделяется область интереса, которая разбивается на две: область окна, включающая точки объекта и фона, и область рамки, включающая только точки фона.

Каждой точке (i, j) области интереса ставится в соответствие вектор признаков $Z^T = (z_1, z_2, \dots, z_n)$. Пусть нам известны априорные вероятности принадлежности точки в окне фону $P(\Phi)$ или объекту $P(O\bar{\Phi}) = 1 - P(\Phi)$, величины штрафов за ошибочное отнесение точки объекта к фону $C(\Phi|O\bar{\Phi})$ и точки фона к объекту $C(O\bar{\Phi}|\Phi)$. Тогда из условия минимума средних потерь при классификации точек в окне выводится следующее правило:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{если } \hat{P}(Z|O) > \left[\frac{C(O\bar{\Phi}|\Phi) + C(\Phi|O\bar{\Phi})}{C(\Phi|O\bar{\Phi})} \right] \times \\ \quad \times P(\Phi) \cdot \hat{P}(Z|P), \text{ то } (i, j) \in O\bar{\Phi}, \\ \text{иначе } (i, j) \in \Phi, \end{array} \right. \quad (2)$$

где $\hat{P}(Z|O)$, $\hat{P}(Z|P)$ – многомерные гистограммы признаков Z , построенные в окне и в рамке соответственно.

Вектор Z может иметь яркостные, градиентные, спектральные и текстурные признаки. Данный метод может быть успешно применён при наличии априорной информации о параметрах артефактов (приблизительные размеры, яркость).

Среди методов, основанных на кластеризации, можно выделить метод центроидного связывания. Он основан на активном использовании локальной признаковой информации. Идея метода достаточно проста и кратко может быть описана следующим образом [5]. На плоскости изображения выбирается некоторое число стартовых точек, которые размечаются определенным образом, и осуществляется анализ соседних точек. Если для пары точек, например стартовой и соседней с ней, выполняется условие однородности, то соседняя точка получает ту же метку, что и стартовая.

При классификации исходного изображения на объект и фон критерий однородности может иметь следующий вид:

$$|f(i, j) - \mu| < T, \quad (3)$$

где μ – среднее значение яркости точек, принадлежащих объекту, T – фиксированный порог.

Далее рассматриваются соседи соседей, и процесс разметки производится аналогично. Этот процесс завершается после того, как каждая точка изображения получает какую-либо метку. Алгоритмам центроидного связывания свойствен ряд недостатков, таких как наличие неопределенности в выборе стартовых точек и отсутствие теоретически обоснованных рекомендаций для выбора порога T в зависимостях

вида (3). В то же время этот класс алгоритмов представляет несомненный интерес, потому что является единственным допускающим построчный способ обработки изображений.

Методы выделения границ можно классифицировать на три группы [5]: пространственное дифференцирование, функциональная аппроксимация и высокочастотная фильтрация. Общим для всех этих методов является стремление рассматривать границу как область резкого перепада функции яркости $f(x, y)$. Отличают же их используемая математическая модель перепада яркости и алгоритм его поиска.

Наибольшее распространение в системах технического зрения благодаря своей простоте и вычислительной эффективности получил метод пространственного дифференцирования. Формально под краями (границами) в этом методе понимаются такие кривые на изображении, вдоль которых происходит резкое изменение производных яркости по пространственным переменным. На практике для выделения границ используются известные операторы Собеля, Превитта, Робертса [5] и другие.

К главным недостаткам метода пространственного дифференцирования относится то, что на реальных изображениях края могут содержать разрывы, нередко выявляются ложные границы и помехи.

Методы распознавания артефактов на бинарных изображениях можно разделить на несколько групп.

В первую группу попадают методы, использующие для распознавания эталонное бинарное изображение искомого объекта [6, 7]. Распознавание происходит путём вычисления парных критериальных функций $K_{нар}$ для бинарного изображения исследуемого объекта $b(i, j)$ и эталонного бинарного изображения $b_{эм}(i, j)$, подвергаемого преобразованиям T сдвига на V_x, V_y , поворота на угол φ и изменения масштаба в z раз:

$$\begin{aligned} F_{крит}(V_x, V_y, \varphi, z) = \\ = K_{нар}(b(i, j), b_{эм}(T(V_x, V_y, \varphi, z))). \end{aligned} \quad (4)$$

Могут быть использованы известные парные функции Рао, Джекарта, Дейка, Соукала-Снита, Кулзинского [7]. Решение о том, является ли рассматриваемый объект артефактом, принимается из анализа минимума полученной критериальной функции:

$$\min_{V_x, V_y, \varphi, z} F_{крит}(V_x, V_y, \varphi, z) < T. \quad (5)$$

В качестве эталонного изображения артефакта может быть выбран один из выделенных объектов или изображение из библиотеки.

Дальнейшим развитием методов распознавания являются методы морфологического анализа изображений, оперирующие понятием формы изображения [8, 9].

В частности, методы анализа морфологического спектра [8] позволяют обнаруживать на изображениях повторения форм.

Морфологические методы анализа сцен Пытьева [9] позволяют производить вычисление отличия различных объектов по форме, не принимая во внимание изменения положения, поворота, масштаба, а также производить обнаружение объектов на изображении по их формам.

Понятие формы бинарного изображения непосредственно связано с понятием его контура на изображении [10]. Контур целиком определяет форму изображения и содержит всю необходимую информацию для распознавания изображений, позволяя экономить вычислительные ресурсы.

Разработаны и широко используются методы спектрального и корреляционного анализа контуров, позволяющие производить обнаружение и распознавание объектов по заданному контуру [10].

Дальнейшим развитием методов, так или иначе связанных понятием контура изображения, можно считать представление данного контура аналитически в виде непрерывной функции двух переменных либо в виде просмотрной таблицы (look-up table) [8]. Для распознавания таких фигур возможно применение обобщённого преобразования Хафа (преобразования Хо, Hough transform). Суть его состоит в голосовании точек изображения в аккумулятор с последующим анализом значений аккумулятора. Данное преобразование инвариантно к масштабированию, сдвигу и повороту изображения.

Недостатком данного метода можно считать быстрый рост размерности в соответствии с количеством параметров функции, описывающей контур объекта.

Вторая группа методов распознавания артефактов на изображении связана с непосредственной обработкой полутоновых изображений. Это позволяет во многих случаях повысить точность решения задачи, однако заметно увеличивает время обработки.

Первую группу в данном классе также составляют методы, использующие для распознавания эталонное бинарное изображение иско-

мого объекта [7]. Распознавание происходит путём вычисления разностных критериальных функций для изображения исследуемого объекта $l(i, j)$ и эталонного изображения $l_{эм}(i, j)$, подвергаемого преобразованиям T сдвига на v_x, v_y , поворота на угол φ , изменения масштаба в z раз и изменения яркости изображения в γ раз:

$$F_{крит}(v_x, v_y, \varphi, z, \gamma) = \sum_{\alpha, \beta} |l(i - \alpha, j - \beta) - l_{эм}(T(v_x, v_y, \varphi, z, \gamma))|^p, \quad (6)$$

где $p = 1, 2, 3, \dots$

Значение данных функций показывает степень отличия эталонного и наблюдаемого объектов друг от друга. Решение о том, является ли рассматриваемый объект артефактом, принимается из анализа глобального минимума полученной критериальной функции аналогично выражению (5).

Морфологические методы анализа сцен также могут быть обобщены на случай полутоновых изображений. При этом этапе распознавания предшествует этап деления на области.

В том случае, когда артефакты имеют достаточно большие размеры и сложную конфигурацию, возможно использование методов структурной корреляции, основанных на выделении элементов изображений. Применительно к изображениям атомно-силовой микроскопии разумно рассматривать следующие структурные элементы.

1. Особые точки (особенности, features).

Распространение получил метод SIFT (Scale-Invariant Feature Transform, [11]). Он построен на основе многомасштабного представления изображения. Это позволяет описывать точки дескрипторами, инвариантными к аффинным преобразованиям, изменениям освещённости и даже размытию изображений. К недостаткам данного метода можно отнести его достаточно высокую вычислительную сложность, а также невозможность работы в некоторых случаях.

Практическую значимость имеют также модификации алгоритма SIFT. Алгоритм PCI-SIFT (Principal Component Analysis SIFT [12]) позволяет сократить длину дескрипторов за счёт удаления избыточной информации. Применением к списку дескрипторов преобразования главных компонент. Алгоритмы GLOH (Gradient Location and Orientation Histogram) и HOG (Histogram of Oriented Gradients [13]) являются дальнейшим развитием алгоритма PCI-SIFT, использующим информацию о направлении гра-

диента в рассматриваемой точке, большее количество точек-соседей для вычисления дескрипторов и преобразование главных компонент для уменьшения их длины.

2. Углы и перекрестия.

Угловые точки, по сути, являются подмножеством всех особых точек, однако они считаются наиболее стабильными, что позволяет выделить их в отдельный класс. Получили распространение несколько детекторов углов. Например, детектор Харриса [14] построен на основе вычисления собственных чисел матрицы вторых производных в точке. Она позволяет получить меру «интенсивности» угла. На том же принципе построен детектор Ши-Томаси (называемый также детектором Канаде-Томаси, KLT [15]), однако он менее чувствителен к аффинным преобразованиям изображений. Алгоритмы SUSAN (Smallest Univalued Segment Assimilating Nucleus) и детектор углов Тайковича и Хедли [8] рассматривают круговую окрестность пикселя малого радиуса (круг Брезенгема) для определения направления максимального сходства, после чего делают вывод о наличии пересечения прямых в данной точке.

Наиболее совершенным детектором углов является FAST (Features from Accelerated Segment Test [13]). Детектор считает пиксели в круге Брезенгема радиусом 3 вокруг точки кандидата. Если заданное число смежных пикселей ярче, чем центр, по крайней мере, в выбранное число раз или темнее центра, то пиксель под центром считается особенностью. Результирующий детектор показывает очень стабильные результаты. Необходимо также упомянуть группу подходов к решению задачи распознавания объектов путём их классификации на основе признаков. При этом применяется хорошо разработанный математический аппарат построения модели (обучения) по прецедентам. Модель строится автоматически по заранее собранному набору прецедентов – изображений, для которых известно, являются они артефактами или нет. Наблюдением, в данном случае, является некоторый «вектор признаков», полученный из исходного изображения некоторым преобразованием, отображающим изображения в пространство действительных векторов. Гипотеза, подлежащая проверке, – принадлежность изображения к классу изображений искомого объекта.

Основные требования, предъявляемые к модулю преобразования: скорость, наиболее полное и информативное представление данных, масштабируемость (преобразование корректно работает с изображением разных размеров, раз-

мерность вектора признаков не меняется), инвариантность модуля преобразования к деформациям и пространственным искажениям объекта.

Можно выделить следующие подходы к распознаванию.

1. Подходы на основе Байесовского классификатора [17].

2. Подходы на основе нейронных сетей.

Можно выделить ряд работ, посвящённых распознаванию образов на основе сети в конфигурации «неокогнитрон» [18].

3. Метод опорных векторов [19].

4. Метод усиления слабых классификаторов является одним из наиболее динамично развивающихся. В частности, широкое распространение получил метод Виолы-Джонса [20].

Общим слабым местом алгоритмов данного класса является необходимость большого количества обучающих изображений, содержащих артефакты различных типов. Ни один из рассматриваемых методов не может быть рекомендован к применению для распознавания артефактов на изображениях атомно-силовой микроскопии в чистом виде из-за того, что каждый из них имеет ограничение на параметры артефактов, которые на реальных изображениях могут варьироваться в широких пределах. Следовательно, необходимо предложить комбинированный подход, сочетающий сильные стороны рассмотренных методов.

Рекомендации по использованию при анализе. На основе рассмотренных в предыдущем пункте методов обработки полутоновых изображений можно предложить следующий комбинированный подход к подавлению артефактов на изображениях, получаемых в результате атомно-силовой микроскопии.

1. Определение наличия на изображении артефактов путём анализа морфологического спектра изображения либо принятие решения об их присутствии человеком-экспертом.

2. Первичное выделение артефактов с использованием методов сегментации.

3. Определение параметров артефактов изображений (гладкость формы, диапазон изменения размеров, конфигурации и т.д.).

4. Распознавание артефактов на изображении с применением метода, наиболее подходящего для артефактов с данными параметрами.

5. Подавление артефактов с учётом структуры исходного полутонового изображения.

На рисунке 3 приведён пример подавления артефактов. Наличие артефактов определялось визуально человеком-экспертом. Для выделения использован модифицированный метод центрального связывания. Для распознавания артефак-

тов был использован метод сравнения с эталоном, указанным экспертом. Подавление артефактов производилось на основе морфологических методов и методов интерполяции изображений. В результате произведено подавление примерно 95 % объектов, принимаемых за артефакты.

Заключение. В работе приведены основные причины возникновения артефактов АСМ изображений, показано, что артефакты зонда могут приводить к неправильной интерпретации результатов сканирования. Произведён обзор методов обнаружения и распознавания артефактов различного вида на полутоновых изображениях, предложен комбинированный подход к

обнаружению, распознаванию и подавлению артефактов на изображениях, получаемых в результате атомно-силовой микроскопии. Предложенный подход позволяет эффективно уменьшить количество видимых артефактов на изображениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в НОЦ неупорядоченных и наноструктурированных материалов и устройств на их основе с использованием оборудования регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования РЦЗМкп.

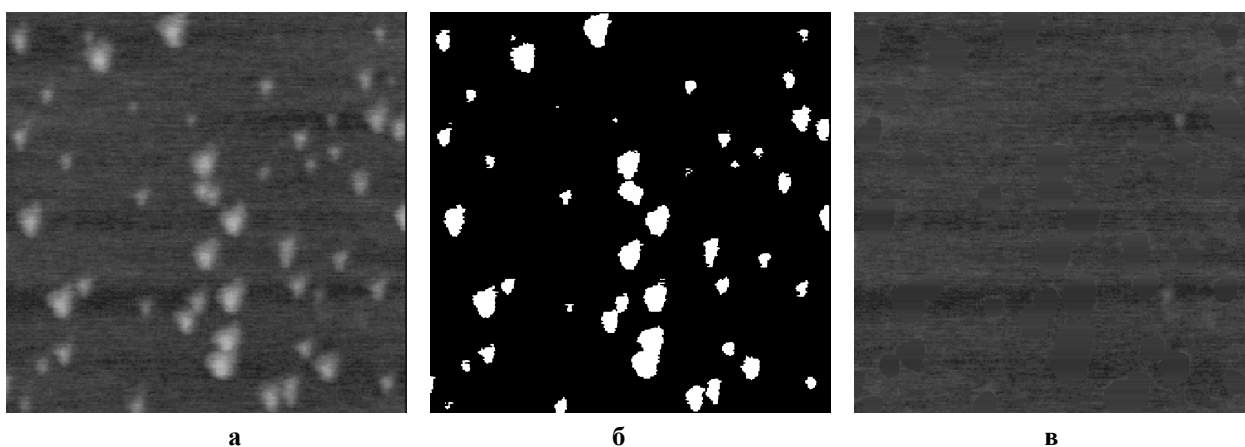


Рисунок 3 – Результаты работы предложенного алгоритма подавления артефактов на изображениях атомно-силовой микроскопии: а) исходное изображение, содержащее артефакты; б) бинарное изображение, содержащее информацию об артефактах; в) результат подавления артефактов

Библиографический список

1. NT-MDT Центр обучения URL: <http://ntmdt.ru/spm-basics/view/sfm> (дата обращения 10.09.2012).
2. A guide to AFM image artifacts URL: <http://os.tnw.utwente.nl/otonly/afm%20artifacts.pdf> (дата обращения 10.09.2012).
3. Ricci D., Braga P.C. Recognizing and Avoiding Artifacts in AFM Imaging // Atomic Force Microscopy Methods in Molecular Biology, 2004, Volume 242, Part I. - P.25-37.
4. Gwyddion SPM software. Артефакты взаимодействия с зондом <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/tip-convolution-artefacts.html> (дата обращения 10.09.2012).
5. Алтатов Б.А., Бабаян П.В., Балашов О.Е., Степашкин А.И. Методы автоматического обнаружения и сопровождения объектов. Обработка изображений и управление. – М.: Радиотехника, 2008. – 176 с.
6. Прэтт У. Цифровая обработка изображений. – М.: Мир, 1982. – 790 с.
7. Баклицкий В., Бочкарёв А. Методы фильтрации сигналов в корреляционно-экстремальных системах навигации. – М.: Радио и связь, 1986. – 216 с.
8. Визильтер Ю.В., Желтов С.Ю., Бондаренко А.В., Осоков М.В., Моржин А.В. Обработка и анализ

изображений в задачах машинного зрения: курс лекций и практических занятий. – М.: Физмат-книга, 2010. – 672 с.

9. Пытьев Ю.П., Чуличков А.И. Методы морфологического анализа изображений. – М.: Физмат-лит, 2010.

10. Введение в контурный анализ и его приложения к обработке изображений и сигналов/ под ред. Я.А. Фурмана. – М.: Физматлит, 2002. – 529 с.

11. Zhou S.B., Li Y. The SIFT image feature matching based on the Plural Differential // Advanced Materials Research (Volumes 268 – 270). – 2011. – P 2172-2177.

12. Juan L. A comparison of SIFT, PCA-SIFT and SURF // International Journal of Image Processing (IJIP), Volume 3, issue 4. – 2010. – P. 187-245.

13. Beran V., Zem P. Visual Codebooks Survey for Video On-line Processing // Lecture Notes in Computer Science, Volume 6374/2010. – 2010. – P. 1-10.

14. Wang X., Yang Y., Yang H. Invariant image water-marking using multi-scale Harris detector and wavelet moments // Computers & Electrical Engineering, Volume 36, Issue 1. – 2010. – P. 31-44.

15. Harris C., Stephens M. A combined corner and edge detector // Proceedings of the 4th Alvey Vision Conference. – 1988. – P. 147–151.

16. Flusser J., Suk T., Zitová B. Moments and Moment Invariants in Pattern Recognition // Elsevier, 2009.

17. Elkan Ch. Naïve Bayesian learning Adapted from Technical Report No. CS97-557. – Department of Computer Science and Engineering, University of California, San Diego. – September 1997.

18. Федяев О.И., Махно Ю.С. Распознавание графических образов при наличии искажений с помощью неоконгнитронных нейросетей // Тр. VIII междунар. науч. конф. «Интеллектуальный анализ инфор-

мации ИАИ-2008». – Киев: Просвіта, 2008. – С. 512-521.

19. Boser B., Guyon I., Vapnik V. A training algorithm for optimal margin classifiers // Fifth Annual Workshop on Computational Learning Theory. – ACM Press. - Pittsburgh. - 1992.

20. Viola P., Jones M. Robust Real-time Object Detection // In Proc. 2nd Int'l Workshop on Statistical and Computational Theories of Vision – Modeling, Learning, Computing and Sampling. – Vancouver, Canada. - July 2001.

УДК 621.315.592.

А.П. Авачёв, Д.В. Алмазов, С.И. Мальченко, В.Г. Мишустин **МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ МЕТОД: ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ**

Рассмотрен модифицированный времяпролетный метод исследования кинетических свойств неупорядоченных полупроводниковых материалов и контактных явлений в барьерных структурах на их основе. Рассмотрены область применения, достоинства и ограничения модифицированного времяпролетного метода, а также возможности совместного применения данного метода с другими экспериментальными методами исследований. Показано, что совместное применение времяпролетного метода с техникой атомно-силовой микроскопии открывает дополнительные возможности времяпролетного метода и выводит на качественно новый уровень методы диагностики микро- и наноструктур.

Ключевые слова: неупорядоченные полупроводники, контактные явления, модифицированный времяпролетный метод, атомно-силовая микроскопия.

Введение. Модифицированный времяпролетный метод (МВПМ) является развитием традиционного времяпролетного метода исследования параметров полупроводниковых материалов, таких как подвижность (μ) и время жизни (τ) носителей заряда (НЗ), которые характеризуют их кинетические свойства [1]. При исследовании неупорядоченных полупроводников, таких как аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H) и соединения на его основе, традиционный метод является неэффективным, поскольку из-за высокой плотности состояний (ПС) в щели подвижности полупроводника при движении НЗ имеет место дисперсионный перенос, и интерпретировать экспериментальные результаты становится чрезвычайно трудно [2].

Этих недостатков лишен МВПМ, основы которого были заложены в работах [3-5]. Его суть заключается в том, что в отличие от традиционного метода электрическое поле, прикладываемое к экспериментальной структуре, направлено навстречу внутреннему электрическому полю. Задача эксперимента состоит в

том, чтобы подобрать величину внешнего поля, при которой через структуру не будет протекать ток НЗ, возбужденных внешним воздействием (импульсом монохроматического света).

Целью данной работы является повышение точности МВПМ и достоверности анализа результатов, а также рассмотрение перспектив данного метода при исследовании полупроводниковых структур нанометровых размеров.

Возможности и ограничения МВПМ при исследовании полупроводниковых микро- и наноструктур. В основе математического аппарата, используемого при обработке экспериментальных результатов, полученных МВПМ, лежит методика Гехта, которая заключается в измерении коэффициента собирания (G) фотогенерированных НЗ в зависимости от параметров внешних воздействий: длины волны импульса монохроматического света и амплитуды внешнего электрического поля [5]:

$$G = \frac{Q}{Q_0} = \frac{\mu\tau F}{d} \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\mu\tau F}\right)\right), \quad (1)$$

где Q – собранный заряд, Q_0 – фотогенерированный заряд, μt – дрейфовый сдвиг, d – межэлектродное расстояние (толщина образца), F – средняя напряженность электрического поля в образце. На рисунке 1 представлено распределение напряженности электрических полей по толщине экспериментальной структуры.

Из уравнения (1) получают соотношение (2), позволяющее рассчитать в образце положение эквипотенциальной плоскости (x_c), в которой внутреннее электрическое поле полностью компенсируется внешним. Это положение определяется толщиной образца (d) и коэффициентом поглощения света (α) с данной длиной волны. Подробный вывод соотношения (2) приведен в работе [6].

$$x_c \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{x_c}\right) \right] = \exp(-\alpha d)(d - x_c) \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{d - x_c}\right) \right] \quad (2)$$

Напряженность поля в плоскости образца с координатой x_c определяется следующим выражением:

$$F_i(x_c) = \frac{V_{G(V,\alpha)=0}}{d}, \quad (3)$$

где $V_{G(V,\alpha)=0}$ – амплитуда напряжения от внешнего источника, при котором происходит компенсация внутреннего электрического поля при освещении образца импульсом монохроматического света с заданной длиной волны.

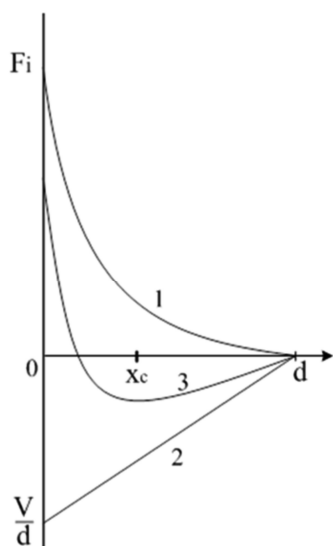


Рисунок 1 - Распределение напряженности электрического поля по толщине образца: 1 – внутреннее, 2 – внешнее, 3 - суперпозиция внутреннего и внешнего полей

В соотношении (2) учтено влияние высокой ПС в щели подвижности неупорядоченного полупроводника на его кинетические свойства, а именно захват и рекомбинация части фотогенерированного заряда на глубоких уровнях в процессе движения НЗ под действием суперпозиции внутреннего и внешнего электрических полей. Это существенно повышает точность измерений МВПМ и достоверность интерпретации экспериментальных результатов [7].

Непосредственно с помощью МВПМ можно исследовать распределение напряженности внутреннего (контактного) электрического поля в исследуемой барьерной структуре. При этом необходимо знать толщину структуры и зависимость коэффициента поглощения от длины волны света, возбуждающего фотогенерированные НЗ. На рисунке 2 представлены типичные экспериментальные результаты измеренного распределения напряженности внутреннего электрического поля в барьерных структурах.

По этим данным рассчитывается распределение электростатического потенциала внутреннего электрического поля по толщине структуры (рисунок 3), а также такой важный параметр, во многом определяющий свойства неупорядоченных полупроводников, как распределение ПС в щели подвижности (рисунок 4). С целью проверки достоверности полученных результатов экспериментальные данные были сопоставлены с результатами, полученными методами вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарядных (ВФХ) характеристик, а также методом токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (ТРСГУ).

Применение экспериментальных методов, в основе которых лежит другой физический принцип измерения, а именно возбуждение НЗ электрическим полем в отличие от оптического возбуждения в МВПМ, позволяет подтвердить полученные данные [8]. Так, величина встроенного потенциала для исследованных образцов по МВПМ составила $0,47 \pm 0,08$ В, по ВАХ и ВФХ – $0,54 \pm 0,09$ В и $0,6 \pm 0,1$ В соответственно. Плотность состояний, рассчитанная по данным МВПМ, составила $(5 \pm 0,6) \times 10^{15}$ эВ⁻¹см⁻³, по ТРСГУ – $(9 \pm 0,8) \times 10^{15}$ эВ⁻¹см⁻³ соответственно [9].

Хотя МВПМ продемонстрировал высокую эффективность и соответствие экспериментальных результатов теоретическим расчетам и результатам других экспериментальных методов, тем не менее, он обладает рядом ограничений.

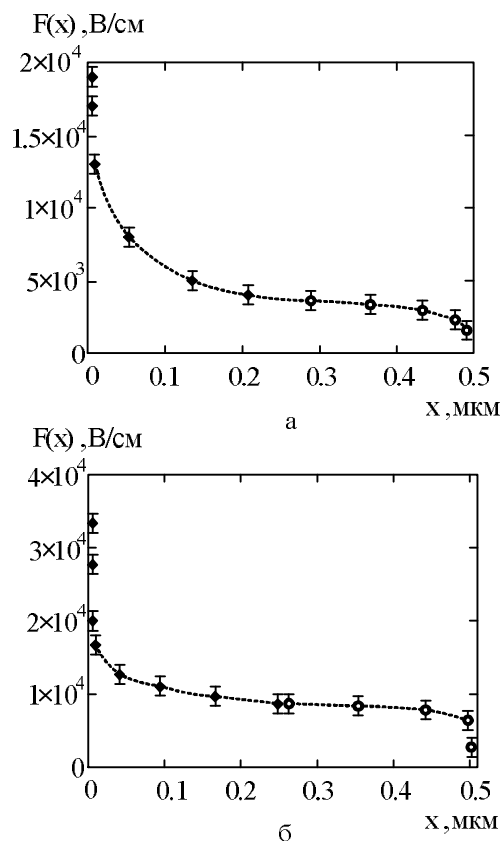


Рисунок 2 – Распределение напряженности контактного поля в a-Si:H: а) структура с барьером Шоттки, б) p-i-n структура [6]

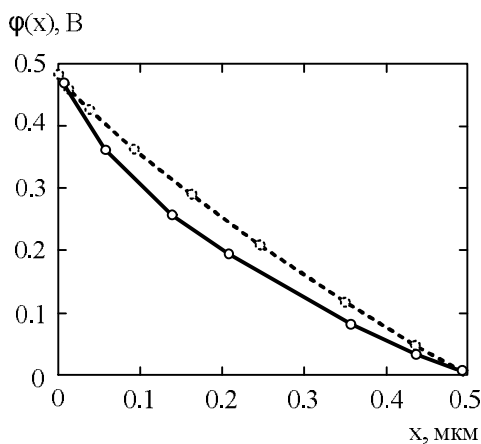


Рисунок 3 – Распределение электростатического потенциала контактного поля в a-Si:H: структура с барьером Шоттки – сплошная линия, p-i-n структура – штриховая линия [6]

Первая группа ограничений связана с методикой измерений. Для проведения эксперимента необходимо изготавливать образцы с заданной структурой, а именно требуется наличие встроенного внутреннего поля, а также полупрозрачных контактов с обеих сторон для освещения структуры. При этом необходимо точно знать толщину образца, а также предварительно измерять зависимость коэффициента поглощения от

длины волны в УФ, ИК и видимом диапазонах света.

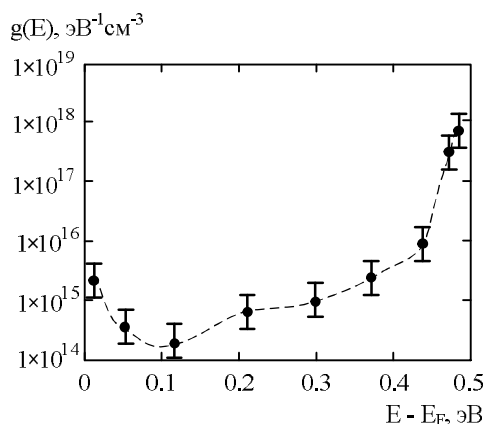


Рисунок 4 – Спектр ПЭ в щели подвижности a-Si:H [6]

Второе ограничение связано с физическим принципом измерения. Результаты становятся неточными при толщине структуры менее 0,3 мкм. Это ограничение несущественно при исследовании микроструктур, но при переходе к объектам меньшего размера МВПМ становится неточным. Для решения данной проблемы необходимо использовать иной способ измерений.

Перспективы совместного использования МВПМ с техникой атомно-силовой микроскопии. При исследовании полупроводниковых структур субмикронных и нанометровых размеров возникают следующие проблемы для проведения физического эксперимента. Во-первых, размеры омических или барьерных контактов к исследуемой структуре ограничены возможностями фотолитографии, так что точное совмещение контакта и исследуемого объекта (например, квантовой точки) является технически сложной задачей. Во-вторых, при уменьшении геометрических размеров начинают проявляться квантовые эффекты, которые необходимо учитывать при измерениях и обработке результатов эксперимента [10]. Таким образом, для эффективного исследования микро- и наноструктур необходимо обладать как специальным оборудованием для физических измерений, так и соответствующим математическим аппаратом для корректной обработки полученных данных.

Эффективным инструментом для исследования наноразмерных объектов является атомно-силовая микроскопия (АСМ). АСМ – это метод для контурного изучения поверхности, обладающий большим набором методик. Метод АСМ обладает большой производительностью и информативностью. Изображения, полученные с помощью данной методики, являются трехмерными, что делает их наиболее простыми для

толкования среди изображений, получаемых методами микроскопии (рисунок 5) [8].

Применение специализированных проводящих зондов позволяет получать информацию о проводимости поверхности, о распределении поверхностного потенциала, поверхностной емкости и электростатического заряда исследуемой структуры. Совмещение методов АСМ с традиционными ВАХ, ВФХ и МВПМ методами позволяет исследовать электрические характеристики и, в частности, переходные процессы в наноразмерных структурах [11].

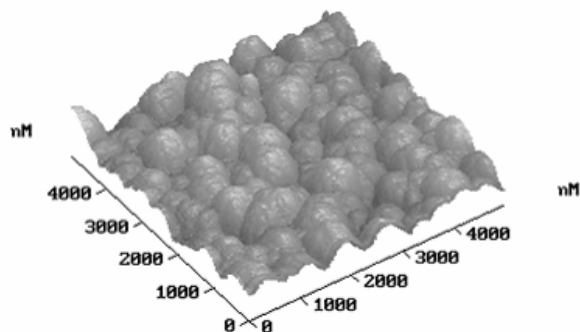


Рисунок 5 – Топология поверхности пленки a-Si:H

Совместное применение МВПМ с методом АСМ позволяет проводить подобные измерения на структурах, чьи геометрические размеры сопоставимы с диаметром зонда (рисунок 6). Применение зондов с различными проводящими покрытиями (Au, Pt, TiN) позволяет получать омические и барьерные контакты с различными характеристиками к наноразмерным структурам.

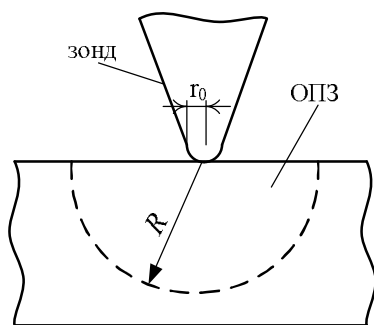


Рисунок 6 – Схематическое изображение барьерного контакта зонд - полупроводник

Однако применение МВПМ совместно с АСМ возможно при соблюдении ряда условий. Во-первых, поскольку зонд обладает очень малым радиусом закругления (~ 50 нм), величина импульса тока, протекающего через измерительную цепь, не должна приводить к его перегоранию. Во-вторых, из-за перехода от плоскостного к точечному контакту изменяется распределение напряженности и электростатического потенциала электрического поля, что требует применения математического аппарата, отлич-

ного от случая классического МВПМ. Кроме того, из-за малых размеров зонда и исследуемой области необходимо учитывать влияние квантово-механического туннелирования НЗ через барьер. И, в-третьих, поскольку образец располагается на предметном столике атомно-силового микроскопа, измерительную ячейку АСМ необходимо дорабатывать, чтобы обеспечить необходимое внешнее воздействие (монохроматический свет, внешнее напряжение).

Заключение. Комплексные теоретические и экспериментальные исследования контактных явлений в неупорядоченных полупроводниках являются необходимым условием успешного развития и конкурентоспособности этого направления электроники. Особенно актуальна эта тема в связи с широким внедрением новых неупорядоченных материалов для изготовления наноразмерных структур, где к традиционным «проблемам» этих материалов добавляется необходимость учитывать квантово-размерные эффекты при формировании и работе контактов.

Таким образом, совместное применение ВПМ (МВПМ) и АСМ выводит на качественно новый уровень измерения электрофизических параметров наноструктур, позволяя применять традиционные экспериментальные методы исследования к наноразмерным объектам.

Дальнейшие исследования физических явлений, протекающих в микро- и наноструктурах на основе неупорядоченных полупроводников, необходимо продолжать с учетом теоретических и экспериментальных результатов, описанных в данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в НОЦ неупорядоченных и наноструктурированных материалов и устройств на их основе с использованием оборудования регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования РЦЗМкп.

Библиографический список

1. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов М.: Высш. школа, 1987. 239 с.
2. Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников: пер. с англ. М.: Мир, 1991. - 670с.
3. Datta T., Silver M. Schottky – barrier profile in a-silicon alloys // Apply physics letters. 1981. V. 38. P. 903 – 905.
4. Street R.A. Measurements of depletion layers in hydrogenated amorphous silicon // Physical review B. 1983. V. 27. No. 8. P. 4924 – 4932.

5. Jaska G. Collection efficiency in a-Si:H light converters // Journal of non-crystalline solids. 1987. Vol. 90. P. 247 – 250.

6. Мишустин В.Г. Исследование влияния локализованных состояний на распределение пространственного заряда в барьерных структурах на основе неупорядоченных полупроводников // Дисс. канд. физ.-мат. наук: Рязань, 2008. 185 с.

7. Вихров С.П., Вишняков Н.В., Мишустин В.Г. и др. Разработка фундаментальных основ времяпролетного метода исследования некристаллических полупроводников // Отчет о НИР 2-05Г/рук. Вихров С.П., № госрегистрации 01200501803. Рязань, 2007. 52 с.

8. Вишняков Н.В., Гудзев В.В., Мишустин В.Г. и др. Исследование контактных явлений в барьерных структурах на основе неупорядоченных полупроводников // Приложение к Вестнику РГРТУ. Вып. 30. Рязань, РГРТУ. 2009. С. 46 – 52.

9. Литвинов В.Г., Мишустин В.Г., Гудзев В.В. и др. Практические аспекты применения метода DLTS для исследования электронных состояний в неупорядоченных полупроводниках // сб. трудов VI Межд. конф. «Аморфных и микрокристаллических полупроводников». СПб, 2008. С. 164 – 165.

10. Алмазов Д.В., Вишняков Н.В., Мишустин В.Г. и др. Влияние квантово-размерных эффектов на электрофизические характеристики контакта металл – полупроводник // сб. трудов VII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». СПб, 2010. С. 325 – 326.

11. Мишустин В.Г. Исследование кинетических свойств полупроводниковых микро- и наноструктур // Труды IV Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Рязань: РГРТУ, 2011. Т. 3. С.110.

УДК 537.226:621.315

К.А. Федоров, В.П. Афанасьев, П.В. Афанасьев, А.А. Петров

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОТОКА КОРОТКОГО ЗАМЫКАНИЯ В КОНДЕНСАТОРНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Показано, что пленки, полученные по золь-гель технологии с избыточным содержанием свинца в растворе 5-15 мол. %, характеризуются униполярностью фототока короткого замыкания, в то время как в образцах, полученных по технологии МОСVD, фототок короткого замыкания наблюдается только после поляризации и его направление определяется направлением поляризуемого поля. Увеличение концентрации избыточного свинца в растворе до 30 мол. % приводит к исчезновению столбчатой по всей толщине пленки структуры кристаллитов и уменьшению амплитуды фототока короткого замыкания практически до нуля.

Ключевые слова: гетерофазные сегнетоэлектрические пленки, цирконат-титанат свинца, энергонезависимая память, оптическое считывание информации, фотовольтаический эффект.

Введение. Разнообразие электрофизических свойств сегнетоэлектрических пленок (остаточная поляризация, пирозлектрический эффект, фоточувствительность, высокая радиационная стойкость и т.д.) привело к созданию ряда устройств микро- и нанoeлектроники, таких как сегнетоэлектрические элементы энергонезависимой памяти, управляемые полем конденсаторные структуры, приемники ИК-излучения и т.д. [1].

Использование композитных материалов и структур [2] помогает не только улучшить параметры существующих устройств, но и открыть для них новые сферы применения. Замена однофазной пленки цирконата титаната свинца (ЦТС) в тонкопленочном сегнетоэлектрическом

конденсаторе на гетерофазную пленку с кристаллитами ЦТС в инородной матрице оксида свинца открывает дорогу к различным оптоэлектронным применениям последних, например, в качестве элементов памяти с оптическим считыванием или фотовольтаических преобразователей солнечной энергии.

Как было показано в [3], гетерофазные пленки ЦТС, полученные методом химического осаждения из газовой фазы, характеризуются наличием фототока короткого замыкания, величина и направление которого определяются величиной и направлением остаточной поляризации сегнетоэлектрической пленки. Таким образом, появилась возможность использовать неразрушающий оптический способ считывания,

при котором записанный бит информации определялся по направлению фототока короткого замыкания. В приложениях, где часто производится считывание данных и очень редко производится их запись, подобный нанокompозитный материал позволит значительно увеличить срок службы устройства энергонезависимой памяти.

Целью работы является исследование влияния концентрации избыточного свинца в исходном пленкообразующем растворе на структуру, электрические и фотоэлектрические свойства пленок ЦТС, а также анализ возможностей использования пленок разного состава для оптоэлектронных применений.

Технология получения. В процессе получения по золь-гель технологии сегнетоэлектрических пленок ЦТС толщиной около 230 нм использовались пленкообразующие растворы четырех составов (0, 5, 15 и 30 мол. % избыточного свинца). Растворы наносились на платинированную кремниевую подложку методом послойного (6 слоев) центрифугирования (3000 об/мин) с промежуточной сушкой при температуре 400 °С. Для формирования перовскитовой структуры пленки ЦТС подвергались термообработке при температуре 600 °С в течение 15 минут [4]. В качестве верхнего электрода использовалась пленка платины, осажденная методом ионно-плазменного распыления [5].

Фазовый и структурный анализ. В результате рентгеноструктурного анализа сегнетоэлектрических пленок разного состава было установлено, что при изменении концентрации Pb в исходном пленкообразующем растворе от 0 до 30 мол. % происходит уменьшение интенсивности рефлекса $\langle 111 \rangle$ и увеличение рефлекса $\langle 100 \rangle$ (рисунок 1). Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что наблюдается уменьшение среднего размера зерна перовскита с 300 нм (при 5 мол. % избытка свинца в исходном пленкообразующем растворе) до 100 нм (при 30 мол. % избытка свинца) [4]. Можно заключить, что при увеличении концентрации избыточного свинца в растворе до 30 мол. % и уменьшении размера кристаллитов ЦТС происходит переход от столбчатой структуры кристаллитов, пронизывавших всю толщину пленки, к менее упорядоченной поликристаллической структуре.

Очевидно, что ранее предложенная модель тонких пленок ЦТС [2, 3], предполагавшая наличие столбчатой упорядоченной структуры сегнетоэлектрических кристаллитов, окруженных полупроводниковой матрицей из оксида свинца, при высокой концентрации избыточного оксида свинца, по-видимому, должна быть уточнена.

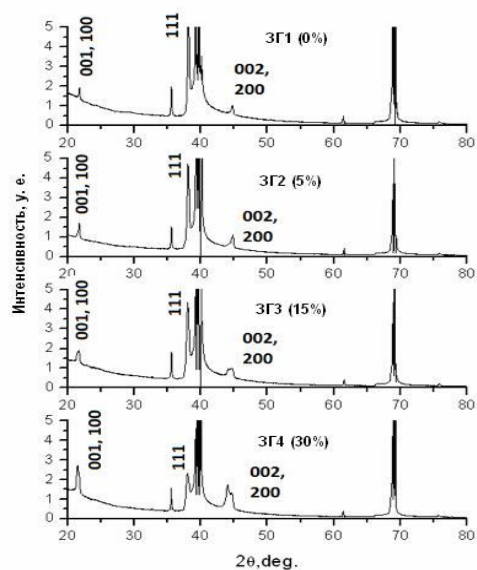


Рисунок 1 – Рентгенограммы пленок ЦТС, полученных из пленкообразующих растворов с избыточным содержанием свинца (0, 5, 15 и 30 мол. %)

Исследование профилей распределения элементов по толщине пленок ЦТС на Оже-спектрометре ЭСО-3 [6] показало, что избыток свинца, заложенный на стадии получения исходного раствора, приводит к росту удельной концентрации свинца в объеме пленки ЦТС и, следовательно, к увеличению проводящих включений оксида свинца в межкристаллитном пространстве. Поэтому представляет интерес рассмотреть влияние избыточного свинца в пленкообразующем растворе на электрофизические свойства конденсаторных структур с пленками ЦТС, среди которых особого внимания заслуживает фототок короткого замыкания.

Электрофизические свойства конденсаторных структур с пленками ЦТС. Исследования проводились на сериях конденсаторных структур с различным содержанием избытка свинца в исходном пленкообразующем растворе: ЗГ0 – 0 мол. %; ЗГ5 – 5 мол. %; ЗГ15 – 15 мол. %; ЗГ30 – 30 мол. %. Зависимость остаточной поляризации пленок ЦТС от концентрации избыточного свинца в исходном растворе представлена на рисунке 2.

Как видно из экспериментальных результатов, с увеличением концентрации свинца от 0 % до 15 % наблюдается рост величины остаточной поляризации, в то время как образец с избытком свинца 30 % продемонстрировал уменьшение величины остаточной поляризации. Очевидно, что это связано с уменьшением размера кристаллитов и степени текстурированности, а также с увеличением концентрации фазы PbO при большой концентрации свинца в исходном растворе.

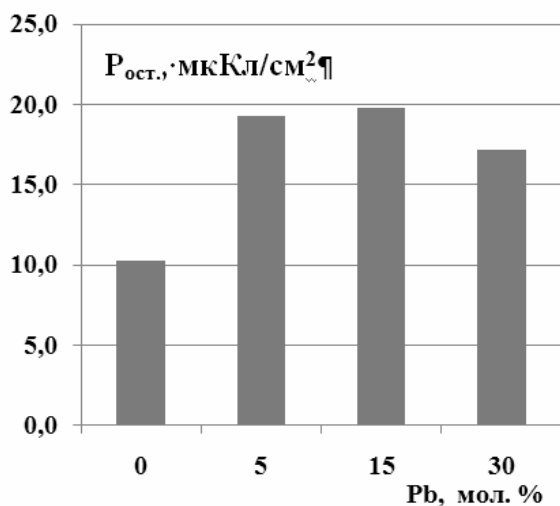


Рисунок 2 - Величина остаточной поляризации для пленок ЦТС с различным содержанием свинца

Следует отметить, что, несмотря на использование платины в качестве верхнего и нижнего электродов, т.е. на симметрию конденсаторной структуры, для большинства образцов наблюдается асимметричный характер исследуемых параметров (токов утечки, остаточной поляризации, фототока короткого замыкания) при изменении полярности поляризующего напряжения. Это, по-видимому, связано с различием плотности ловушечных состояний на верхнем и нижнем интерфейсах конденсаторной структуры.

Анализ вольт-амперных характеристик позволяет предполагать, что в исследованных пленках преобладающим механизмом электропроводности является механизм протекания токов, ограниченных областью пространственного заряда (ТОПЗ) [6]. С увеличением концентрации избыточного свинца в исходном растворе увеличиваются значения токов утечки конденсаторных структур.

Использование механизма ТОПЗ позволило рассчитать плотность ловушечных центров для случая с экспоненциальным распределением ловушек согласно [7]. Для исследованных образцов плотность ловушечных состояний в проводящих каналах PbO лежала в диапазоне от $8 \cdot 10^{20}$ до $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Это хорошо коррелирует с данными работы [6], в которой для ЦТС пленок с избытком оксида свинца, полученных методом MOCVD из паров металлоорганических соединений, плотность ловушек составляла $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На данном примере расхождение в плотности ловушек можно объяснить тем, что технология MOCVD обеспечивает формирование более качественных пленок с меньшим количеством дефектов.

Фототоки короткого замыкания. В рамках модели, развитой в [2, 3, 6], было показано, что пленки ЦТС представляют собой гетерофазную среду, содержащую сегнетоэлектрические кристаллиты ЦТС в матрице оксида свинца, который обладает полупроводниковыми свойствами. Избыток свинца локализуется в пленке в виде оксида свинца на границах зерен ЦТС, поэтому оксид свинца можно рассматривать как полупроводник, формирующий проводящие каналы. Исследование фототока короткого замыкания проводилось по методике, описанной в [2]. Освещение производилось с использованием фотодиодов различной длины волны. Значения фототока КЗ измерялись с помощью пикоамперметра Keithley 6487 каждую секунду, при этом прибор показывал интегральную величину фототока за этот период. В работе использовались сверхъяркие светодиоды ARL5213 (фирма ARLight) узкой диаграммной направленности, излучающие в видимой области спектра на длинах волн 400 нм, 460 нм, 515 нм и 630 нм, а также УФ светодиод NS375L (фирма Roithner Lasertechnik), излучающий на длине волны 375 нм.

Образцы помещались в металлический контейнер, а доставка излучения к образцу производилась с помощью стеклянного волоконно-оптического световода диаметром 3 мм, торец которого закреплялся на расстоянии 7 мм от поверхности образца. К световоду с противоположного торца подключался светодиод, интенсивность излучения которого регулировалась источником тока. Исследовались образцы как предварительно поляризованные разнополярными импульсами напряжения, так и не подвергавшиеся поляризации.

Образцы ЗГО демонстрировали зависимость направления фототока от направления предварительной поляризации при отсутствии фотоотклика в неполяризованном состоянии, т.е. их поведение соответствовало образцам, приготовленным по MOCVD – технологии. Образцы ЗГ5 и ЗГ15 характеризовались наличием фотоотклика без предварительной поляризации и демонстрировали асимметрию фототока короткого замыкания после переключения пленки разнополярными импульсами одинаковой амплитуды. Это объясняется наличием внутреннего встроенного поля, создаваемого зарядами на интерфейсах. Все вышеперечисленные образцы демонстрировали зависимость амплитуды фототока от величины предварительной поляризации, что определяет доминирующую роль сегнетоэлектрической поляризации в наблюдаемом фототоке короткого замыкания. Только образцы ЗГ30 де-

монстрировали очень слабый фототок короткого замыкания (рисунок 3).

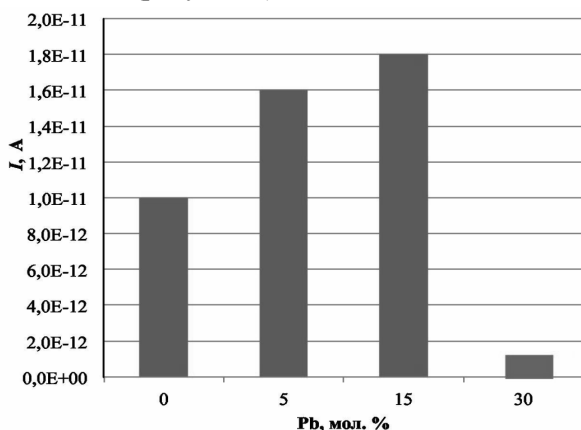


Рисунок 3 – Фототок короткого замыкания при интенсивности облучения 5 мВт/см² (длина волны 460 нм) после поляризации образцов импульсом напряжения + 5 В

Резкое уменьшение фототока у ЗГ30 может быть связано с уменьшением характерного размера кристаллитов в сегнетоэлектрической пленке с 300 нм до 100 нм. Учитывая толщину пленки ЦТС, можно сделать вывод, что в образцах вместо упорядоченной столбчатой структуры кристаллитов, занимающих всю толщину пленки, появляется хаотичная неупорядоченная структура.

Образцы, полученные по технологии золь-гель, при освещении светодиодами с длиной волны более 400 нм характеризуются стабильной во времени величиной фотоотклика и могут работать в режиме фотоэлемента (рисунок 4). Релаксационный характер фототока при использовании источников света с длиной волны менее 400 нм (рисунок 5).

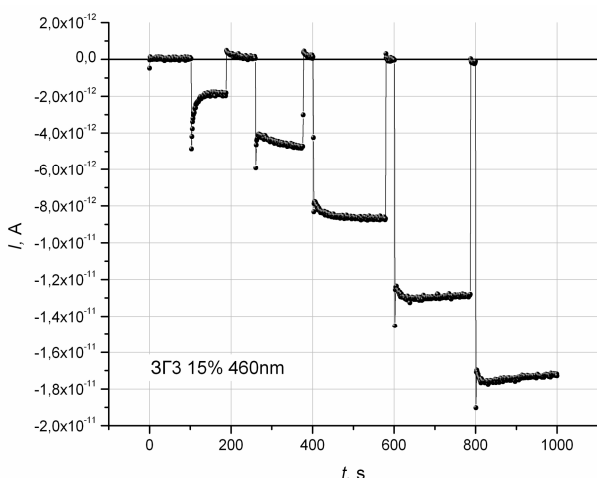


Рисунок 4 – Фототок короткого замыкания образца ЗГ15 с полупрозрачным платиновым электродом при воздействии света с длиной волны 460 нм

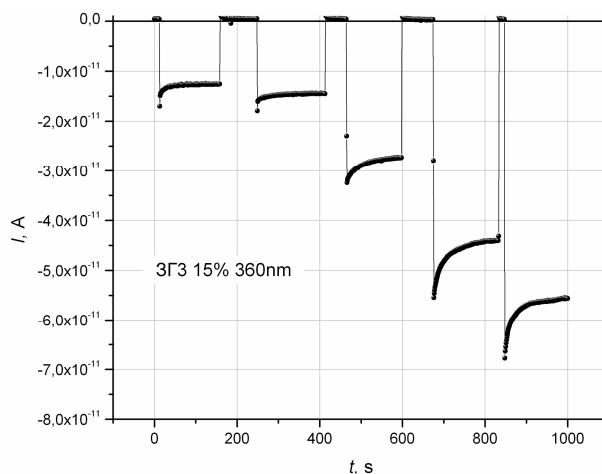


Рисунок 5 – Фототок короткого замыкания образца ЗГ15 с полупрозрачным платиновым электродом при воздействии света с длиной волны 360 нм

Таким образом, среди исследованных пленок ЦТС для разработки на их основе сегнетоэлектрических элементов памяти с оптическим считыванием информации наиболее перспективны пленки, полученные по золь-гель технологии, с 15 мол. % содержанием избытка свинца в исходном пленкообразующем растворе.

В последние годы интенсивно обсуждается возможность использования фотовольтаического эффекта в тонких сегнетоэлектрических пленках для создания солнечных элементов [8, 9]. Известно, что в полупроводниковых структурах разделение неравновесных носителей заряда происходит в области объемного заряда p-n перехода. В то же время наличие электрического поля в поляризованных тонких сегнетоэлектрических пленках позволяет существенно увеличить протяженность областей, в которых происходит разделение неравновесных носителей заряда.

Авторами получен патент на солнечный элемент [10], конструкция которого представлена на рисунке 6. При солнечном освещении со стороны прозрачной подложки 1 с прозрачным электродом на основе оксида металла 3 кванты света поглощаются в фотопреобразующем слое 2, представляющем собой гетерофазную сегнетоэлектрическую пленку ЦТС с избыточной фазой оксида свинца, причем часть падающего излучения отражается от непрозрачного электрода 4. Неравновесные фотогенерированные носители заряда выводятся из пленки и через контакты 3-6 и 4-7 попадают на нагрузку 5.

Заключение. Проведенные исследования фотоэлектрических свойств конденсаторных структур на основе тонких поликристаллических пленок $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3 - PbO$ позволили наметить пути возможного использования их в ка-

честве энергонезависимых элементов памяти с оптическим считыванием информации и фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.

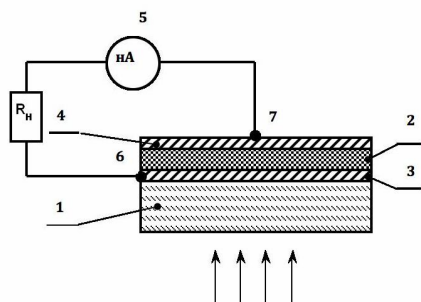


Рисунок 6 – Конструкция солнечного элемента с тонкими гетерофазными сегнетоэлектрическими пленками

Работа поддержана Программой стратегического развития СПбГЭТУ на 2012-2016 годы (проекты 2.1.2 и 2.1.3).

Библиографический список

1. Dawber M., Rabe K.M., Scott J.F. Physics of thin-film ferroelectric oxides // *Reviews of Modern Physics*. 2005. - Vol. 77, № 4. - P. 1083–1130.
2. Афанасьев В.П., Афанасьев П.В., Петров А.А., Федоров К.А. Фотоэлектрические свойства гетерофазных наноструктурированных пленок на основе цирконата-титаната свинца // Приложение к журналу «Вестник РГРТУ». № 4. Рязань, 2009. - С. 87-92.

3. Делимова Л.А., Юферев В.С., Грехов И.В., Петров А.А., Федоров К.А., Афанасьев В.П. Тонкопленочный конденсатор $M/Pb(ZrNi)O_3/M$ как поляризационно-чувствительный фотоэлемент // ФТТ. 2009. - Т.51. № 6. - С.1149-1153.

4. Воротилов К.А., Жигалина О.М., Сигов А.С., Хмеленин Д.Н. Структурные особенности пленок цирконата-титаната свинца, сформированных методом химического осаждения из растворов с различным содержанием свинца // *Нано- и микро-системная техника*. - 2008. - № 11. - С. 17–22.

5. Афанасьев П.В., Коровкина Н.М. Технология формирования платиновых электродов для субмикронных конденсаторных структур с сегнетоэлектрическими пленками ЦТС // *Вакуумная техника и технология*. 2006. – Т. 16, В. 3. – С. 215–219.

6. Афанасьев В.П., Петров А.А. Наноструктурированные гетерофазные тонкие пленки цирконатитаната свинца // ФТТ. 2009. - Т.51.- № 7. - С.1263-1267.

7. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. - М.: Мир, 1973. 416 с.

8. Yao K. Nanoscale ferroelectric thin films show promise for solar cells // *SPIE Newsroom*. 2010.

9. Yao K. et al. Large photo-induced voltage in a ferroelectric thin film with in-plane polarization // *Appl. Phys. Lett*. 2005. - V. 87, № 21. - P. 212906.

10. Патент РФ на полезную модель «Солнечный элемент» №РУ116689, опубликован 27.05.12 / П.В. Афанасьев, В.П. Афанасьев, А.И. Сидоров, К.А. Федоров.

УДК 621.315.592

М.В. Хенкин, А.В. Емельянов, А.Г. Казанский, П.К. Кашкаров, П.А. Фори **ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК** **ПОЛИМОРФНОГО КРЕМНИЯ,** **ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Исследовались структурные, фотоэлектрические и оптические свойства пленок полиморфного кремния, осажденных при различных температурах подложки. Пленки исследованной серии имели близкие фотоэлектрические параметры в предварительно отожженном состоянии, однако увеличение температуры подложки в процессе их получения приводило к формированию материала с большей стабильностью фотоэлектрических параметров при длительных световых воздействиях. Длительное освещение приводило к изменению характера температурных зависимостей фотопроводимости. Рассмотрены возможные фотоиндуцированные изменения плотности состояний в щели подвижности исследованных пленок, приводящие к полученным результатам.

Ключевые слова: полиморфный кремний, фотопроводимость, поглощение, эффект Стеблера-Вронского.

Введение Благодаря своим оптическим и фотоэлектрическим свойствам, малой стоимости и широким технологическим возможностям при

получении пленки аморфного (a-Si:H) и нанокристаллического (nc-Si:H) гидрированного кремния имеют широкий спектр применений для

создания тонкопленочных оптоэлектронных приборов, в первую очередь – солнечных элементов. Этим вызвано большое количество исследований, посвященных данным материалам за последние десятилетия.

Основным методом получения пленок a-Si:H и nc-Si:H является разложение смеси моносилана (SiH_4) и водорода (H_2) в плазме ВЧ тлеющего разряда. Структура и свойства осаждаемых пленок зависят от множества технологических параметров, таких как давление и состав газовой смеси, температура и материал подложки, мощность разряда и др. Одним из основных параметров, определяющих структуру формируемой пленки, является концентрация водорода в используемой газовой смеси ($R_H = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$). В частности, для пленок, полученных при температуре подложки $T_s = 220^\circ\text{C}$, увеличение R_H от 10 до 40 приводит к увеличению объемной доли нанокристаллической фазы в структуре пленок от 10 до 80 % [1].

В последнее время большое внимание уделяется пленкам аморфного гидрированного кремния, в структуре которых присутствует малая доля нанокристаллов. Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что такие пленки не уступают a-Si:H по своим оптическим и фотоэлектрическим характеристикам и в то же время обладают большей стабильностью параметров при длительном освещении [2].

В конце 1990-х Rosa Caballeros и др. продемонстрировали возможность получения нового материала, близкого по своим свойствам к a-Si:H, который назвали полиморфным кремнием (pm-Si:H) [3]. Для его получения необходимы специфические условия осаждения, при которых в газовой фазе реакционной камеры формируются нанокристаллы и кластеры кремния, влияющие на структуру и свойства растущей пленки.

Исследования, проведенные различными группами за последнее десятилетие, показали, что pm-Si:H отличаются меньшей концентрацией дефектов по сравнению с a-Si:H, большая стабильность параметров и улучшенные свойства, определяющие перенос носителей заряда [4]. Также была продемонстрирована возможность получения пленок pm-Si:H при высоких скоростях осаждения (вплоть до 20 Å/с) [5], что является важным фактором, определяющим стоимость создания приборов на основе данного материала.

В большинстве работ, посвященных pm-Si:H, исследовалось влияние условий получения на структуру материала. В то же время соотношение условий получения с физическими

свойствами формируемых пленок исследовалось в значительно меньшей степени. Целью данной работы является изучение оптических и фотоэлектрических свойств пленок полиморфного кремния и их связь со структурой пленок и влиянием температуры подложки при осаждении.

Исследуемые образцы и методика эксперимента. Пленки pm-Si:H толщиной ~0,2 мкм были получены методом плазмохимического разложения смеси газов водорода (H_2) и моносилана (SiH_4). Пленки осаждались на кварцевую подложку (Corning glass 1737), температура которой T_s для различных образцов варьировалась от 175 до 275 °C. Объемное отношение газов в реакционной камере составляло $R = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4] = 5$. Давление смеси газов в реакционной камере при осаждении поддерживалось около $p = 3300$ мТорр. Скорость осаждения пленок составляла 5,0-6,5 Å/с. При получении всех образцов использовалась мощность ВЧ разряда 30 мВт/см². Параметры исследованных пленок и условные обозначения, использованные в работе, представлены в таблице.

Таблица - Параметры осаждения и условные обозначения исследованных образцов

Образец	Давление, мТорр	Скорость осаждения, Å/с	Температура подложки, °C
T _s _175	3327	6,15	175
T _s _210	3380	6,42	210
T _s _240	3320	5,14	240
T _s _275	3377	5,67	275

Анализ структуры исследованных пленок проводился с помощью метода рамановской спектроскопии. Рамановские спектры были получены с использованием микрорамановского спектрометра LabRam HR800 «HoribaJobinYvon» при возбуждении образцов излучением лазера с длиной волны 488 нм в геометрии обратного рассеяния. Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений на поверхность пленок напылялись контакты из алюминия. Расстояние между контактами и длина контактов составляли 0,5 мм и 4 мм соответственно. Измерения проводимости и фотопроводимости проводились при напряжении на контактах 20 В, что соответствовало линейной области вольт-амперной зависимости. Спектральная зависимость коэффициента поглощения α_{CPM} в области края поглощения измерялась методом постоянного фототока (constant photocurrent method – CPM). Фотопроводимость измерялась при освещении образцов излучением с энергией кванта 1,8 эВ и интенсивностью $3 \cdot 10^{15}$ кв. см⁻²·с⁻¹. Все электрические, фотоэлектрические и спектральные

измерения проводились в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па после предварительного отжига пленок при температуре 170°C в течение 5 минут.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Рамановские спектры всех исследованных образцов имели близкую форму. В качестве примера на рисунке 1 представлен спектр, полученный для образца T_{S}_{175} . На этом же рисунке показаны характерные максимумы, наблюдаемые для пленок гидрированного кремния с двухфазной структурой, которые использованы для аппроксимации экспериментально полученного спектра.

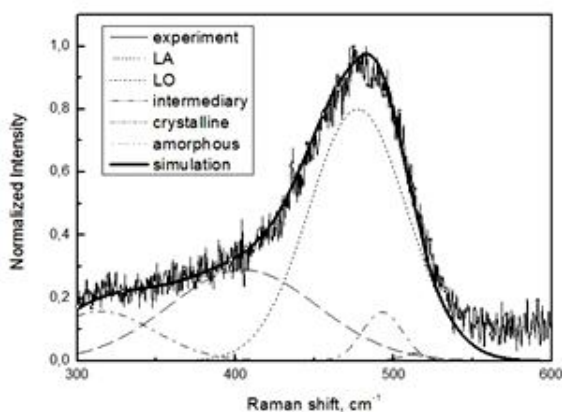


Рисунок 1 – Спектр рамановского рассеяния света, полученный для образца T_{S}_{175}

Максимумы вблизи частот $\omega_{\text{LA}} = 310\text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{LO}} = 410\text{ см}^{-1}$ связывают соответственно, с продольной акустической (LA) и продольной оптической (LO) фонными модами в аморфном гидрированном кремнии (a-Si:H) [6]. Максимум вблизи частоты $\omega_{\text{A}} = 480\text{ см}^{-1}$ соответствует поперечной оптической (TO) фонной моде в аморфной структуре кремния [7]; максимум вблизи частоты $\omega_{\text{C}} = 520\text{ см}^{-1}$ связан с поперечными оптическими (TO) фононами кристаллического кремния [8]. Расположенный между ними максимум вблизи частоты $\omega_{\text{I}} = 500\text{ см}^{-1}$ называется промежуточным. Интерпретация данной полосы до сих пор находится в стадии обсуждения. Так, например, в работе [9] промежуточный максимум связывается с наличием кремниевых кластеров, размерами менее 10 нм. В то же время в работе [10] возникновение данного пика приписывается промежуточной фазе, возникающей на границе раздела аморфного и кристаллического материала. Однако во всех работах отмечается, что появление промежуточного максимума в спектре рамановского рассеяния света кремниевых пленок, подобных исследуемым, обусловлено наличием в структуре материала нанокристаллической фазы.

Доля нанокристаллической фазы f_c в исследованных пленках оценивалась нами путем аппроксимации измеренных спектров суперпозицией пяти указанных выше мод и последующим вычислением отношения суммы интегральных интенсивностей мод, соответствующих кристаллической фазе \bar{I}_{C} и \bar{I}_{I} с максимумами вблизи 520 и 500 см^{-1} , к сумме интегральных интенсивностей всех наблюдаемых мод:

$$f_c = \frac{\bar{I}_{\text{C}} + \bar{I}_{\text{I}}}{\sigma_0 \bar{I}_{\text{A}} + \bar{I}_{\text{C}} + \bar{I}_{\text{I}}}, \quad (1)$$

где $\bar{I}_{\text{A}}, \bar{I}_{\text{I}}, \bar{I}_{\text{C}}$ – интегральные интенсивности максимумов, соответствующих аморфной, промежуточной и кристаллической фазам соответственно; а $\sigma_0 = 0.1 + \exp(-d_{\text{nc-Si}} / 25)$ – эмпирический параметр, характеризующий соотношение интегральных сечений комбинационного рассеяния в кристаллической и аморфной фазах кремния [8], где $d_{\text{nc-Si}}$ – средний диаметр нанокристаллов кремния. В работе использовался средний размер нанокристаллов $d_{\text{nc-Si}} = 4$ нм. Анализ измеренных спектров показал, что доля нанокристаллической фазы примерно одинакова во всех исследованных пленках и составляет 8-10 %, монотонно возрастающая по мере увеличения температуры подложки, использованной при осаждении образца. На рисунке 2 представлены температурные зависимости темновой (σ_{d}) и фотопроводимости ($\Delta\sigma_{\text{ph}}$) исследованных образцов.

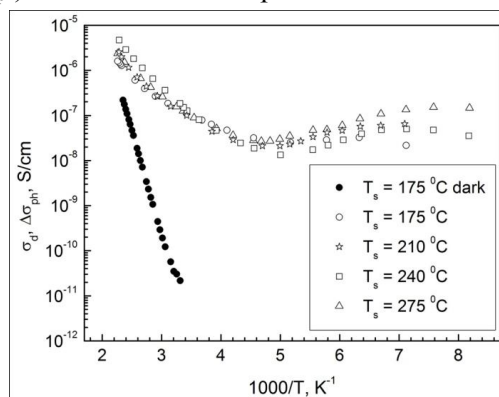


Рисунок 2 – Температурные зависимости темновой проводимости (заполненные символы) и фотопроводимости (пустые символы) исследованных образцов pm-Si:H

Все температурные зависимости σ_{d} имели активационный характер с энергиями активации $0,9-1,1$ эВ, что свидетельствует о положении уровня Ферми вблизи середины щели подвижности (на рисунке 2 в качестве примера представлена зависимость только для образца T_{S}_{175}).

Температурные зависимости фотопроводимости для всех пленок p-n-Si:H после предварительного отжига близки по форме и значениям во всем исследованном диапазоне температур (см. рисунок 2). Как следует из рисунка, можно выделить два температурных интервала с характерным поведением $\Delta\sigma_{\text{ph}}$: область экспоненциального роста $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ ($T > 250 \text{ K}$) и область температурного гашения фото-проводимости (ТГФ) при низких температурах ($T < 250 \text{ K}$). Эффект температурного гашения $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ с ростом температуры связан с выбросом неосновных носителей заряда (дырок) в валентную зону с состояний ловушек в хвосте валентной зоны и увеличением их вклада в процессы рекомбинации [11]. В области высоких температур фотопроводимость преимущественно определяется рекомбинацией на состояниях оборванных связей.

Для изучения фотоиндуцированного изменения электрических и фотоэлектрических параметров пленки p-n-Si:H освещались при комнатной температуре через тепловой фильтр белым светом лампы накаливания с интенсивностью 40 мВт/см^2 в течение двух часов. Известно, что в a-Si:H под действием длительного освещения образуются оборванные связи (эффект Стеблера-Вронского), которые участвуют в рекомбинационных процессах, что приводит к уменьшению времени жизни носителей заряда и, как следствие, к уменьшению фотопроводимости. Отжиг пленок в вакууме при температуре $170 \text{ }^\circ\text{C}$ восстанавливает исходные параметры материала.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha_{\text{CPM}}(h\nu)$ исследованных пленок p-n-Si:H , измеренные методом СРМ, имели форму, характерную для a-Si:H : «плечо» поглощения при энергиях кванта падающего света $h\nu < 1,4 \text{ эВ}$, связанное с переходами электронов в зону проводимости с состояний дефектов, и экспоненциальный рост при $1,4 < h\nu < 1,6 \text{ эВ}$, обусловленный переходами в зону проводимости с хвоста валентной зоны [12]. На рисунке 3 в качестве примера представлены спектры $\alpha_{\text{CPM}}(h\nu)$ в относительных единицах для образцов T_{s}_{210} и T_{s}_{275} до и после их длительного освещения. Как видно из рисунка, поглощение в «дефектной» области ($h\nu < 1,4 \text{ эВ}$) возрастает после освещения пленок, что свидетельствует об увеличении концентрации оборванных связей в структуре пленок. Причем этот эффект проявляется сильнее в пленке, полученной при меньшей температуре подложки, использованной при осаждении пленки.

На рисунке 4 представлены температурные зависимости фотопроводимости исследованных пленок после их длительного освещения. Как было отмечено выше, в отожженном состоянии температурные зависимости фотопроводимости исследованных образцов близки друг другу. Поэтому на рисунке 4 для сравнения представлена температурная зависимость фотопроводимости в отожженном состоянии только для пленки T_{s}_{275} . Наблюдаемое увеличение эффекта фотоиндуцированного уменьшения величины $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ в области комнатной температуры для пленок, полученных при меньших T_{s} , хорошо согласуется с изложенными выше результатами фотоиндуцированных изменений спектральных зависимостей коэффициента поглощения.

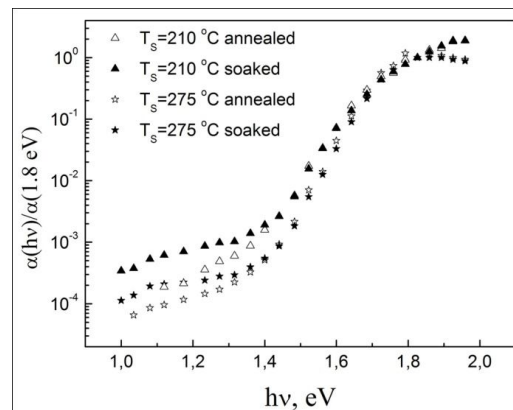


Рисунок 3 – Спектральные зависимости коэффициента поглощения, нормированные на значение при 1,8 эВ, для пленок T_{s}_{210} и T_{s}_{275} до и после их длительного освещения

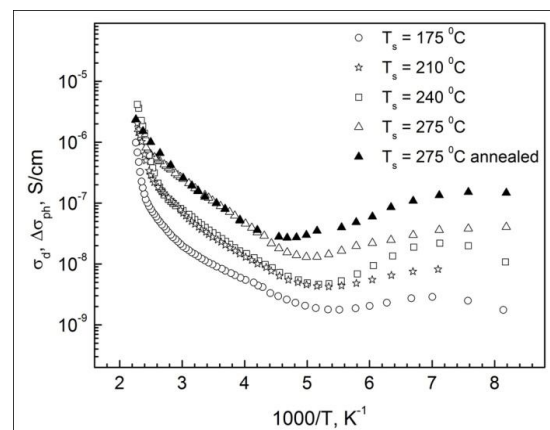


Рисунок 4 – Температурные зависимости фотопроводимости исследованных пленок p-n-Si:H до (заполненные символы) и после длительного их освещения (пустые символы)

Известно, что механизмы, приводящие к эффекту Стеблера-Вронского, в значительной степени определяются движением атомов водорода, присутствующих в структуре пленок гидрированного кремния [13]. Поэтому полученное

нами ослабление эффекта Стеблера-Вронского в пленках $\mu\text{-Si:H}$, полученных при больших T_S , может быть связано с меньшей концентрацией водорода N_H , присутствующего в них, т.к., согласно литературным данным, увеличение T_S приводит к уменьшению N_H в пленках $\alpha\text{-Si:H}$.

Как видно из рисунка 4, для образца $\mu\text{-Si:H}$, полученного при наибольшей T_S , величина $\Delta\sigma_{ph}$ практически не изменяется после длительного освещения в области высоких температур и несколько уменьшается в области ТГФ. Результат, полученный в области комнатной температуры, указывает на то, что концентрация дефектов типа оборванных связей в структуре данной пленки практически не изменяется после длительного освещения. В то же время напомним, что в области низких температур скорость рекомбинации неравновесных носителей заряда в значительной степени определяется наличием состояний в хвосте валентной зоны. В работе [14] наблюдалось фотоиндуцированное уменьшение плотности этих состояний в пленках гидрированного кремния. Возможное фотоиндуцированное уменьшение этих состояний в исследованных нами пленках может привести к наблюдаемому уменьшению фотопроводимости пленки T_S_{275} в области низких температур.

Таким образом, в исследованных образцах $\mu\text{-Si:H}$, по-видимому, происходит два типа вызванных освещением изменений распределения плотности состояний в щели подвижности: увеличение плотности состояний, соответствующих дефектам в середине щели подвижности, и уменьшение плотности состояний в хвосте валентной зоны. Причем первое из указанных изменений уменьшается для пленок, полученных при высоких температурах подложки.

Заключение. Были исследованы пленки полиморфного кремния, полученные при различных температурах подложки. Стабильность параметров пленок при длительном освещении возрастала по мере увеличения температуры подложки, использованной при осаждении образца. Полученные результаты могут быть связаны с меньшей концентрацией водорода в структуре пленок, полученных при больших T_S .

Наблюдаемые изменения характера температурных зависимостей фотопроводимости в результате длительного освещения исследованных пленок $\mu\text{-Si:H}$ могут быть связаны с увеличением концентрации оборванных связей и уменьшением плотности состояний в хвосте валентной зоны под действием освещения.

Авторы выражают благодарность профессору Р. Roca Cabarrocas за предоставление пленок полиморфного кремния, исследованных в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта № 16.513.11.3084 и финансовой поддержке грантом РФФИ № 12-02-00751-а.

Библиографический список

1. Kazanskii A.G., Kong G., Zeng X., Hao H., Liu F. // *Non-Cryst. Solids*, 354, 2282 (2008).
2. Yang J., Banerjee A., Guha S. // *Appl. Phys. Lett.*, v.70. P. 2975-2978 (1997).
3. St'ahel P., Hamma M., Sladek P., Roca P. Cabarrocas I. // *J. Non-Cryst. Solids*, v.227-230. P. 276-280 (1998).
4. Meaudre M., Meaudre R., Butte M., Vignoli S., Longeaud C., Kleider J.P., P. Roca Cabarrocas // *J. Appl. Phys.*, v. 86, 2, P. 946-950 (1999).
5. Soro M.Y., Gueunier-Farret M.E., Kleider J.P. // *J. Appl. Phys.*, v. 109, 023713 (2011).
6. Liao N.M., Li W., Jiang Y.D., Kuang Y.J., Qi K.C., Wu Z.M., Li S.B. // *Appl. Phys. A*, 91, 349 (2008).
7. Maley N., Beeman D., Lannin J.S. // *Phys. Rev. B*, 38, 10611 (1988).
8. Richter H., Wang Z.P., Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon // *Solid State Commun. V. 39(5)*, 625 (1981).
9. Kaneko T., Wagashi M., Onisawa K., Minemura T., // *Appl. Phys. Lett.*, 64, 1865 (1994)
10. Gogoi P., Dixit P.N., Agarwal P., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 1253 (2007)
11. Поуз А. Основы теории фотопроводимости. М.: Мир, 1966. С. 192.
12. Han D., Yue G., Lorentzen J.D., Lin J., Habuchi H., Wang Qi. // *J. Appl. Phys.*, 87, 1882 (2000).
13. Spear W.E., Loveland R.J., Sharbaty A. Al, // *J. Non-Cryst. Solids*, 15, P. 410 (1974).
14. Sakata I., Kamei T., Yamanaka M. // *Phys. Rev. B* 76, 075206 (2007).

УДК 621.383.51

**Е.И. Теруков, А.С. Абрамов, В.П. Афанасьев, М.М. Бадрелдин-Миргхани,
Е.В. Мальчукова, А.В. Семенов**

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ РАЗНОГО СОСТАВА

Методами оптической спектроскопии исследованы тонкие пленки аморфного гидрогенизированного кремния разной толщины (20, 50, 100, 200 нм) и состава ($i\text{-Si:H}$, $i\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ и $p\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$), нанесенные на стеклянные подложки. Показано, что конфигурация водородных связей в исследованных слоях $a\text{-Si:H}$ и $p\text{-a-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ практически не зависит от толщины, в то время как свойства буферных пленок $i\text{-a-Si:C:H}$ зависят от толщины исследуемых слоев. Определены значения оптической ширины запрещенной зоны пленок разного состава.

Ключевые слова: тонкие пленки аморфного гидрогенизированного кремния разного состава, фотоэлектрические преобразователи энергии, спектральные характеристики.

Введение. Пленки аморфного гидрогенизированного кремния широко используются в качестве базового материала для создания тонкопленочных солнечных модулей. Изменение состава пленок, в первую очередь за счет введения углерода, позволяет существенно изменять не только ширину запрещенной зоны, но степень дефектности и барьерные свойства пленок [1-3]. На рисунке 1 представлено схематическое изображение структуры однокаскадного солнечного элемента с указанием типичных значений толщины различных слоев.

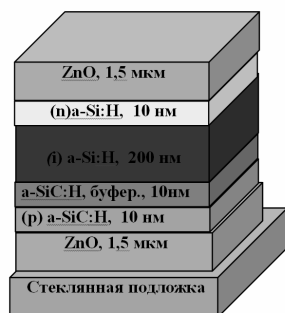


Рисунок 1 - Схематическое изображение структуры однокаскадного солнечного элемента

Буферный слой между лицевым р-слоем и собственным (i) слоем аморфного перехода является важным элементом конструкции фотоэлектрических преобразователей (ФЭП), изготовленных как по аморфной, так и по микроморфной технологии [3]. Наличие этого слоя обеспечивает формирование гетероперехода между р- и i-слоями и снижение рекомбинации на фронтальном интерфейсе вследствие

обратной диффузии носителей заряда. Кроме того, буферный слой препятствует диффузии бора в объем собственного слоя, приводящего к повышению его дефектности. Материалом для буферного слоя обычно служит аморфный нестехиометрический карбид кремния ($a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$), присутствие углерода в котором позволяет существенно увеличить ширину запрещенной зоны по сравнению с аморфным кремнием.

Известно, что свойства тонких пленок на основе аморфного кремния зависят от их толщины. Поскольку типична субмикронная толщина буферного и других слоев (10-20 нм), составляющих солнечный элемент, возникает потребность контролировать свойства таких пленок оптическими методами.

Целью работы является исследование пленок аморфного гидрогенизированного кремния разной толщины (20, 50, 100, 200 нм) и состава ($i\text{-Si:H}$, $i\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ и $p\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$) на стеклянных подложках методами оптической спектроскопии.

Технология получения. Образцы собственных, легированных и буферных пленок аморфного гидрогенизированного кремния изготавливались путем осаждения кремния плазмохимическим методом (CVD) в газовых смесях моносилана на технологическом оборудовании KAI-1-1200 фирмы Oerlikon. Данная установка позволяет осаждать пленки как аморфного, так и микрокристаллического кремния на подложку большой площади (1,43 м²). Температура осаждения для всех пленок была одинаковой и равнялась – 200 °С. Легирование пленок осу-

ществлялось за счет варьирования состава газовой смеси.

В задачу исследований входила разработка методики оптической спектроскопии пленок аморфного кремния, осажденных на стеклянные подложки, применяемые для изготовления тонкопленочных солнечных модулей.

ИК-спектроскопия. Исследование спектров ИК поглощения пленок аморфного кремния, осажденных на промышленные стеклянные подложки, позволяет применять метод ИК спектроскопии для картографирования образцов промышленных размеров, что дает дополнительную информацию о возможных отклонениях параметров пленок по площади образца и возможность анализировать связанные с этими изменениями стабильности ФЭП.

Измерение спектров поглощения в ИК области позволяет контролировать количество и тип кремний-водородных связей, информация о которых необходима для определения фактора качества R пленок $a\text{-Si:H}$, коррелирующего со степенью их фотоиндуцированной деградации. Для измерения спектров пропускания в ИК области необходимо использовать образцы, осажденные на подложки, прозрачные для этого спектрального диапазона. В качестве таких подложек обычно используют кристаллический кремний, полученный методом зонной плавки. Однако использование таких подложек имеет следующие недостатки:

1) структура пленки может меняться в зависимости от типа подложки, соответственно пленки, осажденные на $c\text{-Si}$, могут иметь структуру, отличную от выращенных на стекле;

2) стоимость таких подложек высока, а их малая площадь затрудняет контроль равномерности свойств пленок по площади подложек, применяемых для промышленного производства модулей.

Использование промышленных стеклянных подложек для исследования ИК-спектров пропускания затруднено вследствие большого коэффициента оптического поглощения стекла в ближнем ИК-диапазоне. В связи с этим измерения необходимо проводить в режиме отражения, при котором интенсивность полезного сигнала на интерфейсе воздух-кремний крайне мала. Для увеличения значения полезного сигнала необходимо провести согласование оптических коэффициентов преломления системы таким образом, чтобы минимизировать отражение на интерфейсе воздух-кремний. Тогда свет будет проходить через слой, поглощаться в ней, а на границе кремний-стекло, с учетом значений коэффициентов преломления аморфного крем-

ния ($\sim 3,5$) и стекла ($\sim 1,5$), будет наблюдаться полное внутреннее отражение, при соблюдении определенных геометрических условий падения луча света на слой кремния.

Для реализации такой оптической схемы необходимо поместить на поверхность слоя кремния материал с относительно высоким коэффициентом преломления, например кристалл ZnSe ($n \sim 2,4$), как показано на рисунке 2. В этом случае происходит согласование коэффициентов преломления таким образом, что при угле падения света на кристалл ZnSe , равном 45° , угол преломления на границе ZnSe -слой кремния оказывается равным 26° (рисунок 2). Это больше критического угла, согласно расчетам равного $\sim 25^\circ$, при котором реализуется полное внутреннее отражение (ПВО). Известно, что при легировании аморфного кремния углеродом его коэффициент преломления уменьшается, а при легировании бором почти не изменяется. Уменьшение коэффициента преломления приводит к увеличению угла преломления луча, а также к увеличению критического угла, но, как показал расчет, при коэффициенте преломления кремния меньше чем 3,5 в системе, представленной на рисунке 2, на границе кремний – стекло выполняется условие ПВО. Это значит, что данный метод исследования подходит и для легированных углеродом и/или бором пленок аморфного кремния, коэффициент преломления которых лежит в диапазоне от 2,5 до 3,5.

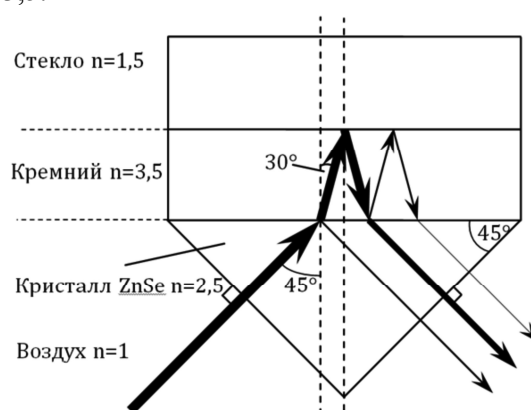


Рисунок 2 - Схема реализации метода модифицированного ПВО

В данной работе для исследования спектров ИК поглощения (рисунок 3) пленок на основе кремния мы применили метод ПВО. Несмотря на то, что этот метод не обеспечивает получения абсолютных величин поглощения, применение ПВО позволяет измерять спектры на различных подложках, включая стеклянные.

Измерения ИК-спектров проводились на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 8700 с прог-

рамным обеспечением OMNIC для управления спектрометром, регистрации спектров и их обработки. Измерения на отражение проводились с помощью приставки VeeMaxII со сменным кристаллом из селенида цинка (ZnSe).

Нами были исследованы пленки i - a -Si:H, p - $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$:H и буферные слои i - $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$:H разной толщины, полученные методом плазмо-химического осаждения из газовой фазы при температуре 200 °С. В работе анализировались полосы поглощения, связанные с модами растяжения Si-H связей, расположенные около 2000 cm^{-1} (рисунок 3).

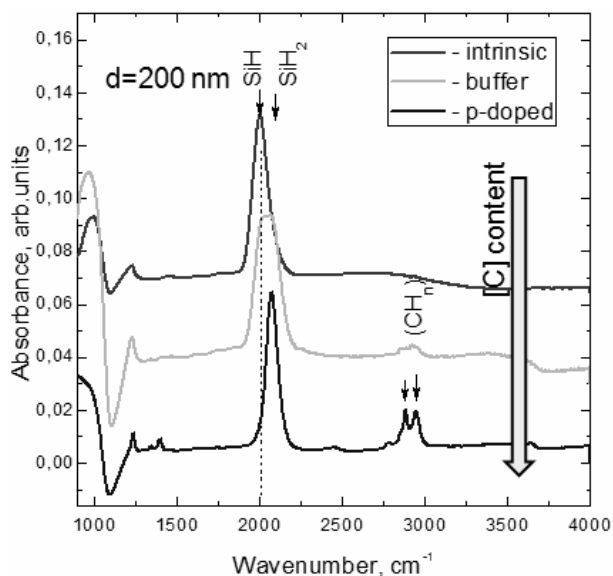


Рисунок 3 - ИК спектры тонких пленок a -Si (собственный – a -Si:H, buffer – a - $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$:H, p -doped – легированный $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$:H)

Результаты измерений ИК поглощения показали, что спектры i - a -Si:H, p - $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$:H не зависели от толщины. Для буферных слоев наблюдались два явных пика в поглощении, расположенные около 2000 и 2100 cm^{-1} . При этом наблюдалась сильная зависимость формы полосы поглощения от толщины пленки – с ростом толщины уменьшался вклад в поглощение полосы, расположенной около 2100 cm^{-1} .

Для сравнения результатов, полученных с помощью двух методик измерения спектров ИК поглощения-пропускания и модифицированного ПВО, были сняты спектры образцов, осажденных в одном и том же процессе на подложки из стекла и кристаллического кремния. Положение пика, соответствующего модам растяжения Si-H связей, и его форма для пленок, осажденных на c -Si и стекло, не зависели от материала подложки и метода измерения. При этом отношение сигнал-шум для образца на стекле выше, что может быть связано с большим оптическим

путем ИК излучения, обусловленным наклонным падением света и двойным проходом слоя.

На рисунке 4 показаны спектры поглощения пленок i - a -Si:C:H, используемых в качестве буферных слоев. Видно, что с увеличением толщины от 20 до 200 нм наблюдалось смещение максимума полосы поглощения от 2090 cm^{-1} к 2000 cm^{-1} , при этом величина микроструктурного фактора R уменьшалась от 0,68 до 0,58. Такие изменения в полосе поглощения, связанной с модами растяжения Si-H, говорят о том, что с ростом толщины пленок преобладающая конфигурация Si-H связей меняется с дигидридной на моногидридную. Такие изменения характерны для перехода от микрокристаллической структуры пленок, в которой расположение атомов H на границах зерен способствует образованию дигидридных групп, к аморфной структуре с преобладанием изолированных Si-H связей. Это предположение подтверждается данными, полученными с помощью исследования спектров ВКР.

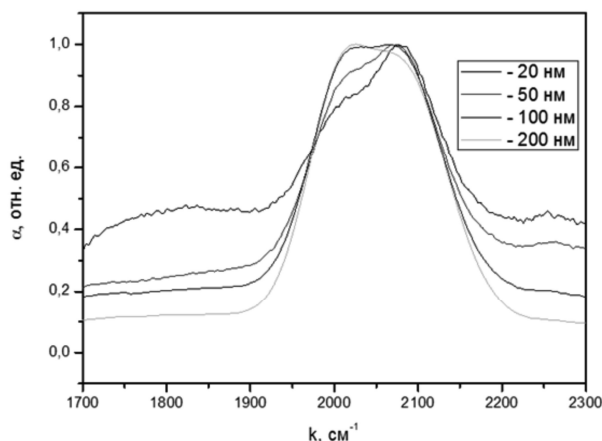


Рисунок 4 - Спектры ИК поглощения пленок i - a - $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$:H

Таким образом, модифицированный метод ПВО позволяет измерять спектры ИК поглощения пленок на основе кремния толщиной от 20 нм, нанесенных на стеклянные подложки.

Определение оптической ширины запрещенной зоны по спектрам пропускания и поглощения образцов. Объектами исследования служили тонкие слои аморфного гидрогенизированного кремния a -Si:H разного состава толщиной 20, 50, 100 и 200 нм, сформированные на стеклянных подложках.

В ходе исследований были измерены спектры отражения $R_r(\lambda)$ и пропускания $T_t(\lambda)$ исследуемых образцов. Использовался двухлучевой спектрофотометр Cary 5000 (Agilent Tech.), оборудованный интегрирующей сферой, что позволило исключить погрешности, связан-

ные с возможным светорассеянием в образце, как при измерении спектров пропускания, так и при измерении спектров отражения (рисунок 5).

Измерения проводились в интервале длин волн 300...2000 нм; спектральное разрешение составляло 1 нм. В качестве эталона при измерении спектров пропускания использовались чистые стеклянные подложки, что позволило учесть поглощение света в стекле в УФ области при измерении спектров отражения – эталонный ламбертовский отражатель на основе сульфата бария.

В таблице приведены результаты определения оптической ширины, запрещенной для всех исследованных пленок.

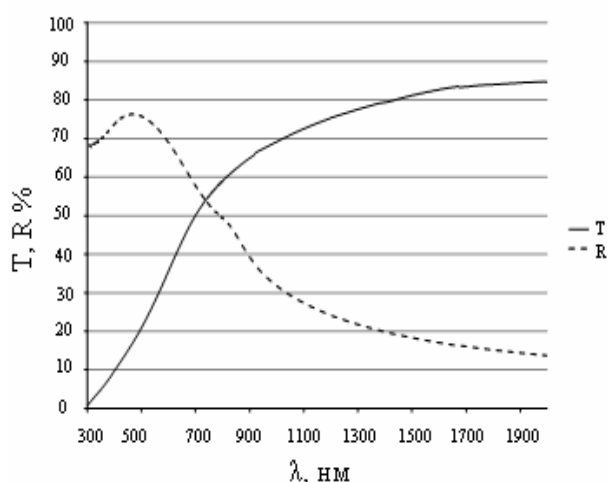


Рисунок 5 - Спектры пропускания и отражения пленки (i) a-Si:H толщиной 20 нм на стеклянной подложке

Таблица

Тип образца	Толщина пленки, нм	E_g , эВ
i-слой (i-Si:H)	20	1,70
	50	1,72
	100	1,74
	200	1,76
p-слой (p-Si _{1-x} C _x :H)	20	2,00
	50	2,14
	100	2,12
	200	2,15
Буферный слой (i-Si _{1-x} C _x :H)	20	2,05
	50	2,05
	100	2,06
	200	2,02

Из данных таблицы следует, что нелегированные пленки аморфного кремния характеризуются $E_g = 1,70...1,76$ эВ, причем оптическая ширина запрещенной зоны несколько возрастает с увеличением толщины пленки. Увеличение оптической ширины запрещенной зоны в пленках аморфного гидрогенизированного кремния может быть обусловлено уменьшением концентрации водорода в пленках меньшей толщины за счет его эффузии в процессе осаждения.

Закключение. Основные результаты проведенных исследований сводятся к следующему.

Модифицированный метод ПВО позволяет измерять спектры ИК поглощения пленок на основе кремния толщиной от 20 нм, нанесенных на стеклянные подложки.

Конфигурация водородных связей в исследованных слоях a-Si:H и p- a-Si_xC_{1-x}:H не зависит от толщины.

Исходя из величины микроструктурного фактора $R=0,17$, можно предсказать повышенную деградацию слоев a-Si:H под действием света.

Свойства буферных пленок i-a-Si:C:H зависят от толщины исследуемого слоя.

Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны в слоях аморфного гидрогенизированного кремния с собственным типом проводимости наблюдается в слоях меньшей толщины вследствие уменьшения концентрации водорода за счет его эффузии в процессе осаждения.

Увеличение оптической ширины запрещенной зоны в буферных слоях и слоях p-типа разной толщины достигается путем увеличения концентрации углерода в слоях аморфного гидрогенизированного кремния.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта №16.526.12.6017 и поддержана Программой стратегического развития СПбГЭТУ на 2012-2016 годы (проект 2.1.3).

Библиографический список

1. Афанасьев В.П., Теруков Е.И., Шерченков А. А. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния. – СПб, 2011.–168 с.
2. Де Роза А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: учеб. пособие: пер. с англ. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект»; М.: Изд. дом МЭИ, 2010. 704 с.
3. Arvind Shah Thin-film silicon solar cells// EPFL Press, 2010. 430 p.

УДК 621.38

А.И. Попов, М.Ю. Пресняков, М.Л. Шупегин

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТОК НА СТРУКТУРУ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Исследовано влияния термообработок в вакууме и в атмосфере кислорода на состав и распределение нанофазы в пленках танталсодержащих наноконпозитов с кремний-углеродной матрицей. Показано, что влияние термообработки определяется взаимодействием кислорода как с элементами, образующими аморфную матрицу, так и с нанокристаллами карбида тантала. Предложена качественная модель процессов, происходящих при этих взаимодействиях.

Ключевые слова: пленки наноконпозитов, кремний-углеродная матрица, структура, нанокристаллы, химический состав.

Введение. Кремний-углеродные аморфные пленки (КУП) и аморфные пленки металлосодержащих наноконпозитов с кремний-углеродной матрицей на их основе (МНК) – класс современных пленочных материалов с необычайно широким набором функциональных свойств и возможных применений [1]. Уникальные свойства аморфной матрицы, возможность выбирать состав и концентрацию нанофазы позволяют управляемо изменять, например, электропроводность МНК на 18 порядков величины, твердость – от 10 до 40 ГПа, коэффициент трения – от 0,2 до 0,01. Широкий диапазон физических и химических свойств и возможность заданным образом варьировать их значения обеспечивает разнообразные области применения рассматриваемых пленок: элементы микроэлектромеханических систем (МЭМС), датчики температуры, деформации и угловых и линейных перемещений, нагреватели, устойчивые к агрессивным средам, миниатюрные инфракрасные излучатели, мощные термостабильные безиндукционные резисторы, защитные покрытия, адгезионные слои, покрытия для имплантов и др.

Одной из главных особенностей этих материалов является сильная и разнообразная зависимость их свойств от параметров используемой технологии осаждения и последующих обработок. В работе представлены результаты исследования влияния термообработок в вакууме и в атмосфере кислорода на состав и распределение нанофазы в пленках танталсодержащих наноконпозитов с кремний-углеродной матрицей.

Целью данной работы является исследование влияния термообработок в вакууме и в

атмосфере кислорода на состав и распределение нанофазы в пленках танталсодержащих наноконпозитов с кремний-углеродной матрицей.

Изготовление пленок. Кремний-углеродные пленки получали методом плазмохимического разложения кремнийсодержащего органического вещества полифинилметилсилоксана (ПФМС) – $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Для получения танталсодержащих наноконпозитов на основе кремний-углеродной пленки совместно с плазмохимическим разложением ПФМС проводилось магнетронное распыление тантала. В вакуумной камере технологической установки для осаждения КУП и МНК имеются два источника осаждения веществ – плазмотрон для осаждения кремний-углеродной матрицы и магнетрон для распыления металла, под которыми расположен вращающийся подложкодержатель. Кроме того, предусмотрена возможность подачи на подложкодержатель потенциала смещения, определяющего энергию падающих на подложку ионов. Возможность как отдельной, так и одновременной работы двух источников позволяет получать пленки с любым соотношением компонентов: диэлектрические кремний – углеродные пленки, металлосодержащие наноконпозиты с заданной концентрацией металла и металлические пленки. При неподвижном подложкодержателе установка дает возможность получать в одном технологическом процессе наноконпозиты с разной концентрацией металла вдоль его горизонтальной оси: с максимальной концентрацией под магнетроном и минимальной – под плазмотроном. Регулировка технологических параметров также допускает создание неравномерного распределения металла по

толщине пленки (наноструктурирование проводящей фазы).

Структура пленок. Результаты дифракционных исследований (размытые диффузные гало на электронограммах рисунок 1, а) и электронная микроскопия высокого разрешения (Фурье-образ области, приведенной на микрофотографии, представляет собой аморфное гало) (рисунок 1, б) показывают, что получаемые кремний-углеродные пленки являются аморфными. Сравнение спектров инфракрасного поглощения исходного полифинилметилсилоксана и получаемых пленок [2] свидетельствует, что в пленках сохраняется значительная концентрация химических связей Si-CH, присутствует некоторое количество финильных колец или их фрагментов, присутствуют связи Si-O и, кроме того, в пленках появляются новые пики поглощения, соответствующие связям Si-H и Si-OH. На основе этих данных атомную структуру кремний-углеродных пленок можно представить как связанные между собой неупорядоченные структурные сетки углерод – водород и кремний – кислород-водород, в которых присутствуют фрагменты молекул исходного вещества (рисунок 2) [3].

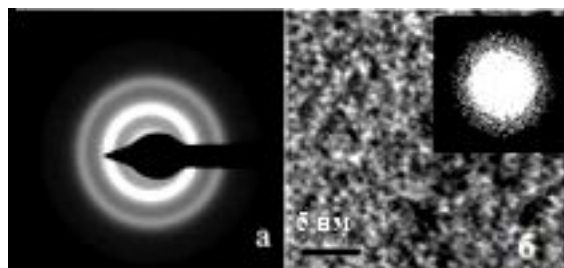


Рисунок 1 – Электронограмма (а), микрофотография и Фурье-образ (б) кремний-углеродной пленки

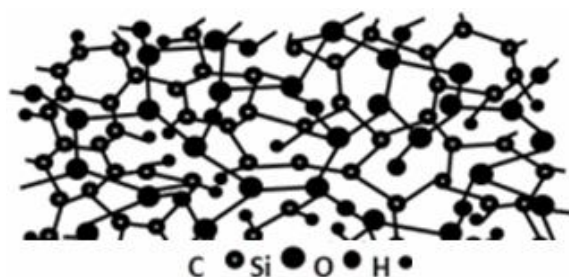


Рисунок 2 – Схематическое изображение атомной структуры кремний-углеродной пленки

Подготовка образцов. Влияние термообработок в вакууме и в атмосфере кислорода на состав и распределение нанофазы исследовалось на пленках толщиной около 400 нм со средним содержанием тантала 70 массовых %, нанесенных на монокристаллическую кремниевую подложку. Термообработка пленок в вакууме и в

атмосфере кислорода проводилась при температуре 395 °С в течение 400 мин. Затем на поверхность наносился защитный слой платины и из образцов методом фокусированного ионного пучка на сканирующем электронном микроскопе FEI Helios NanoLab 600 вырезались поперечные (по толщине пленки) мембраны размерами 11x7 мкм при толщине 10 – 20 нм [4]. Данная технология обеспечивает атомарно чистую поверхность, что позволяет проводить исследование данных мембран, используя просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения. Исследование мембран, изготовленных из пленок, не прошедших термообработку, и пленок, прошедших термообработку при указанных выше режимах, проводилось посредством аналитического комплекса на базе просвечивающего электронного микроскопа Titan 80-300 TEM/STEM (FEI, USA) с приставкой для энергодисперсионного анализа химического состава.

Экспериментальные результаты. Микрофотография поперечного среза пленки тантал-содержащего нанокompозита, не прошедшей термообработку, представлена на рисунке 3, а.

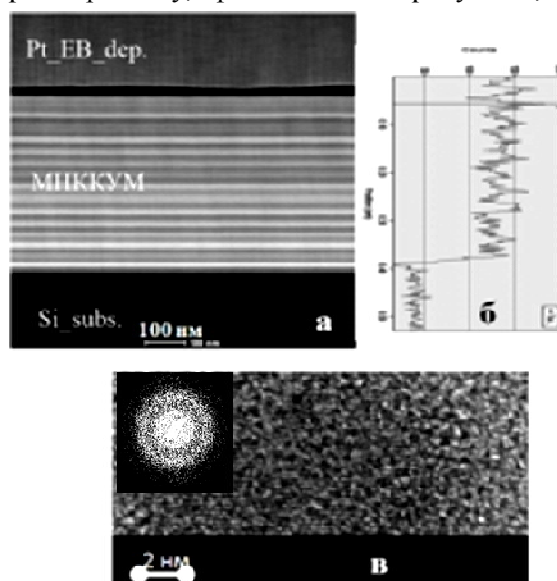


Рисунок 3 – Поперечное сечение (а), распределение тантала (б) по толщине МНК, изображение нанокристалла в аморфной матрице и Фурье-образ области нанокристалла (в)

При изготовлении пленок режимы магнетронного распыления металла подбирались таким образом, чтобы обеспечить неравномерное распределение тантала по толщине пленки: на микрофотографии светлые полосы соответствуют повышенной концентрации тантала (75-80 массовых %). В темных полосах концентрация тантала составляет 55-60 массовых %. Распределение тантала по толщине пленки в относительных единицах, определенное методом

энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, показано на рисунке 3, б.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (рисунок 3, в) показывает, что введение тантала приводит к образованию нанокристаллов размерами от 2 до 6 нм по всей глубине пленки. Поскольку определенный из Фурье-образа области нанокристалла на изображении высокого разрешения (рисунок 3, в) параметр кристаллической решетки $d = 1,58 \text{ \AA}$ соответствует кубической решетке TaC, то следует заключить, что в процессе напыления в пленке образуются нанокристаллы карбида тантала.

Термообработка образцов в вакууме при указанных выше режимах практически не влияет на структуру пленки и распределение химических элементов по её толщине. После обработки пленки результаты исследований оказались идентичными результатам, полученным на той же пленке до термообработки и приведенным на рисунке 3.

Совершенно другая картина наблюдается при обработке образцов в кислороде. У свободной поверхности пленки формируется область, имеющая на микрофотографиях более темный цвет (рисунок 4). То есть область обедненная танталом (содержание тантала до 60 массовых %). Скорость роста этой области составляет 6-10 нм в час.

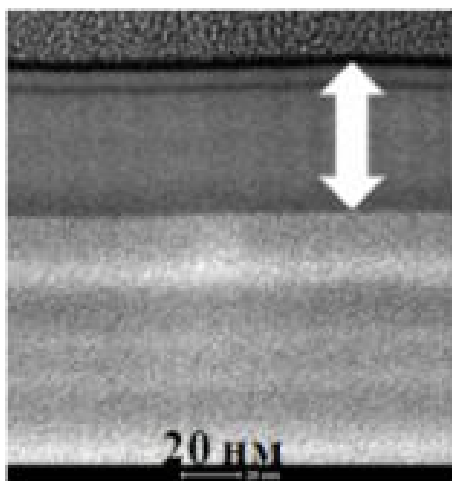


Рисунок 4 – Поперечное сечение МНК после термообработки в кислороде

Интересно отметить, что, несмотря на наличие тантала в этой области, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения не показывает присутствия в ней нанокристаллической фазы.

Результаты исследования химического состава и его изменения по толщине приповерхностной области после термообработок в

вакууме и в атмосфере кислорода приведены на рисунке 5.

Как видно из рисунка 5, а, в результате термообработки в кислороде концентрация последнего в приповерхностной области существенно (примерно в два раза) повышается. В противоположность кислороду концентрация углерода (рисунок 5, б) в приповерхностной области снижается так-же примерно в два раза. Изменение концентрации тантала носит более сложный характер (рисунок 5, в): в приповерхностной области она уменьшается (в среднем на 20 массовых %), а в глубине слоя наблюдается её некоторое увеличение.

Обсуждение результатов. Исходя из приведенных данных, можно предложить качественную модель процессов, происходящих при термообработке МНК в кислороде при температурах выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$, включающую следующие этапы (рисунок 6).

Этап 1. Взаимодействие кислорода с атомами углерода на поверхности пленки с образованием летучих соединений CO , CO_2 и уход этих соединений углерода из поверхностной области структурной сетки.

Этап 2. Взаимодействие кислорода с SiO_x с образованием оксида кремния, близкого к SiO_2 , и взаимодействие кислорода с танталом с образованием оксида тантала Ta_2O_5 .

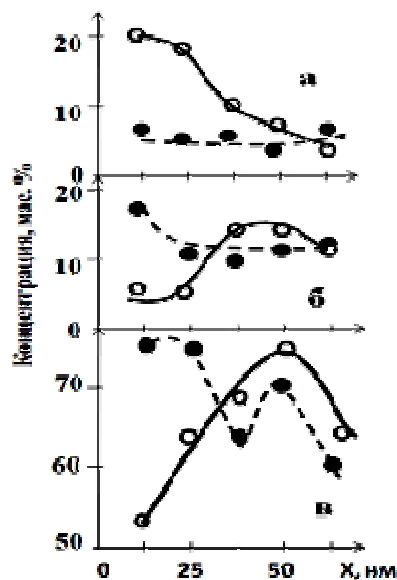


Рисунок 5 – Распределение концентрации кислорода (а), углерода (б) и тантала (в) по толщине пленки после термообработки в вакууме (пунктир) и в атмосфере кислорода (сплошная линия)

Этап 3. Вытеснение оставшихся нанокристаллов карбида тантала границей роста оксида кремния.

Причем, поскольку в приповерхностной области отсутствуют нанокристаллы, необходимо предположить, что образующийся оксид тантала находится не в кристаллическом, а в аморфном состоянии. Последнее предположение выглядит весьма разумным, так как известно, что пленки Ta_2O_5 могут сохраняться в аморфном состоянии вплоть до температуры 700 °С.

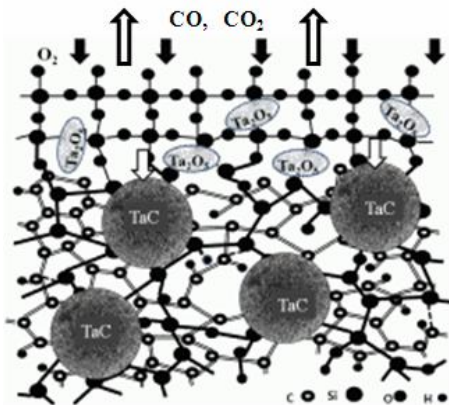


Рисунок 6 – Схематическое изображение процессов взаимодействия МНК с кислородом при термообработке

Заключение. В работе показано, что влияние термообработки на структуру танталосодержащих кремний-углеродных нанокомпозитов определяется взаимодействием кислорода как с элементами, образующими аморфную матрицу,

так и с нанокристаллами карбида тантала. Предложена качественная модель процессов, происходящих при этих взаимодействиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-07-00706.

Библиографический список

1. Пархоменко Ю.В., Малинкович М.Д., Скрылева Е.А., Шупегин М.Л. Технология получения, структура и свойства металлосоодержащих нанокмозитов с кремний-углеродной матрицей // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2005. № 3. С.12-16.
2. Белогорохов А.И., Додонов А.М., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н., Смирнов А.П., Шупегин М.Л. Исследование молекулярной структуры матрицы алмазоподобных кремнийуглеродных нанокмозитов // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 1. С.69-71.
3. Попов А.И., Пресняков М.Ю., Табачкова Н.Ю., Шупегин М.Л., Эйдельман К.Б. Структура и свойства аморфных пленок металлосоодержащих нанокмозитов // Сборник трудов VIII Международной конференции «Аморфные и микро-кристаллические полупроводники». Изд-во Политехнического университета. СПб. 2012. С. 126- 127.
4. Пресняков М.Ю. Изготовление сверхтонких мембран кремний-углеродных нанокмозитов для просвечивающей электронной микроскопии. Тезисы докладов восемнадцатой международной научно-технической конференции студентов и аспирантов. М.: Издательский дом МЭИ, 2012. Т. 1, 277 с.

УДК 621. 315.592.4

В.А. Мошников, И.Е. Грачева, С.С. Налимова

СМЕШАННЫЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С ОТКЛОНЕНИЕМ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Рассмотрены перспективы применения смешанных нестехиометрических металлоксидных наноматериалов для устройств энергонезависимой резистивной памяти, газочувствительных сенсоров и функциональных магнитных покрытий. Приведены результаты экспериментов по управлению энергетикой адсорбционных центров сенсорных металлоксидов и электронно-лучевой модификации свойств поверхности. Показаны возможности для увеличения чувствительности и селективности при использовании возмущающего электрического воздействия с переменной частотой на образцы с иерархической структурой. Обсуждаются особенности золь-гель синтеза магнитных наноматериалов на основе смешанных металлоксидов.

Ключевые слова: фазы переменного состава, оксиды металлов, резистивная энергонезависимая память, газовые сенсоры, магнитные наноматериалы, иерархические пористые структуры.

Введение. В настоящее время наблюдается обострение интереса к металлоксидным нано-

материалам с отклонением от стехиометрии. Физико-химическое направление исследования

фаз и соединений переменного состава имеет глубокие исторические корни [1-4]. Особо следует отметить монографию [5], в которой нашли отражение научные взгляды различных школ.

Целью данной работы является рассмотрение перспектив применения смешанных нестехиометрических металлооксидных наноматериалов для устройств энергонезависимой резистивной памяти. Кристаллохимическое строение фаз переменного состава предполагает учет взаимодействия различных точечных дефектов, таких как дефекты Шоттки, дефекты Френкеля, антиструктурные дефекты, примесные атомы, междоузельные атомы и вакансии, имеющие разный эффективный электрический заряд [6]. Электрофизические свойства фаз переменного состава зависят как от электронной, так и от ионной составляющих. Движение заряженных ионов кислорода в кислородной подрешетке ZrO_2 широко используется в высокотемпературной водородной энергетике, в датчиках парциального давления кислорода и в «кислородных насосах» для сжигания выхлопных газов автомобилей в керамических двигателях [7]. В низкотемпературной водородной энергетике полные металлооксиды с отклонением от стехиометрии и особенно ограниченные твердые растворы на их основе применяются как эффективные среды для направленного движения протонов к протонпроводящей мембране и электронов к металлическому электроду от каталитического слоя [8].

Энергонезависимая резистивная память на основе металлооксидов. Основной технической недостаток устройств на основе нестехиометрических металлооксидов – инерционность процессов, связанных с диффузией ионов. Этот недостаток значительно нивелируется в наноматериалах. Более того, на использовании проводимости ионов развиваются новые технические направления в электронике и информатике. Так называемые «мемристоры» и резистивная энергонезависимая память на металлооксидах непосредственно основаны на существенном изменении проводимости при вариации отклонения от стехиометрии. Разработка таких устройств привлекает большое внимание наряду с элементами памяти на основе структурных фазовых переходов, основным материалом для которых является $Ge_2Sb_2Te_5$ [9-11].

В настоящее время в области энергонезависимой резистивной памяти развиваются переключающие устройства, между перекрестными шинами которых используются различные

«сэндвичи» из оксидных материалов, приведенных в таблице 1 [12].

Механизм переключения сопротивления основан на электрохимических реакциях (окисление и восстановление). Ключевую роль при этом играет миграция ионов кислорода (или кислородных вакансий). Переход оксида в низкоомное и высокоомное состояние проиллюстрирован на рисунке 1. Обратимый переход TiO_2 из проводящего в высокоомное состояние (и наоборот) происходит в результате формирования и исчезновения проводящего канала при подаче потенциалов разной полярности во время протекания обратимых реакций:

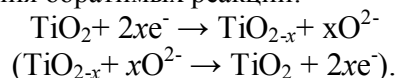


Таблица 1

Бинарные оксиды металлов	TiO_2 , NiO, Cu_xO , ZrO_2 , MnO_2 , HfO_2 , WO_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , VO_2 , Fe_3O
Перовскиты	PCMO($Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$), LCMO($La_{1-x}Ca_xMnO_3$), BSCFO($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$), YBCO($YBa_2Cu_3O_{7-x}$), (Ba,Sr) TiO_3 (легированные Cr,Nb), Sr ZrO_3 (легированные Cr,V), (La,Sr) MnO_3 , $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, $La_{1-x}Sr_xFeO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $SrFeO_{2.7}$, $LaCoO_3$
K_2NiF_4	$La_{2-x}Sr_xNiO_4$, $La_2CuO_{4+\delta}$
Другие	Ge_xSe_{1-x} (легированные Ag,Cu,Te), Ag_2S , Cu_2S , CdS , ZnS , CeO_2 , SiO_2

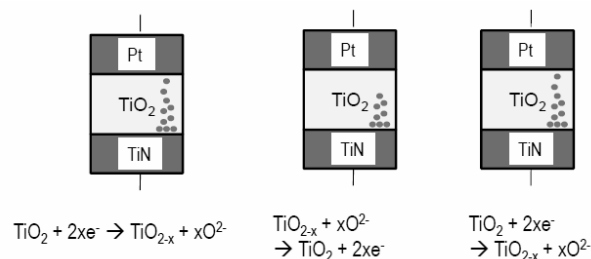


Рисунок 1 - Схематическое изображение переключения мемристора на основе TiO_2 [12]

Высота барьера на границе «верхний электрод/оксид металла» играет ключевую роль в процессе переключения. В качестве материала для верхнего электрода обычно используются Pt, TiN/Ti, TiN, Ru, Ni и др., а для нижнего электрода – TiN, TaN, W, Pt и др.

Смешанные металлооксиды для газовых сенсоров. Другим мощным направлением применения нестехиометрических оксидов являются функциональные наноматериалы для сенсорики газовых сред [13]. Традиционно в качестве газочувствительных материалов используются

полные нестехиометрические оксиды n-типа [14]. Это связано с тем, что при адсорбции кислорода (в заряженной форме) на поверхности уменьшается концентрация свободных носителей заряда в объеме образца. На воздухе сопротивление таких структур высокое, а при появлении восстанавливающего газа происходит его каталитическое окисление с возвратом электронов в зону проводимости. Эти модели основаны на таких кооперативных эффектах, как усредненный уровень Ферми в полупроводнике, а также эффект спиловера при катализе.

В то же время экспериментально показано, что легирование разными примесями приводит к изменению значения рабочей температуры и к изменению селективности структур к детектируемому газу [15]. Из этого следует, что для более точного описания наблюдаемых эффектов помимо обобщенных кооперативных свойств необходимо учитывать индивидуальные свойства атомов и дефектов. В случае наноматериалов значительную роль также начинает играть размер каталитических частиц.

Переход от бинарных к смешанным оксидам осуществляется как в системах с ограниченной взаимной растворимостью, так и в материалах, обеспечивающих образование промежуточных фаз. Интерес представляет вариация условий поляризации при контакте оксидов с разными валентностями металлов $MO - M_2O$ [16]. Другим направлением является управление газочувствительными свойствами материалов путем вариации концентрации поверхностных адсорбционных центров с различной энергетикой.

Поверхностные свойства твердых тел, в том числе сенсорных материалов, определяются не только химической природой вещества, они зависят от способа приготовления образца, дисперсности, пористости, степени гидратации, состава примесей в объеме и на поверхности. Активность и селективность поверхности материалов в процессах детектирования газов могут существенно изменяться в результате термообработки, диспергирования, прессования, в зависимости от условий хранения и др. [17].

Процесс взаимодействия оксида металла с детектируемым газом является многостадийным процессом, включающим как окислительно-восстановительные, так и кислотно-основные каталитические реакции [18]. Одной из характеристик, наилучшим образом отражающих реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры твердого вещества [19]. Поэтому опре-

деление состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать свойства газочувствительных материалов.

С целью изучения влияния каталитической активности отдельных компонентов и концентрации поверхностных адсорбционных центров с различной энергетикой на газочувствительные свойства двухкомпонентных систем нами было проведено исследование чувствительности ZnO , Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$, полученных методом химического осаждения, к парам органических растворителей. Измерения проводились при воздействии на образцы, нагретые до $300\text{ }^\circ\text{C}$, паров ацетона и этанола (концентрация 1000 ppm), величина чувствительности рассчитывалась как $S = (R_{air} - R_{gas}) / R_{gas}$, где R_{air} – сопротивление образца на воздухе, а R_{gas} – сопротивление образца в присутствии газа-реагента [20, 21]. Максимальные значения газочувствительности к обоим газам имеет цинковый феррит (таблица 2).

Таблица 2

Образец	Величина чувствительности к этанолу	Величина чувствительности к ацетону
ZnO	35	80
Fe_2O_3	8	1500
$ZnFe_2O_4$	200	100000

Процесс детектирования восстанавливающего газа заключается в адсорбции молекул газа на поверхность оксида и последующем их окислении. Адсорбция молекулы газа на катион металла, который играет роль центра Льюиса, относится к кислотно-основным реакциям. Способность атома притягивать электронную пару характеризуется его электроотрицательностью, поэтому в реакции адсорбции молекулы газа на поверхности оксида-полупроводника эффективнее участвуют атомы металлов, обладающие большей электроотрицательностью. Полное окисление промежуточных продуктов возможно на поверхности оксида, который характеризуется малыми величинами энергии связи металл-кислород и электроотрицательности.

Предполагается, что процесс взаимодействия молекул газа с ферритом происходит следующим образом. Молекула ацетона/этанола адсорбируется с образованием координационной связи на катионе железа, где она частично окисляется, после чего связь ослабевает или разрывается, и частично окисленная молекула мигрирует на катион цинка, где полностью окисляется с образованием углекислого газа и воды.

Большие значения газочувствительности $ZnFe_2O_4$ по сравнению с ZnO и Fe_2O_3 объясняются наличием центров двух типов (Zn^{2+} и Fe^{3+}), обладающих разными окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами, которые принимают участие в процессах адсорбции и окисления молекул газа.

Исследование концентрации адсорбционных центров с различными энергетическими характеристиками проводилось методом адсорбции кислотно-основных индикаторов [22, 23], результаты измерений приведены на рисунке 2.

На поверхности цинкового феррита наблюдается высокое содержание брэнстедовских кислотных центров с $pK_a = 2.5$ по сравнению бинарными оксидами, что связано с особенностями перераспределения электронной плотности в элемент-кислородных связях смешанного оксида. Обнаружена корреляция содержания брэнстедовских кислотных центров ($pK_a = 2.5$) и чувствительности к этанолу (рисунок 3), обусловленная селективной адсорбцией этанола при взаимодействии анионов $C_2H_5O^-$ с OH^- -группами.

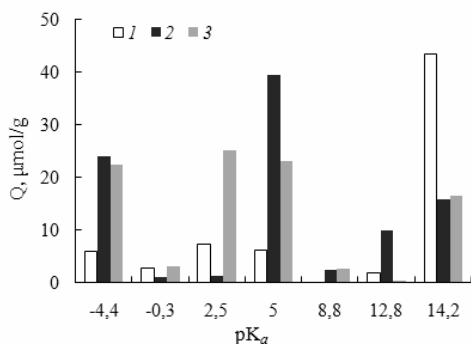


Рисунок 2 - Содержание поверхностных центров с различной кислотностью pK_a на поверхности образцов (1 – ZnO , 2 – Fe_2O_3 , 3 – $ZnFe_2O_4$). Содержание центров адсорбции с $pK_a = 5,0$ показано уменьшенным в 10 раз

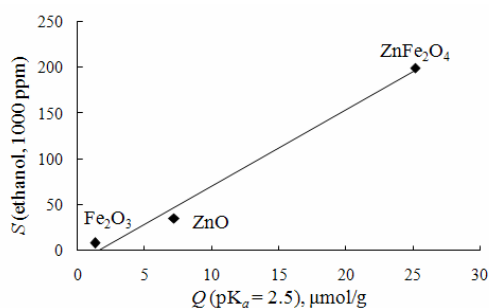


Рисунок 3 - Зависимость чувствительности исследуемых образцов к этанолу от содержания брэнстедовских кислотных центров с $pK_a = 2.5$

Основным недостатком таких структур является то, что расположенные рядом адсорбционные центры не согласованы по кинетике

реакции. Кинетика суммарной реакции зависит не только от изменения энергетике центров (выбор металлов в структурах смешанных оксидов), но и от их относительной концентрации. Одним из наиболее эффективных способов изменения концентрации и соотношения между адсорбционными центрами различной природы является воздействие ускоренными электронами [24]. Работы в этом направлении ведутся совместно с канд. хим. наук С. В. Мякиным (СПбГТУ(ТИ)). Проводятся исследования влияния поглощенной дозы и энергии электронов на содержание поверхностных центров различного типа и газочувствительные свойства.

Сенсорные и магнитные пористые оксиды металлов с иерархической структурой. Для технологии получения газочувствительных сенсоров нового поколения интерес представляют технологические приемы создания наноструктурированных композитных слоев, включая структурирование наностержнями, нановолокнами, полыми наносферами, модифицированными оксидными нанотрубками или создание иерархических пористых наноструктур [25-31].

Функциональные наноматериалы, созданные в условиях иерархической самосборки, состоят из элементов нескольких масштабов, организованных так, что в них элементы меньшего масштаба вставлены в элементы большего масштаба. Иерархическая архитектура организации функционального материала [32-38] позволяет в рамках единой технологической платформы создавать материалы с большим разнообразием «полезных» характеристик, управляя составом или строением субструктур на одном или нескольких уровнях иерархической архитектуры.

Продуктом иерархической самосборки могут быть материалы с иерархической пористой структурой. Простейшим идеализированным примером такой иерархической самосборки является фрактал Жюльена, который нагляден для понимания принципиальной возможности получения материалов с рядом калиброванных значений размеров пор. Материалы, содержащие системы пор разного размера, представляют большой интерес (как нанореакторы с разной ролью капиллярных явлений, с эффективными каналами доставки и отвода продуктов реакций, с модифицированными адсорбционными центрами, с ионногенными функциональными группами и др.). Следует отметить, что в существующую классификацию пор по ИЮПАК (микропоры, мезопоры, макропоры) положены особенности адсорбции, десорбции водяных

паров в зависимости от размеров пор. В микропорах (размер менее 2 нм) происходит объемная конденсация, в мезопорах (с размерами 2-50 нм) существенную роль играет капиллярная конденсация. В макропорах эффекты адсорбции и десорбции протекают подобно наблюдаемым в макротелах.

Иерархические пористые структуры из металлооксидов актуальны для биоинженерии (особенно как материалы-наполнители костей, материалы для реконструкции костей), а также могут быть использованы в качестве носителей лекарств, фильтров, мембран, абсорбентов, биосенсоров [39-42]. Большой интерес представляет развитие технологических методик получения иерархических трехмерных сетчатых структур (рисунок 4) с ветвями сетей, пронизанными наноразмерными порами. При этом открываются перспективы использования в аналитическом отклике газочувствительного датчика как сигнала изменения резистивной составляющей, так и сигнала, обусловленного емкостными свойствами детектируемого газа [43-45].

Трехмерная перколяционная сетчатая структура нанокompозитов (рисунок 4) на основе металлооксидов обеспечивает принципиальную возможность повышения селективности за счет различной способности к поляризации восстанавливающих газов-реагентов. Заметный вклад в емкостный сигнал может вносить газ, заполняющий макропористое пространство между ветвями структуры чувствительного элемента (некоторое подобие системы воздушных конденсаторов). Тогда информативность аналитического отклика на переменном электрическом токе возрастает.

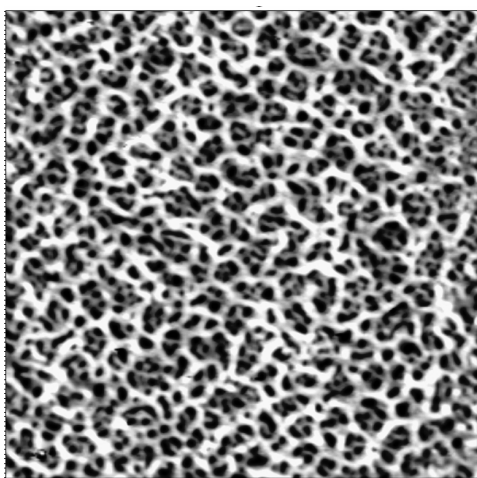


Рисунок 4 - Изображения рельефа поверхности трехмерных сетчатых нанокompозитов состава $10\text{SiO}_2-90\text{SnO}_2$ (% мол.), размер области сканирования $10\text{ мкм} \cdot 10\text{ мкм}$

В качестве иллюстрирующего примера на рисунке 5 приведены диаграммы Найквиста в атмосфере воздуха и при детектировании паров восстанавливающих газов-реагентов для одной из тестируемых структур.

Величины чувствительности к восстанавливающим газам при температуре детектирования $350\text{ }^\circ\text{C}$ в диапазоне частот от 100 Гц до 500 кГц рассчитывали как $S_{\text{Re}} = \text{Re}Z_{\text{в}} / \text{Re}Z_{\text{г}}$, где $\text{Re}Z_{\text{в}}$ – реальная компонента комплексного сопротивления в атмосфере воздуха, $\text{Re}Z_{\text{г}}$ – реальная компонента комплексного сопротивления в присутствии газа-реагента и $S_{\text{Im}} = \text{Im}Z_{\text{в}} / \text{Im}Z_{\text{г}}$, где $\text{Im}Z_{\text{в}}$ – мнимая компонента комплексного сопротивления в атмосфере воздуха, $\text{Im}Z_{\text{г}}$ – мнимая компонента комплексного сопротивления в присутствии газа-реагента.

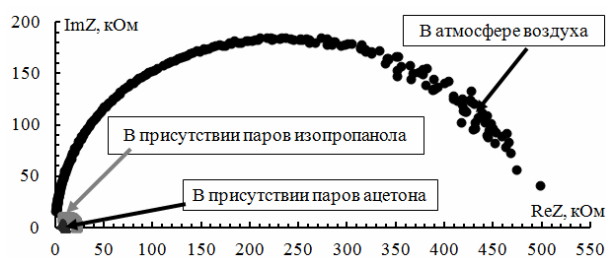


Рисунок 5 – Диаграмма Найквиста в атмосфере воздуха, в присутствии паров изопропанола и ацетона при температуре детектирования $350\text{ }^\circ\text{C}$

Выявлено, что максимальная чувствительность к парам изопропанола по вещественной компоненте комплексного сопротивления составляет $34,54$ при частоте 1123 Гц , по мнимой компоненте – $2448,70$ при частоте 46616 Гц . Установлено, что максимальная чувствительность к парам ацетона по вещественной компоненте комплексного сопротивления составляет $90,20$ при частоте 7175 Гц , по мнимой компоненте – $5242,90$ при частоте 10147 Гц (таблица 3).

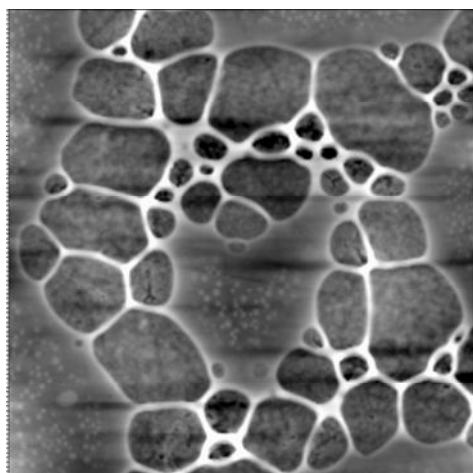
Таблица 3

Атмосфера	В присутствии паров изопропанола		В присутствии паров ацетона	
	Частота, Гц			
	1123	46616	7175	10147
S_{Re}	34,54	3,04	90,20	4,12
$ S_{\text{Im}} $	125,25	2448,7	533,6	5242,9

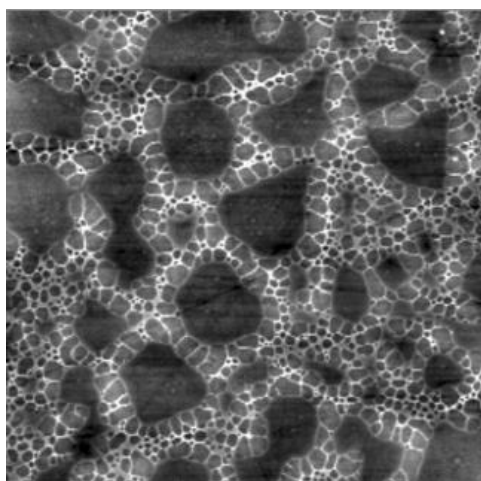
Таким образом, экспериментально установлены новые возможности для увеличения чувствительности и селективности при использовании возмущающего электрического воздействия с переменной частотой на образцы с иерархичес-

кой структурой. Это еще один новый способ организации систем типа «электронный нос».

Из иерархических наноструктур (рисунок 6), получаемых и исследуемых в СПбГЭТУ «ЛЭТИ», безусловный практический интерес имеют результаты по нанохимии магнитных материалов [46, 47]. Такие магнитные нанокomпозитные материалы перспективны для применения в системах записи и хранения информации нового поколения, для создания новых постоянных магнитов, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п. Магнитные наночастицы востребованы в биологии и медицине [48], например в качестве «нано-маркеров» [49-51], а также магнитоконтрастных веществ при проведении магнитно-резонансной томографии.



а



б

Рисунок 6 – Атомно-силовые изображения нанокomпозита на основе феррита эрбия, полученного золь-гель методом: размер области сканирования: а) - 10 мкм · 10 мкм; б) - 50 мкм · 50 мкм

Широкое использование ферритов-шпинелей [52-54] в компонентах СВЧ-электроники

[55], радиопоглощающих покрытиях [56], а также появление таких новых направлений, как системы доставки лекарственных препаратов и магнитная гипертермическая терапия [49], ставят перед разработчиками задачи по разработке новых магнитных наноматериалов. Одним из возможных путей улучшения их параметров является снижение характерных размеров частиц вещества до субмикронного уровня, что позволяет добиться увеличения предельных рабочих частот в радиочастотном диапазоне за счет перехода зерен феррита к однодоменному суперпара-магнитному состоянию [57-59]. Потери энергии и задержку процесса перемагничивания при этом удастся существенно снизить.

В СПбГЭТУ «ЛЭТИ» дальнейшие исследования по развитию синтеза магнитных нанокomпозитов на основе ферритов в суперпарамагнитном состоянии планируется проводить для повышения стабильности, равномерной плотности и однородности наночастиц. Среди вариантов стабилизации наночастиц помимо внедрения их в объем полимерной матрицы будут развиваться способы фиксации их на поверхности микроносителей, в этом случае частицы остаются доступными для реагентов извне и сохраняют основные физические характеристики.

На данном этапе уже показана возможность проведения направленного золь-гель синтеза композиционных материалов на основе магнитных наноразмерных металлооксидных зерен, распределенных внутри сетчатых структур из диоксида кремния с иерархией пор, для предотвращения агрегации магнитных частиц и обеспечения хорошей совместимости с традиционной кремниевой электроникой для устройств микро- и наносистемной техники нового поколения.

Выявлено, что молекулярно-массовое распределение неорганических полимерных цепей в золе оказывает значительное влияние на надмолекулярную структуру нанокomпозитов.

Результаты исследований свидетельствуют, что после температурной обработки ксерогелей на основе системы Fe-Ni-Co-O выше 1100 °C происходит формирование смеси кристаллических фаз простых ферритов со структурой шпинели: никелевого феррита NiFe_2O_4 (рисунок 7) и кобальтового феррита CoFe_2O_4 . Анализ данных РФА систем Fe-Ni-Zn-O и Fe-Mn-Zn-O показывает, что после термической обработки при 1100 °C наблюдаются рефлексы достаточной интенсивности, идентификация которых позволяет отнести их к фазам сложных, или так называемых смешанных, ферритов с химичес-

кими формулами $(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ и фазам оксидов железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и марганца Mn_2O_3 в ромбоэдрической модификации.

Измерение петель перемагничивания методом вибрационной магнитометрии (рисунок 8, где H – напряженность магнитного поля, M – намагниченность) позволило установить роль мольного состава и температуры отжига образцов. В частности, меняя соотношение металлов, можно добиться снижения коэрцитивной силы при сохранении значения намагниченности насыщения на прежнем уровне. Повышение температуры отжига приводит к росту намагниченности насыщения при снижении коэрцитивной силы, причем составные ферриты превосходят никелевый феррит по первому параметру, однако для перемагничивания требуют приложения полей с большей напряженностью. Таким образом, при выборе золь-гель метода для изготовления ферритовых материалов с наноразмерными зернами возможно получить требуемые электрофизические свойства и микроструктуру.

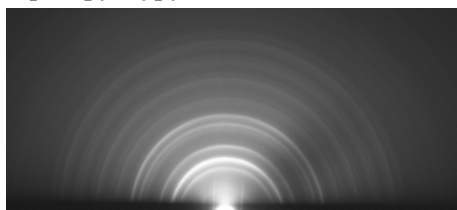


Рисунок 7 – Электронограмма для образца на основе никелевого феррита NiFe_2O_4 , полученного золь-гель методом

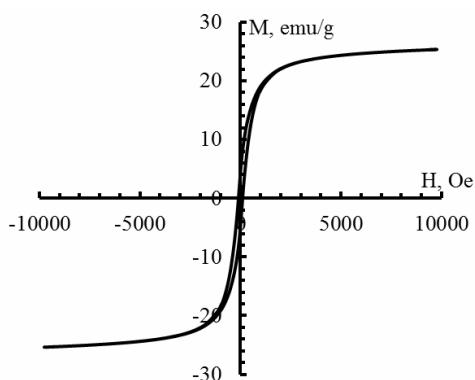


Рисунок 8 – Петля перемагничивания образца на основе никелевого феррита NiFe_2O_4 , полученного золь-гель методом

Сочетание различных физических свойств иерархических нанообъектов в едином технологическом исполнении представляется перспективным при практической реализации мультисенсорных систем, на разработку которых будут направлены дальнейшие исследования по созданию из жидкой фазы в условиях спинодального распада и диагностики иерархических нанома-

териалов на основе металлооксидов, сочетающих газочувствительные, магнитные и сегнетоэлектрические свойства.

Заключение. В статье рассмотрены основные возможности технического применения оксидов металлов с отклонением от стехиометрии. Показаны функциональные возможности применения металлооксидов в качестве элементов резистивной энергонезависимой памяти. Обнаружено, что газочувствительными свойствами металлооксидов можно управлять, изменяя концентрацию поверхностных адсорбционных центров с различной энергетикой. Установлены принципиальные возможности увеличения чувствительности и селективности газовых сенсоров при использовании возмущающего электрического воздействия с переменной частотой на образцы с иерархической структурой. Показано, что ферритовые материалы с иерархической структурой пор, полученные золь-гель методом, являются перспективными для СВЧ-электроники, радиопоглощающих покрытий, а также систем доставки лекарственных препаратов и магнитной гипертермической терапии.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № П1249 от 07.06.2010, № 14.В37.21.034, № 14.В37.21.0238).

Библиографический список

1. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. 4-е изд. – М.; Л.: АН СССР, 1940. – 564 с.
2. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1968. – 488 с.
3. Крегер Ф. А. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
4. Зломанов В. П., Новоселова А. В. Р-Т-х-диаграммы состояния систем металл – халькоген. – М.: Наука, 1987. – 208 с.
5. Соединения переменного состава / под ред. Б. Ф. Ормонта – Л.: Лен. отд. изд-ва «Химия», 1969. – 520 с.
6. Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. – Киев: Наукова думка, 1969. – 188 с.
7. Gopel W., Hesse J., Zemel J. N. (eds.). Sensors: A Comprehensive Survey. Vols. 1-8. – Vol. 2: Chemical Sensors. – VCH, Weinheim, 1991.
8. Основы водородной энергетики / под ред. В. А. Мошникова и Е. И. Терукова 2-е изд. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 288 с.
9. Козюхин С. А., Шерченков А. А. Перспективы применения халькогенидных сплавов в элементах фазовой памяти // Приложение к журналу «Вестник РГРТУ». 2009. – № 4. – С. 81-87.
10. Богословский Н. А., Цэндин К. Д. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных

стеклообразных полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 2012. – Т. 46, № 5. – С.577-608.

11. Фазовые переходы в тонких пленках халькогенидов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ по данным комбинационного рассеяния света/Авачев А.П., Вихров С.П., Вишняков Н.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2012. – Т. 46, № 5. – С. 609 – 612.

12. Nishi Y. Recent progress in nanoelectronics research and applications // Ambient GCOE Symposium, July 1, 2011, Waseda University, Tokyo, Japan (http://www.cs.waseda.ac.jp/gcoe/jpn/publication/symposium/img/D2-2_ProfNishi.pdf).

13. Полупроводниковые газовые сенсоры с мембранной структурой для пожарных извещателей / Бубнов Ю.З., Вишевник Л.Н., Сердюк И.В., Смирнов М.С. // Нано- и микросистемная техника. 2012. – № 8. – С. 45-49.

14. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях/Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л. Ю., Завьялов С. А. – М.: Наука, 1991. – 327 с.

15. Сенсорные свойства поликристаллических пленок SnO_2 , легированных никелем/ Румянцева М. Н., Рябова Л. И., Кузнецова Т. А. и др. // Неорганические материалы. 1999. – Т. 35, № 1. – С. 68-74.

16. Румянцева М. Н. Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова: автореф. дис. д-ра хим. наук. – МГУ, Москва, 2009.

17. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании /Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Мякин С.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. – Т. 13, № 1. – С. 56-62.

18. Gas-sensitive properties of thin film heterojunction structures based on $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ nanocomposites / Ivanovskaya M., Kotsikau D., Faglia G. et al. // Sensors and Actuators B. 2003. – V. 93. – P. 422–430.

19. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 1973. – 156 с.

20. Автоматизированная установка для измерения газочувствительности сенсоров на основе полупроводниковых наноконкомпозитов / Грачева И. Е., Максимов А.И., Мошников В.А., Плех М.Е. // Приборы и техника эксперимента. 2008. – № 3. – С. 143-146.

21. Net-like structured materials for gas sensors / Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Karпова S. S., Maraeva E. V. // Journal of Physics: Conference Series. 2011. – Т. 291, № 1. – С. 012-017.

22. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов / Мякин С. В., Сычев М. М., Васильева И. В. и др. – СПб.: Изд-во ПГУПС, 2006. – 105 с.

23. Нечипоренко А. П. Кислотно-основные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: автореф. дис. д-ра хим. наук. – СПбГТУ(ТИ), С-Петербург, 1995.

24. Mjakin S. V., Sychov M. M., Vasiljeva I. V. Electron Beam Modification of Solids: Mechanisms, Common Features and Promising Applications. – NY: Nova Science, Hauppauge, 2009. – 125 p.

25. Сетчатые иерархические пористые структуры с электроадгезионными контактами / Грачева И.Е., Карпова С.С., Мошников В.А., Пшелко Н.С. // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. 2010. – № 8. – С. 27–32.

26. Мошников В. А., Грачева И. Е., Аньчков М. Г. Исследование свойств наноматериалов с иерархической структурой, полученных золь-гель методом // Физика и химия стекла. 2011. – Т. 37, № 5. – С. 38-50.

27. Грачева И. Е., Мошников В. А. Наноматериалы с иерархической структурой пор: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 107 с.

28. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V. et. al. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. – V. 356, N 37-40. – P. 2020–2025.

29. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes / Gracheva I.E., Moshnikov V.A., Maraeva E.V. et. al. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. – V. 358, N 2. – P.433–439.

30. Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Pshchelko N.S. Investigating properties of gas-sensitive nano-composites obtained via hierarchical self-assembly // Smart Nanocomposites. 2011. – V. 2, № 2. – P. 165–179.

31. Мошников В. А., Грачева И. Е. Сетчатые газочувствительные наноконкомпозиты на основе диоксидов олова и кремния // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2009. – № S30. – С. 92.

32. One-step synthesis and gas sensing characteristics of hierarchical SnO_2 nanorods modified by Pd loading / Sun P., Yu Y., Xu J. et. al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. – V. 160, № 1. – P. 244–250.

33. Hierarchical micro/nano porous silicon Liion battery anodes / Zhao Y., Liu X., Li H. et. al. // Chem. Commun. 2012. – I. 48. – P. 5079–5081.

34. Self-carbonized lamellar nano/micro hierarchical structure C/TiO_2 and its Liion intercalation performance / Chen P.-C., Tsai M.-C., Chen H.-C. et.al. // J. Mater. Chem. 2012. – I. 22. – P. 5349–5355.

35. Kamps A. C., Fryd M., Park S. J. Hierarchical self-assembly of amphiphilic semiconducting polymers into isolated, bundled, and branched nanofibers // ACS Nano. 2012. – V. 6, № 3. – P. 2844–2852.

36. Highly ordered tailored three-dimensional hierarchical nano/microporous gold-carbon architectures / Sattayasamitsathit S., O'Mahony A. M., Xiao X. et.al. // J. Mater. Chem. 2012. – I. 22. – P. 11950–11956.

37. Кириллова С.А., Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Спинодальный распад в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и формирование иерархически организованных наноструктур // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. – Т. 3, № 2. – С. 100–115.

38. Self-assembled hierarchical flowerlike ZnO architectures and their gas-sensing properties / Liu X., Zhang J., Yang T. et al. // Powder Technology. 2012. – V. 217. – P. 238–244.

39. Patent №20100025401KR. Gas sensor using nano-porous indium oxide spherical structure and fabrication method thereof/Lee J.H., Choi K.I.
40. Patent № 20090073350 KR. Highly sensitive and fast responding oxide semiconductor-type gas sensor using hierarchical structure and fabrication method thereof / Lee J. H., Kim H. R.
41. Patent № 2005290032 JP. Method for producing hierarchical porous body containing meso pore having long range order / Nakanishi K.
42. Patent № 2010010513 US. Porous material having hierarchical porous structure and preparation method thereof/ Yun H., Kim S.-E.
43. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications / Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Lenshin A. S. et. al. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. – V. 358, I. 3. – P. 590–595.
44. Карнова С. С., Грачева И. Е., Мошников В. А. Об особенностях спектров полной проводимости сетчатых нанокompозитных слоев на основе диоксида олова // Известия Санкт-Петербургского государственного электро-технического университета «ЛЭТИ». 2010. – № 4. – С. 3–7.
45. Грачева И. Е., Мошников В. А. Возмущающее электрическое воздействие с переменной частотой как новая перспектива для увеличения чувствительности и селективности в системах типа «электронный нос» // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2009. – № 79. – С. 100-107.
46. Фазообразование и процессы, протекающие в системе $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / Гареев К.Г., Грачева И. Е., Мошников В. А. и др. // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ». 2012. – № 5. – С. 16–23.
47. Получение и анализ порошков ксерогеля с нано-фазой гематита/Гареев К.Г., Грачева И., Альмяшев В.И., Мошников В. А. // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ». 2011. – № 5. – С. 26–32.
48. Magnetic nanoparticles and their applications in medicine / Duguet E., Vasseur S., Mornet S., Devoisselle J.-M. // Summary Nanomedicine. 2006. – V. 1, N. 2. – P. 157–168.
49. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy / Hergt R., Dutz S., Muller R., Zeisberger M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. – V. 18. – P. 2919–2934.
50. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine / Tartaj P., Puerto Morales M., Veintemillas-Verdaguer S. et. al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. – V. 36. – P. 182–197.
51. Superparamagnetic gel as a novel material for electromagnetically induced hyperthermia / Ba-bincova M., Leszczynska D., Sourivong P. et. al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2001. – V. 225. – P. 109–112.
52. Наночастицы кобальтового феррита на основе мезопористого диоксида кремния/Комогорцев С.В., Патрушева Т. Н., Балаев Д. А. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. – Т. 35, Вып. 19. – С. 6–11.
53. Microwave absorbing properties of magnesium-substituted MnZn ferrites prepared by citrate-EDTA complexing method / Song J., Wang L., Xu N., Zhang Q. // J. Mater. Sci. Technol. 2010. – V. 26, № 9. – P. 787–792.
54. Rao P. B. C., Setty S. P. Electrical properties of Ni-Zn nano ferrite particles // International Journal of Engineering Science and Technology. 2010. – V. 2, N 8. – P. 3351–3354.
55. Харинская М. Микроволновые ферритовые материалы // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2000. – № 1. – С. 24–27.
56. Crystallographic and magnetic properties of $\text{M}_{n1-x}\text{Z}_{nx}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders / Kwon W. H., Lee J.-G., Lee S. W., Chae K. P. // Journal of the Korean Physical Society. 2010. – V. 57, N 6. – P. 1965–1969.
57. Effects of Superparamagnetic Nanoparticle Clusters on the Polymerase Chain Reaction / Higashi T., Minegishi H., Nagaoka Y. et. al. // Appl. Sci. 2012. – V. 2, N. 2. – P. 303–314. doi: 10.3390/app2020303.
58. Gudoshnikov S. A., Liubimov B. Ya., Usov N. A. Hysteresis losses in a dense superparamagnetic nanoparticle assembly // AIP Advances. 2012. – V. 2. – P. 012143.
59. Inbaraj B. S., Tsai T.-Y., Chen B.-H. Synthesis, characterization and antibacterial activity of superparamagnetic nanoparticles modified with glycol chitosan // Sci. Technol. Adv. Mater. 2012. – V. 13. – P. 015-020.

УДК 539.149

*П.Н. Дьячков, В.А. Залуев***КВАНТОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПОЧКИ КАРБИНА**

Одноатомные цепочки (карбин) представляют собой простейшие углеродные молекулярные системы, которые могут представлять интерес как материалы наноэлектроники. В данной работе методами квантовой химии изучена электропроводность цепочек полииновоего типа, содержащих несколько десятков атомов С. Выполнен анализ баллистического электронного транспорта, согласно которому электрон, не теряя энергии, туннелирует сквозь карбин без рассеяния на колебаниях решетки, примесях или дефектах. В результате решения волнового уравнения определены вольт-амперные характеристики системы для области низких температур. Отмечен характерный для квантовых проводов ступенчатый характер зависимости тока от напряжения.

Ключевые слова: карбин, электрические свойства, квантовая проводимость.

Введение. Последнее десятилетие характеризуется созданием на соединениях углерода электронных устройств молекулярных размеров. Уже реализованы транзисторы, диоды, электромеханические и эмиссионные устройства, рабочими элементами которых являются углеродные нанотрубки [1-4], наночастицы графена [5], фуллерены [6, 7] или небольшие углеродсодержащие молекулы [8-10]. Одноатомные цепочки представляют собой простейшие углеродные молекулярные системы, которые могут представлять интерес как возможные материалы для наноэлектроники. Существование углерода в виде линейных цепочек, называемых карбином, обсуждается в литературе уже более 50 лет [11-19], хотя само его существование в виде достаточно длинного полимера иногда ставилось под сомнение [17-21].

К настоящему времени существование стабильных длинных линейных углеродных цепочек установлено вполне надежно [19-21]. Например, в работе [22] обнаружены цепочки длиной 20 нм, содержащие более 100 атомов С, заключенные в оболочку из многостенной углеродной нанотрубки. Кроме того, в последние годы наметился значительный прогресс в синтезе соединений, содержащих длинные одноатомные цепочки, соединяющие объемные концевые группы, необходимые для предотвращения образования ковалентных связей между цепочками и реакций химически активных концов цепи [23-25]. Соединения $(i\text{-Pr})_3\text{Si-C}_n\text{-Si}(i\text{-Pr})_3$, содержащие углеродные цепочки от 8 до 16 атомов С, с концевыми триизопропилсилиловыми группами были выделены в твердой фазе, и их

структура определена методами кристаллографии [23], которые показали, что углеродные цепочки, действительно, имеют линейную геометрию; максимальное отклонение валентных углов С-С-С от 180° отмечено только для самой длинной 16-атомной углеродной цепочки и составляло всего $3,1^\circ$. Рекордная длина углеродной цепочки, достигнутая в 2010 году, составила 44 атома углерода в соединении $\text{Tr-C}_{44}\text{-Tr}$, где Tr – три (3,5-дибутилфенил) метил [24]. Наличие линейной карбиновой цепочки в этом соединении подтверждено с помощью ^{13}C ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурным анализом.

Для линейной углеродной цепочки в соответствии с валентностью атома углерода возможно образование двух форм, в одной из которых атомы С образуют между собой двойные связи $\dots = \text{C} = \text{C} = \dots$ (кумуляционная форма), а в другой – чередующиеся одинарные и тройные $\dots -\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \dots$ (полииновая структура). Экспериментально наблюдаемая структура углеродных цепочек обнаруживает чередование связей, длины которых составляют $1,205 \pm 0,009$ Е и $1,360 \pm 0,004$ Е [23]. Короткие углеродные цепочки кумуленового типа наблюдаются в органических молекулах с концевыми фенильными группами [26]. Кроме того, обсуждается образование карбина кумуленового типа в твердых аморфных фазах при высоком давлении, но при этом образуются разветвленные структуры с ковалентными связями между соседними цепочками, нарушающие идеальную цепочечную структуру карбина [27].

Цель данной работы – методами квантовой химии рассчитать электропроводность более

стабильных при обычных условиях углеродных цепочек полиириного типа, содержащих несколько десятков атомов С.

Метод расчета

1 Карбин в электрической цепи. Рассмотрим углеродную одноатомную цепочку в контакте с двумя электродами, к которым подведен источник постоянного тока (рисунок 1). Требуется описать зависимость тока в системе от длины углеродной цепочки, типа химических связей, приложенного напряжения, температуры и характеристик материала электродов.

Как известно, электронный транспорт в наноматериалах осуществляется по так называемому баллистическому механизму, согласно которому электрон, не теряя энергии, туннелирует сквозь нанобъект без рассеяния на колебаниях решетки, примесях или дефектах, которыми лимитируется электропроводимость объемных материалов [28, 29]. Баллистический транспорт заряда в наноматериалах обусловлен тем, что обычные размеры нанопровода гораздо меньше, чем длина свободного пробега электронов.

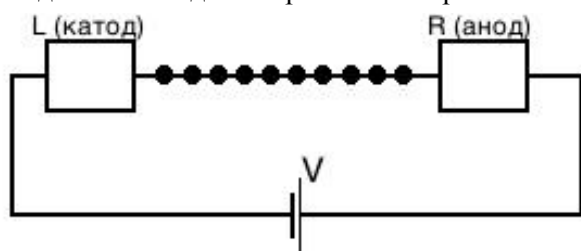


Рисунок 1 – Одноатомная цепочка в контакте с катодом (L), анодом (R) и источником постоянного тока

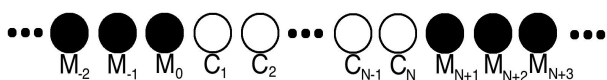


Рисунок 2 – N-атомная углеродная цепочка в контакте с двумя металлическими проводами (M) [29]

Для описания проводимости воспользуемся хорошо известной формулой Ландауэра [30,31] для баллистического транспорта:

$$I(V, T) = \frac{e}{h} \int [f_L(E, T) - f_R(E, T)] \tau(E, V) dE, \quad (1)$$

где V – разность потенциалов между левым (L) и правым (R) электродами, e – заряд электрона, h – постоянная Планка, $\tau(E, V)$ – трансмиссионная функция, которая зависит от энергии носителя заряда (E) и напряжения (V).

В уравнении (1) $f_L(E, T)$ – функция Ферми, которая определяет вероятность нахождения электрона на электроде L с энергией E при температуре T :

$$f_L(E, T) = \frac{1}{e^{(E - \mu_L)/kT} + 1}, \quad (2)$$

здесь $-\mu_L$ химический потенциал электрода L. Аналогичное уравнение справедливо и для электронов на аноде R, только вместо μ_L надо подставить μ_R . Обратим внимание, что при наложении на электроды разницы потенциалов V величина μ_L возрастает на $1/2|e|V$, а μ_R на столько же уменьшается.

Формула Ландауэра основана на представлении об электродах, как макроскопических резервуарах электронов и модели независимых частиц. Согласно уравнениям (1) и (2), температурная зависимость тока определяется фермиевскими распределениями $f_L(E, T)$ и $f_R(E, T)$ электронов на макроскопических электродах, а трансмиссионная функция $\tau(E, V)$ зависит от электронных свойств наноматериала и фактически определяет «прозрачность» материала для электронов. Именно она должна быть рассчитана методами квантовой химии.

2 Метод ЛКАО. Углеродные цепочки – это сопряженные π -системы, поэтому наиболее просто расчет трансмиссионной функции может быть проведен в рамках π -электронного приближения метода МО ЛКАО (простым методом Хюккеля [32]), считая, что базис атомных π -орбиталей нормирован и ортогонален. Пусть ось z ориентирована вдоль углеродной цепочки в направлении от левого электрода к правому. Тогда МО π -типа будут линейными комбинациями p_x и p_y АО атомов С. Из-за вращательной симметрии линейной цепочки АО p_x и p_y не смешиваются, образуя вырожденные π_x и π_y МО. Соответственно можно ограничиться расчетом МО лишь одного типа, например π_x , которые являются комбинацией только p_x орбиталей.

Следуя [28], макроскопические электроды будем моделировать бесконечными, неограниченными с одной стороны, одноатомными цепочками с одной парой вырожденных π -атомных орбиталей на каждом атоме M (рисунок 2), а электронную структуру таких цепочек снова будем оценивать с помощью метода Хюккеля. Для переходных металлов этой парой базисных функций будут d_{xz} и d_{yz} .

Обозначим через $|n\rangle$ базисную АО атома n , тогда в силу ортонормированности $\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}$. В этом базисе в приближении ближайших

соседей отличны от нуля только диагональные матричные элементы гамильтониана H , кулоновские интегралы $e_n = \langle n|H|n \rangle$ и интегралы перескока $t_{nn'} = \langle n|H|n' \rangle$, отвечающие взаимодействию только соседних атомов ($n' = n \pm 1$).

Значения матричных элементов для π орбиталей атомов углерода хорошо известны из теоретической органической химии. Они могут быть взяты, например, из электронных спектров бензола. В фотоэлектронном спектре бензола наблюдают два уровня при $-9,17$ и $-11,96$ эВ [33], отвечающие занятым π состояниям с энергиями $\varepsilon_c + t_{c,0}$ и $\varepsilon_c + 2t_{c,0}$. Откуда $\varepsilon_c = 6,38$ эВ и $t_{c,0} = -2,79$ эВ. В карбине связи С–С короче, чем в бензоле ($1,397 \text{ \AA}$). Соответственно интегралы перескока должны по абсолютной величине возрастать при переходе от бензола к карбину. Зависимость интеграла t_c от длины углеродной связи хорошо известна и описывается уравнением $t_c = kt_{c,0}$, где $t_{c,0}$ – это величина интеграла перескока в молекуле бензола, а k справочная величина, зависящая от длины связей (рисунок 3) [32]. Для полииновой структуры с характерными для неё длинами связей $1,205 \text{ \AA}$ и $1,360 \text{ \AA}$ k составляет $1,38$ и $1,05$, тогда $t_c(1,205 \text{ \AA}) = -3,85$ эВ, а $t_c(1,360 \text{ \AA}) = -2,93$ эВ. Пересчет кулоновских интегралов не требуется, поскольку этот интеграл является характеристикой атома, а не межатомных взаимодействий.

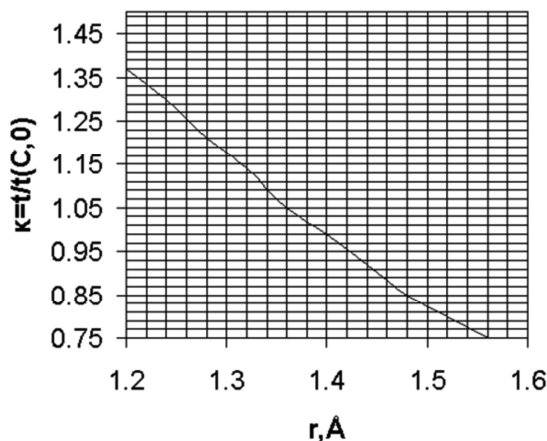


Рисунок 3 – Зависимость константы k от длины π -связи С–С [32]

В качестве материала электродов в нанoeлектронике обычно используют благородные металлы: золото или платину. Для металлов численные значения интегралов ε_M и t_M неизвестны, но по порядку их можно оценить следующим образом. Заметим, что потенциал ионизации у атомов металла меньше при-

лизительно на 20 %, чем у атома С (Pt 8,9 эВ, Au 9,19 эВ, С 11,22 эВ). Это говорит о том, что уровни металла смещены в высокоэнергетическую область относительно уровней углерода, и указывает на то, что $\varepsilon_M > \varepsilon_c$. Для конкретности мы брали в качестве кулоновских интегралов металлов значения $\varepsilon_M = 0,8\varepsilon_c$. При наличии в цепи напряжения V уровни катода смещаются вверх по оси энергии на $1/2|e|V$, а уровни энергии анода вниз на ту же величину, так что будет $\varepsilon_L = \varepsilon_M + 1/2|e|V$ и $\varepsilon_R = \varepsilon_M - 1/2|e|V$. Для интегралов перескока на металле, не конкретизируя материала электродов, мы полагали, что значения $t_M = 2t_{c,0}$. [Если $t_M < t_{c,0}$, т. е. ширина зон металла меньше или порядка ширины зоны карбена, это может ограничить проводимость углеродной цепочки; см. ниже уравнения (12 и 13).] Наконец, для учета взаимодействия между концевыми атомами углеродных и металлических цепочек интеграл перескока брался как среднее арифметическое: $t_{M-C} = 0,5t_C + t_M$.

3 Вычисление трансмиссионного коэффициента. Следуя [28], для расчета трансмиссионного коэффициента обратимся к стационарному уравнению Шрёдингера:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (3)$$

Наша задача найти такие решения этого уравнения, которые отвечают заданному значению энергии E , имеют вид суперпозиции падающей и отраженной волны в области электрода L :

$$|\Psi_L\rangle = |\Psi_{inc}\rangle + |\Psi_{ref}\rangle. \quad (4)$$

и описывают прошедшую волну в области R :

$$|\Psi_R\rangle = |\Psi_{trn}\rangle. \quad (5)$$

Подставляя в уравнение (3) разложение по атомному базису $|\Psi\rangle = \sum \Psi_n |n\rangle$, получаем систему алгебраических уравнений для нахождения коэффициентов разложения Ψ_n :

$$t_{n,n-1}\Psi_{n-1} + (\varepsilon_n - E)\Psi_n + t_{n,n+1}\Psi_{n+1} = 0. \quad (6)$$

Решение этой системы для атомов электродов находится непосредственно, поскольку электроды являются бесконечными цепочками и можно воспользоваться теоремой Блоха. Для катода коэффициенты разложения $|\Psi_L\rangle$ по атомному базису имеют вид:

$$\Psi_n = a_k e^{inkd_L} + b_k e^{-inkd_L}, \quad (7)$$

где первое слагаемое в правой части (7) определяет амплитуду падающей волны, а второе – амплитуду отраженной волны в области атома n . Для анода коэффициенты разложения прошедшей волны по атомному базису имеют вид:

$$\Psi_n = c_k e^{inkd_R}. \quad (8)$$

В уравнениях (7) и (8) d_L и d_R расстояния между соседними атомами в электродах L и R . Для определения зависимости волнового вектора k от энергии E подставим (7) в секулярное уравнение (6). В результате находим:

$$t_L e^{2ikd_L} + (\varepsilon_L - E) e^{-ikd_L} + t_L = 0. \quad (9)$$

Откуда:

$$E = \varepsilon_L - 2t_L \cos(kd_L). \quad (10)$$

и возможные значения энергий проводящих состояний в катоде лежат в интервале

$$\varepsilon_L - 2|t_L| \leq E \leq \varepsilon_L + 2|t_L|. \quad (11)$$

Аналогично электронные состояния для правого электрода описываются уравнением:

$$E = \varepsilon_R - 2t_R \cos(kd_R) \quad (12)$$

и лежат в интервале

$$\varepsilon_R - 2|t_R| \leq E \leq \varepsilon_R + 2|t_R|. \quad (13)$$

Диапазон энергий проводящих состояний в электрической цепи (рис. 1) является пересечением интервалов (11) и (13).

Для определения плотности вероятности тока на атомах электродов воспользуемся зависящим от времени уравнением Шрёдингера и представим волновую функцию в виде разложения по атомному базису $|\Psi(t)\rangle = \sum_n \Psi_n(t) |n\rangle$ с

зависящими от времени коэффициентами $\Psi(t)$, которые должны удовлетворять уравнению:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n(t)}{\partial t} = \sum_n H_{nm} \Psi_n(t), \quad (14)$$

где в приближении ближайших соседей $m = \{n - 1, n, n + 1\}$.

Скорость изменения вероятности нахождения электрона на атоме n будет

$$\frac{d|\Psi_n(t)|^2}{dt} = \Psi_n^*(t) \Psi_n'(t) + \Psi_n(t) \Psi_n'^*(t). \quad (15)$$

Поскольку гамильтониан системы не зависит от времени, $\Psi_n(t) = \Psi_n \exp(-iEt/\hbar)$ и

$$\begin{aligned} \frac{d|\Psi_n(t)|^2}{dt} &= i\hbar \sum_m (\Psi_n^* H_{nm} \Psi_m - \\ &- \Psi_n H_{nm}^* \Psi_m^*) = \frac{2}{\hbar} \sum_m \text{im} \Psi_n^* H_{nm} \Psi_m. \end{aligned} \quad (16)$$

Тогда плотность вероятности переноса электрона в направлении от катода к аноду, с узла $n - 1$ на узел n равна:

$$J_n = \frac{2}{\hbar} \sum_m \text{im} \Psi_n^* H_{n,n-1} \Psi_{n-1}. \quad (17)$$

Подставляя в уравнение (17) выражения (7) и (8) для атомов электродов, получаем выра-

жения для плотности тока вероятности прошедшей, падающей и отраженной волн:

$$J_{inc} = \frac{-2t_L \sin(kd_L)}{\hbar} a_k^* a_k, \quad (18)$$

$$J_{irn} = \frac{-2t_R \sin(Kd_R)}{\hbar} c_K^* c_K, \quad (19)$$

$$J_{ref} = \frac{2t_R \sin(Kd_R)}{\hbar} b_k^* b_k. \quad (20)$$

Откуда вероятность отражения r_k и прохождения τ_k электрона сквозь цепочку принимает вид:

$$r_k = \frac{J_{ref}}{J_{inc}} = \left| \frac{b_k}{a_k} \right|^2, \quad (21)$$

$$\tau_k = \frac{J_{irn}}{J_{inc}} = 1 - r_k = \left| \frac{b_k}{a_k} \right|^2. \quad (22)$$

Таким образом, задача расчета трансмиссионного коэффициента τ_k свелась к определению отношения b_k/a_k . Для вычисления этого отношения при заданных значениях энергии E и напряжения V с помощью уравнений (10) и (12) вычислим произведения kd_L и Kd_R . Тогда для первого и второго атомов анода имеем:

$$\Psi_{N+1} = c_K e^{iK(N+1)d_R}, \quad (23)$$

$$\Psi_{N+2} = c_K e^{iK(N+2)d_R}. \quad (24)$$

Подставляя эти значения Ψ_{N+1} и Ψ_{N+2} в секулярное уравнение (6), теперь можно рассчитать значения Ψ_N для крайнего правого атома в углеродной цепочке с точностью до множителя c_K :

$$\Psi_N = c_K \frac{1}{t_{C-R}} \{ (\varepsilon_R - E) e^{iK(N+1)d_R} + t_R e^{iK(N+2)d_R} \}. \quad (25)$$

Далее с помощью значений Ψ_{N+1} (23) и Ψ_N (25) можно с точностью до этого же множителя c_K определить значение Ψ_{N-1} для следующего атома углеродной цепочки. Эта процедура может быть продолжена, и с точностью до множителя найдены все значения Ψ_N для атомов углеродной цепочки и крайнего правого атома катода. Можно определить и независящее от c_K численное значение $p = \Psi_1/\Psi_0$, отношение коэффициентов разложения для пограничных атомов углеродной цепочки и катода. Тогда для двух концевых атомов катода и для соседнего с ними атома C имеем:

$$\Psi_0 = a_k + b_k \quad (26)$$

$$\Psi_1 = a_k p + b_k p \quad (27)$$

$$\Psi_{-1} = a_k e^{-ikd_L} + b_k e^{ikd_L} \quad (28)$$

Окончательно, подставляя (26), (27) и (28) в секулярное уравнение, находим:

$$\frac{a_k}{b_k} = -\frac{t_L e^{-ikd_L} + \varepsilon_L - E + t_L p}{t_L e^{ikd_L} + \varepsilon_L - E + t_L p}. \quad (29)$$

Результаты расчетов. Результаты расчетов энергии электронных уровней молекулы C_{20} вместе с зависимостью трансмиссионного коэффициента $\tau(E, V)$ от энергии и приложенного к электродам напряжения приведены на рисунок 4. Можно видеть, что трансмиссионный коэффициент является осциллирующей функцией энергии. За исключением двух несвязывающих уровней, расположенных вблизи $\varepsilon_\pi = -6,4$ эВ, каждому электронному уровню молекулы соответствует пик на энергетической зависимости с $\tau \approx 1$. Эти пики отвечают резонансному переносу электрона между электродами. Изменения τ в зависимости от напряжения, первоначально довольно слабые, при большом напряжении $V=16$ В приводят к заметному уменьшению высоты пиков функции $\tau(E)$, а значит – к снижению прозрачности материала для электронов.

Зная зависимость $\tau(E, V)$, можно рассчитать ток и проводимость карбина C_{20} как функцию энергии уровня Ферми электродов. Для $T=0K$, когда фермиевское распределение электронов на электродах имеет вид ступенчатой функции, и $V=0V$ проводимость $G = dI/dV$ прямо определяется значением τ для уровня Ферми E_F : $G(0, 0) = 2G_0\tau(E_F, 0)$, где двойка возникает из-за двух возможных направлений электронного спина, а величина $G_0=2e^2/h=(12,6kOm)^{-1}$ – это так называемый квант проводимости. Если положение уровня Ферми совпадает с положением максимума на кривой $\tau(E, 0)$, то проводимость углеродной цепочки достигает значения $2G_0$ – теоретического предела проводимости молекулярного проводника.

Зная положения уровня Ферми металла относительно электронных уровней карбина, теперь с помощью уравнения Ландауэра можно рассчитать вольт-амперные характеристики электрической цепи с одноатомным углеродным проводом. На рисунке 5 приведен пример результатов такого расчета для случая $T=0K$ и $E_F=-13,4$ эВ, т.е. когда все занятые электронные состояния нанопровода расположены на небольшом расстоянии (0,3 эВ) под занятыми уровнями карбина. При $V < 0,3$ В ток в системе не идет, поскольку электроны катода распо-

ложены ниже проводящих каналов карбина. Дальнейшее повышение напряжения приводит к смещению электронов катода в область проводящих электронных уровней и возникновению электрического тока в цепи. Зависимость тока от напряжения – сглаженная ступенчатая кривая, каждая ступенька отражает появление очередного электронного уровня карбина в щели между занятыми электронными состояниями катода и анода и соответствует пикам трансмиссионного коэффициента.

Рисунок 6 иллюстрирует зависимость проводимости цепочки от напряжения для случая $T=0K$ и $E_F=-13,4$ эВ. При напряжении менее 0,5 эВ проводимость нулевая, а при дальнейшем повышении напряжения осциллирует, изменяясь при этом от двух до 10 раз.

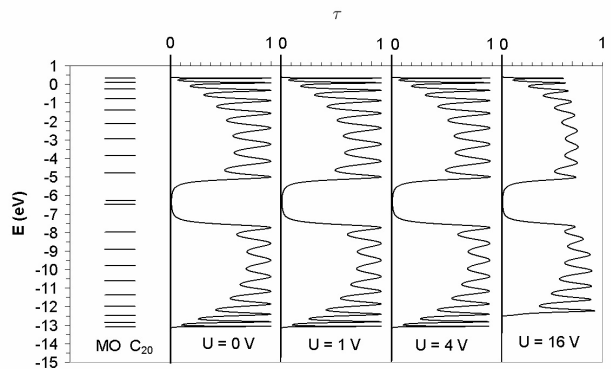


Рисунок 4 – Зависимости энергии π МО и трансмиссионного коэффициента от энергии и напряжения для цепочки C_{20} , находящейся в контакте с электродами

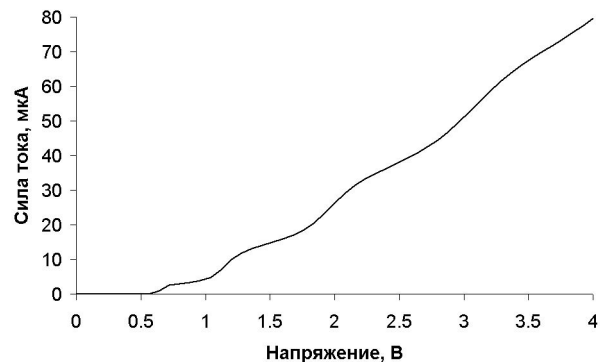


Рисунок 5 – Зависимости тока в C_{20} от напряжения

Энергетическая зависимость трансмиссионного коэффициента симметрична относительно точки $\alpha_\pi = -6,4$ эВ. Поэтому практически такими же первоначально нулевыми, а далее ступенчатыми и осциллирующими, как показано на рисунке 5 и рисунке 6, будут ток и проводимость цепочки, если уровень Ферми электродов расположен непосредственно над π состояниями карбина. Если E_F лежит в области от -6 до -7 эВ,

где трансмиссионный коэффициент практически нулевой, кривые тока и проводимости близки к тому, что приведено на рисунке 5 и рисунке 6. Если уровень Ферми оказывается в области связывающих или разрыхляющих состояний карбина, исчезают участки нулевого тока и проводимости и несколько сглаживаются зависимости тока и проводимости от напряжения. К сглаживанию этих кривых приводит и повышение температуры.

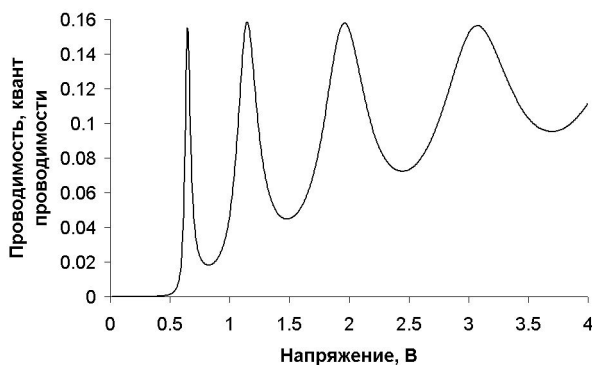


Рисунок 6 – Зависимость проводимости цепочки от напряжения для случая, когда уровень Ферми материала электродов находится ниже собственных значений энергии молекулярных орбиталей цепочки

Заключение. Изучена квантовая проводимость одноатомной углеродной цепочки (карбина). Обсуждены зависимости тока и проводимости в карбине от напряжения и температуры. Результаты могут быть использованы для дизайна молекулярных электронных устройств.

Все результаты были получены в ходе выполнения государственного контракта №16.513.11.3051 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно технологического комплекса России на 2007-2013».

Работа поддержана РФФИ (грант 11-03-00691).

Библиографический список

1. Tans S. J., Verschueren R. M., Dekker C. Room temperature transistor based on a single carbon nanotubes // *Nature (London)* 1998 V. – 393. – P. 49-51.
2. Postma, H. W., Teepen Ch. T., Yao Z., Grifoni M., Dekker C. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature // *Science*. 2001. – 293. – P. 76-79.
3. Kreupl F. Electronics: Carbon nanotubes finally deliver // *Nature*. V. – 484, 2012 – P. 321-322.
4. Franklin A. D. and Chen Z. Length scaling of carbon nanotube transistors // *Nature Nanotechnology*. 2010. – V. 5. – P. 858-862.
5. Schwierz F. Graphene transistors // *Nature Nanotechnology*. 2010. – V. 5. – P. 487-496.
6. Kitamura M.Y., Kuzumoto M., Kamura S., Aomori A., and Arakawa Y. High-performance fullerene C60

thin-film transistors operating at low voltages // *Appl. Phys. Lett.* 2007. – V. 91. – P. 183514.

7. Ullah M., Singh T.B., Sitter H., Sariciftci N.S. Meyer-Neldel rule in fullerene field-effect transistors // *Appl Phys A*. 2009. – V. 97. – P. 521-526.

8. Kushmerick J. Nanotechnology: Molecular transistors scrutinized // *Nature*. 2009. – V. 462. – P. 994-995.

9. Hwang J., Pototschnig M., Lettow R., Zumofen G., Renn A., Gotzinger S., and Sandoghdar V. A single-molecule optical transistor // *Nature*. 2009. – V. 460. – P. 76-80.

10. Song H., Kim Y., Jang Y.H., Jeong H., Reed M.A., and Lee T. Observation of molecular orbital gating // *Nature*. 2009. – V. 462 – P. 1039-1043.

11. Сладков А. М., Кудрявцев Ю.П. Алмаз, Графит, карбин: аллотропные формы углерода // *Природа*. 1969. – 58 – С. 37-44.

12. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В. Изв. Акад. Наук., Сер. Хим. 1993. – 3. – С. 450.

13. Korshak V.V., Kudryavtsev Yu.P., Khvostov V.V., Guseva M.B., Babaev V.G. and Rylova O.Yu. Electronic structure of carbynes studied by Auger and electron energy loss spectroscopy // *Carbon*. 1987. – V. 25. – No. 6. – P. 35-73.

14. Kudryavtsev Yu.P., Baytinger E.M., Kugeev F.F., Korshak Yu.V. and Evsyukov S.E. Electronic structure of carbyne studied by x-ray photoelectron spectroscopy and x-ray emission spectroscopy // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1990. – V. 50. – P. 295-307.

15. Kudryavtsev Yu.P., Heimann R.B., Evsyukov S.E. Carbynes: advances in the field of linear carbon chain compounds // *J Mater Sci*. 1996. V. 31. – P. 5557-71.

16. Whittaker A.G. Carbon: a new view of its high-temperature behavior // *Science*. 1978. V. 200. – P. 763-4.

17. Smith P.P.K., Buseck P.R. Carbyne forms of carbon: do they exist? *Science*. 1982. – V. 216. – P. 984-6.

18. Heimann R.B., Kleiman J., Salansky N.M. Unified structural approach to linear carbon polytypes // *Nature*. 1984. – V. 306. – P. 164-7.

19. Whittaker A.G. Forms of carbon: evidences for their existence // *Science*. 1985. – V. 229. – P. 485-487.

20. Smith P.P.K. and Buseck P.R. Response to ref. [19] // *Science*. 1985. – V. 229. – P. 486-7.

21. Li S.-Y., Zhou H.-H., Gu J.-L., Zhu J. Carbyne really exist? carbynes in expanded graphite // *Carbon*. 2000. – V. 38. – P. 929-941.

22. Zhao X., Ando Y., Liu Y., Jinno M., and Suzuki T. Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube // *Phys. Rev. Lett.* 2003. – V. 90. – No. 18. – P. 187401.

23. Eisler S., Slepikov A.D., Elliott E., Luu T., McDonald R., Hegmann F., and Tykwinski R.R. Polyyenes as a model for carbyne: synthesis, physical properties, and nonlinear optical response // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. – V. 127. – P. 2666-2676.

24. Chalifoux R.R. and Tykwinski W.A. Synthesis of polyyenes to model the sp-carbon allotrope carbyne // *Nature Chemistry*. 2010. – V. 2. – P. 967-971.

25. Haley M. M. On the road to carbyne // *Nature Chemistry*. 2010. – V. 2. – P. 912-913.

26. Okada H. S., Iwasaki K., Kijima M., Shirakawa H. Electronic structures of cumulene type carbene model compounds: a typical example of one-dimensional quantum well // Chem. Phys. Lett. 2003. V. – 372.– P. 59–65.

27. Варфоломеева Т.Д., Попова С.В., Ляпин А.Г., Бражкин В.В., Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е. Структурные превращения кумуленовой формы аморфного карбина при высоком давлении // Письма в ЖЭТФ. 1997. – N. 66, №. 4. – С. 237-242.

28. Chen, An-Van. Basic theory of electron tunneling and ballistic transport in nanostructures // Handbook of theoretical and computational nanotechnology / Eds M. Rieth, W. Shommers – American Scientific Publishers, 2006 – V.1. – P. 311-377.

29. Nazarov Yu. and Blanter Ya. Quantum transport. Introduction to nanoscience. 2009. – Cambridge University Press. 591 P.

30. Landauer R. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices // Phil. Mag. – 1970. – V. 21. – P. 863-867.

31. Buttiker M. Scattering theory of current and intensity noise correlations in conductors and wave guides // Phys. Rev. B. 1992. – V. 46.– P. 12485-1257.

32. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, – 1965. 600 С.

33. Кирилин Д.В., Бреславская Н.Н., Дьячков П.Н. Гетеропереходы на основе химически модифицированных углеродных нанотрубок // ДАН. 2000. – Т. 374– С. 68-73.

УДК 546.2; 537.312

С.А. Козюхин, Х.Ф. Нгуен, М. Вереш, В.Х. Кудоярова, И.В. Разумовская

ЛЕГИРОВАНИЕ ИЗОМОРФНЫМИ ПРИМЕСЯМИ МАТЕРИАЛОВ ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ Ge-Sb-Te ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Исследовано влияние легирования изоморфными примесями Bi и Sn, а также In на структуру ближнего порядка аморфных пленок Ge₂Sb₂Te₅, применяемых в устройствах фазовой памяти, методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Показано, что смещение основных полос 125 см⁻¹ и 153 см⁻¹ в спектре КРС определяется типом примеси и её концентрацией. Изучено влияние изотермической кристаллизации (T_{кр}=170 °C) на спектры КРС тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, легирование, аморфные пленки, фазовая память, GST225.

Введение. Разработка и развитие современных видов памяти являются одними из основных факторов, способствующих прогрессу современных информационных технологий. При этом особое значение имеет разработка принципиально новых типов памяти, обладающих расширенными функциональными возможностями.

Тонкопленочные материалы на основе химических соединений, лежащих на линии квазибинарного разреза GeTe–Sb₂Te₃, интенсивно исследуются в последнее десятилетие, что обусловлено их применением в устройствах так называемых «фазовой памяти» (ФП), в частности оптических дисках хранения информации различных форматов: CD-ROM, DVD-RAM, DVD-R/RW, DVD+R/RW и дисках последнего поколения формата Blu-Ray, и ячейках энерго-независимой памяти с произвольным доступом (Phase Change Random Access Memory или PC-RAM) [1], управляемых электрическим импульсом, которые по оценкам экспертов могут

составить конкуренцию в ближайшее время флэш-памяти (Flash Memory) [2].

Соединения системы Ge-Sb-Te (GST), в частности соединение Ge₂Sb₂Te₅ (GST225), обеспечивают оптимальные температуры фазовых переходов и времена фазовых переходов в наносекундном диапазоне. Несмотря на пристальный интерес к материалам системы Ge-Sb-Te и очевидный коммерческий успех оптических дисков памяти, некоторые вопросы, касающиеся природы этих материалов, в настоящее время не до конца поняты. В частности, мало изучена роль легирующих добавок в процессах фазового перехода, являющегося ключевым звеном в работе устройств ФП. Для аморфных полупроводников известно, что введение некоторых легирующих элементов, в частности висмута и индия, влияет на структуру ближнего порядка аморфной матрицы, электронные и оптические свойства, на плотность дефектов [3-5] и, как результат, это может влиять на механизм электронного переключения. Одним из перспективных направлений

является использование изоморфных добавок. Для системы Ge-Sb-Te в качестве изоморфных примесей можно использовать такие элементы, как висмут и олово. Данная работа посвящена изучению тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ легированных Bi и Sn, а также In методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Целью данной работы является исследование влияния легирования изоморфными примесями Bi и Sn, а также In на структуру ближнего порядка аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, применяемых в устройствах фазовой памяти, методом спектроскопии КРС.

Экспериментальная часть. Аморфные слои состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ были получены методом термического осаждения в вакуумной камере на подложки монокристаллического Si (100). Остаточное давление составляло 10^{-4} Па, максимальная температура испарителя была 630°C , температура подложки не превышала 50°C , что позволяло получать пленки в аморфном состоянии. В качестве исходного состава для напыления использовали поликристаллический $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, синтезированный из элементов полупроводниковой степени чистоты. Фазовый состав полученных аморфных пленок определялся по данным рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX, Cu K_α $\lambda=0,15481$ нм).

Для элементного анализа тонких пленок применялся метод обратного резерфордского рассеяния (ОРР) (ПИЯФ РАН, точность метода $\pm 5\%$), в котором исследуемый образец в вакуумной камере установки облучался дейтронами с энергией $E_d = 1,0$ МэВ при токе дейтронов на образце до 100 нА и диаметре пучка 0,3 см. Вторичные частицы регистрировались планарным кремниевым детектором с энергетическим разрешением $\Delta E = 10$ кэВ для $E_\alpha = 2,7$ МэВ, установленным под углом $\varphi = 135^\circ$ к направлению пучка. Также для анализа применялся рентгеновский микроанализ (РСМА САМЕВАХ).

Кристаллические пленки получены путем отжига аморфных пленок при температуре 170°C в течение 5 часов. Выбор температуры отжига обусловлен кристаллизацией состава GST225 согласно литературным данным [1, 2].

Измерения проводились на комбинационном спектрометре Renishaw 1000 с разрешением 1 см^{-1} . Диодный лазер (785 нм) служил источником возбуждения. Диаметр пятна лазерного пучка составлял 1 мкм. Были получены спектры в диапазоне $30\text{--}450\text{ см}^{-1}$ для тонких пленок GST225 и GST_{225} , легированных Bi, In и Sn с различными массовыми долями легирующей примеси (0,5 %, 1 % и 3 %).

Чтобы сравнить интенсивности и положения полученных пиков КРС, проводилась нормировка всех спектров относительно пика 63 см^{-1} , положение и интенсивность которого не менялись в данном эксперименте. Предполагалось, что этот пик не относится к оптическим модам исследуемых веществ, а является суперпозицией характеристик используемого фильтра, который отсекает в спектре линии возбуждения лазера, и пика с максимумом менее 50 см^{-1} , например, бозоновского пика.

Полученные спектры КРС аппроксимировались распределением Гаусса при критерии согласия не хуже, чем $R^2=0,996$.

Результаты измерений и обсуждение. **Спектры КРС аморфных тонких пленок GST225.** Спектры КРС тонких аморфных пленок GST225 исследовались во многих работах [6-9], при этом, поскольку тонкие пленки были получены в разных лабораториях различными методами напыления, то наблюдалось некоторое расхождение экспериментальных данных.

На рисунке 1 показан экспериментальный спектр КРС для аморфных пленок a-GST225. Наблюдалось четыре пика разной интенсивности: 80 , 125 , 153 и 300 см^{-1} , после аппроксимации всех спектров распределением Гаусса они обозначены как A, B, C и D соответственно.

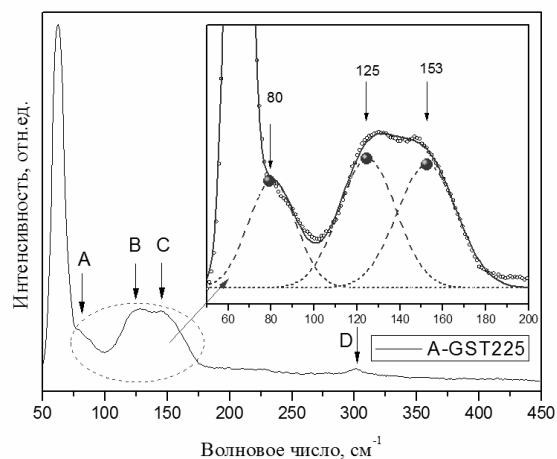


Рисунок 1 – Спектры КРС для аморфных пленок a-GST225

Два наиболее интенсивных пика B и C были исследованы во многих работах, например [6-10]. Пик A ($\sim 80\text{ см}^{-1}$) наблюдался гораздо реже, можно отметить исследования Nemes et al [6], в котором был зафиксирован пик $\sim 90\text{ см}^{-1}$, и работу Yoon et al. [11] (пик вблизи 78 см^{-1}). Слабый по интенсивности пик D вблизи 300 см^{-1} не наблюдался в спектрах КРС аморфных пленок -GST225, но проявляется в спектре кристаллических пленок k-GST225 [8]. Выполненные

теоретические расчеты оптических мод для а-GST225 также выявили пики 143 см^{-1} и 160 см^{-1} [12], что в целом коррелирует с экспериментом. Помимо исследований методом КРС, другие близкие методы, например когерентного рассеяния фононов, также показали похожие результаты, а именно наличие интенсивных пиков $3,7\text{ ТГц}$ (123 см^{-1}) и $4,8\text{ ТГц}$ (160 см^{-1}) [13].

Из выполненного нами анализа литературы следует, что пик А приписывают колебаниям Е моды структурных единиц типа тетраэдр GeTe_4 [14] (см. рисунок 2).

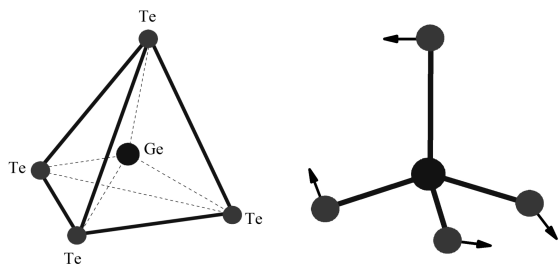


Рисунок 2 – Колебание Е моды в GeTe_4 тетраэдре

Колебание пика В связано с колебанием A_1 моды тетраэдров $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ ($n=1,2$), связанных между собой вершинами (см. рисунок 3). Данный вывод был сделан в работе [14] при анализе спектров КРС аморфных пленок а-GeTe. В пользу вывода о существовании структурных единиц $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ ($n=1,2$), включая наличие гомополярных связей Ge-Ge, также говорят результаты EXAFS [15]. Нужно отметить, что ранее было обнаружено, что такие структурные единицы возможны также в дихалькогенидах германия типа GeSe_2 и GeS_2 согласно [16, 17].

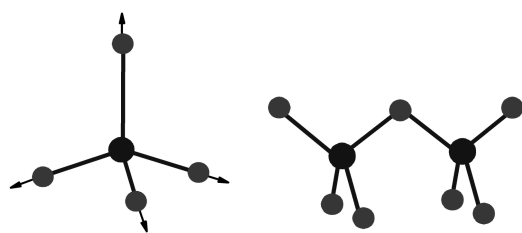


Рисунок 3 – Колебание A_1 моды $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ ($n=1, 2$) структурных единиц

При обсуждении пика С в литературе приводятся несколько альтернативных мнений. Некоторые авторы полагают, что этот пик связан с колебаниями химической связи Te – Te [18, 19, 20]. В то же время в работе Andrikorou et al. [8] показано, что пик С $\sim 150\text{ см}^{-1}$ можно приписать колебаниям связей Sb – Te в структурных единицах Sb_2Te_3 . Еще одно альтернативное мнение приводится в работе [7], в которой эта мода приписывается колебаниям структурных единиц типа GeTe_4 тетраэдра,

связанного по ребрам (см. рисунок 4), по аналогии с соединением GeSe_2 [16].

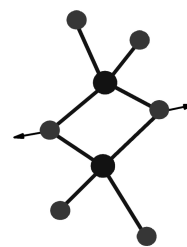


Рисунок 4 – Колебание структурных единиц типа GeTe_4 тетраэдра, связанного по ребрам

По нашему мнению, наиболее убедительной представляется точка зрения, представленная в [8], что пик в районе $\sim 150\text{ см}^{-1}$ связан с колебаниями подсистемы Sb_2Te_3 . В пользу данного утверждения говорит тот факт, что согласно исследованиям EXAFS [15, 21] гомополярных связей Te-Te и Sb-Sb в аморфных пленках а-GST225 не обнаружено. В расчетной работе [22] указанная точка зрения была конкретизирована и было установлено, что пик С соответствует колебаниям моды A_{1g}^2 структурных единиц Sb_2Te_3 (см. рисунок 5). Данный вывод коррелирует с теоретическими расчетами и экспериментальными данными для соединения Sb_2Te_3 , для которого наблюдались пики вблизи 151 см^{-1} [23] и в интервале $165-167\text{ см}^{-1}$ [11, 24].

Слабый по интенсивности пик D в районе 300 см^{-1} соответствует, согласно литературным данным, растяжению связи Ge-Ge в этаноподобном кластере (см. рисунок 6) [17] либо колебаниям связи Ge-Ge в чистом германии [25].

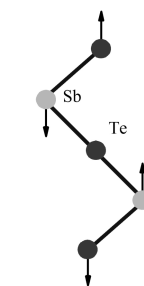


Рисунок 5 – Колебание структурных единиц A_{1g}^2 моды Sb_2Te_3

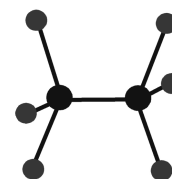


Рисунок 6 – Структурные единицы растяжения связи Ge-Ge в этаноподобном кластере

Спектры КРС аморфных тонких пленок GST225, легированных висмутом. Как указы-

валось выше, данные тонкие пленки были получены термическим напылением поликристаллического GST225, предварительно легированного висмутом. По данным метода ОРР количество вошедшего в пленки висмута с погрешностью 10 % не отличается от содержания допанта в исходном материале. Данные элементного анализа представлены в таблице 1, из которой видно, что существует также прямо пропорциональная зависимость между содержанием легирующей примеси в исходном поликристалле и в тонкой пленке.

Анализ спектров показал, что для тонких пленок a-GST225, легированных 1 и 3 вес.% Bi, положения наиболее интенсивных пиков В и С не изменились относительно чистой пленки состава GST225 и соответствуют следующим значениям рамановских сдвигов: 125 ± 1 и 151 ± 2 см^{-1} (см. рисунок 7), интенсивности данных полос также не изменились.

Для пленок же с содержанием висмута 0,5 вес % были отмечены изменения как интенсивностей, так и положения пиков В и С, относительно нелегированной пленки. Значения максимумов полос равны соответственно 133 и 148 см^{-1} . На рисунке 7 эти пики обозначены как B_1 и C_1 . Смещение полосы С в низкочастотную область можно объяснить тем, что при «малых» концентрациях легирование происходит только по принципу замещения сурьмы на висмут и появлением в матрице, наряду со структурными единицами Sb_2Te_3 , также фрагментов Bi_2Te_3 .

Известно, что в кристаллах Bi_2Te_3 полоса 133 см^{-1} приписывается колебаниям моды A_{1g}^2 , это было установлено в экспериментальной работе Richter et al. [23], а также при теорети-

ческих расчетах в работе [24], в которой показано, что моде A_{1g}^2 соответствует колебание 132.9 см^{-1} . Так как в соединении GST225 помимо подрешетки теллурида сурьмы есть также подрешетка теллурида германия, то изоморфное замещение сурьмы на висмут также должно приводить и к изменениям колебаний в тетраэдрах германия $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ ($n=1,2$). Если предположить, что при внедрении висмута данные структурные единицы искажаются и станут менее симметричными, например, за счет увеличения доли тетраэдров с $n=2$, то это должно приводить к смещению колебаний в высокочастотную область согласно [14], что и наблюдается в эксперименте.

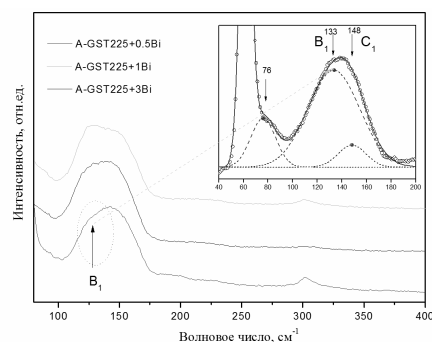


Рисунок 7 – Спектры КРС тонких пленок a-GST225, легированных Bi

При увеличении концентрации Bi выше 0,5 вес.% спектры КРС легированных и чистых пленок практически не различаются, это может служить указанием на изменение механизма вхождения висмута в аморфную матрицу. Наличие двух механизмов приводит к их взаимной компенсации, при этом спектры КРС чистой и легированной пленки совпадают.

Таблица 1 – Данные элементного анализа аморфных тонких пленок GST225, легированных висмутом

Исходный материал	Состав тонкой пленки по данным ОРР (атом. ед.), точность метода не хуже, чем $\pm 5\%$				Содержание висмута пленке (вес.%, расчет)	Толщина пленки, нм
	Ge	Sb+Te	Висмут	Кислород		
GST225+Bi (0.5 вес. %)	2	6.80 ± 0.20	$0.024 \pm 0,010$	$< (0.12 \pm 0.04)$	0,48	210 ± 10
GST225+Bi (1 вес. %)	2	6.86 ± 0.20	0.053 ± 0.010	$< (0.20 \pm 0.06)$	1,07	170 ± 10
GST225+Bi (3 вес. %)	2	6.90 ± 0.20	$0.14 \pm 0,010$	$< (0.10 \pm 0,04)$	2,75	190 ± 10

Таблица 2 – Данные элементного анализа аморфных тонких пленок GST225, легированных индием

Исходный материал	Состав пленки по данным РСМА (атом. доли)				Содержание индия в пленке (вес.%, расчет)
	Ge	Sb	Te	In	
GST225+In (0.5 вес. %)	0.22363	0.22345	0.54828	0.00464	0,45
GST225+In (1 вес. %)	0.19840	0.26493	0.52801	0.00867	0,96
GST225+In (3 вес. %)	0.19096	0.26726	0.50644	0.03534	3,80

Спектры КРС аморфных тонких пленок GST225, легированных индием. Выполненный элементный анализ методом РСМА показал, что количество индия в тонких пленках практически соответствует его содержанию в исходном материале. Данные представлены в таблице 2.

На рисунке 8 показаны спектры КРС аморфных тонких пленок а-GST225, легированных индием. Помимо четырех пиков с максимумами в районе 77, 120, 148 и 300 см^{-1} , которые коррелируют с вышеописанными спектрами как по значениям волновых чисел, так и по соотношению интенсивностей, легирование In приводит к появлению слабого по интенсивности пика в районе 220 см^{-1} , чего не наблюдалось в случае легирования висмутом, причем интенсивность пика максимальна в случае минимального содержания индия в пленке, т.е. при концентрации 0,5 вес.%. Данный пик обозначен как E на рисунке 8.

Для всех использованных концентраций In в пленке (0,5; 1 и 3 вес.%) оба интенсивных пика B и C смещены в низкоэнергетическую область на одинаковую величину 5 см^{-1} относительно нелегированной пленки, что можно связать со значительным уменьшением энергии химической связи In-Te (218 кДж/моль) по сравнению со связями Ge-Te (402 кДж/моль) и Sb-Te (299 кДж/моль) согласно [26], поскольку предполагается, что индий может встраиваться как в подрешетку германия, так и в подрешетку атомов сурьмы.

Слабый по интенсивности пик E в районе 220 см^{-1} может быть приписан колебаниям F_2 моды тетраэдра GeTe_4 (несимметричные растяжения на рисунке 9), так как аналогичный пик наблюдался в структуре тетраэдрических стекол GeS_2 и GeSe_2 [6, 16] и аморфных пленок GeTe [14, 27], которые изоструктурны с GST225.

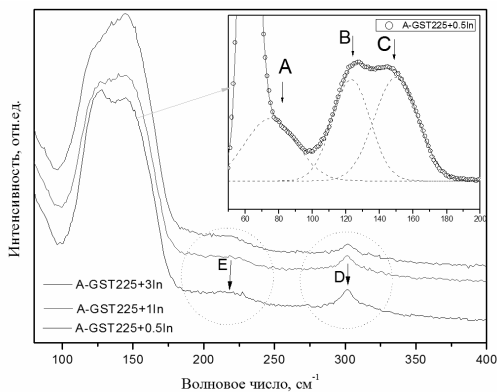


Рисунок 8 – Спектры КРС тонких пленок а-GST225, легированных In

Нужно отметить, что при легировании индием интенсивность пика D в районе 300 см^{-1}

возрастает относительно чистых пленок а-GST225. Это можно объяснить ростом концентрации этаноподобных структурных единиц в присутствии атомов индия.

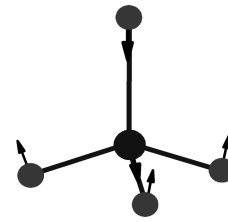


Рисунок 9 – Колебание несимметричного растяжения F_2 моды GeTe_4 тетраэдра

Спектры КРС аморфных тонких пленок GST225, легированных оловом. Германий и олово являются изоморфными элементами, поэтому предполагалось, что при легировании пленок GST225 олово, прежде всего, будет замещать позиции германия. Элементный анализ методом РСМА показал, что количество олова в тонких пленках коррелирует с его содержанием в исходном материале. Данные представлены в таблице 3.

При анализе спектров КРС было выявлено, что в спектрах легированных пленок не проявляется пик D в районе 300 см^{-1} ; пики B и C смещаются в низкоэнергетическую область относительно нелегированной пленки, соответственно 117 и 145 см^{-1} на рисунке 10 для тонкой пленки а-GST225+Sn 0,5 вес.%.

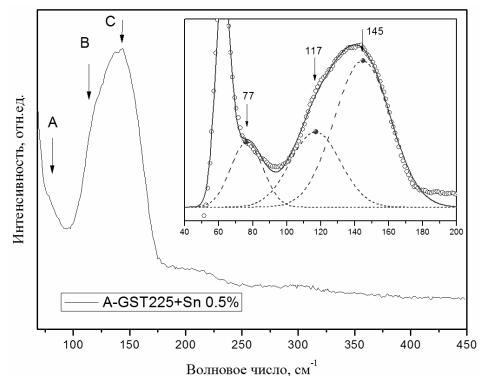


Рисунок 10 – Спектры КРС тонких пленок а-GST225, легированных Sn 0.5 вес.%

Для тонкой пленки а-GST225+Sn 3 вес. %, пики B и C смещаются еще больше в низкоэнергетическую область, до значений 108 см^{-1} и 140 см^{-1} (см. пики B2 и C2 на рисунке 11).

Так же как и в случае легирования индием, можно полагать, что смещение пиков B и C в низкочастотную область обусловлено снижением энергии химической связи в тетраэдрах с 402 кДж/моль для связи Ge-Te до 319,2 кДж/моль для связи SnTe [26]. Кристаллические пленки к-GST225. Анализ литературных данных

показал, что в спектрах КРС кристаллических пленок к-GST225 наблюдаются две широкие полосы с максимумами ~ 110 и ~ 160 см^{-1} [10, 19].

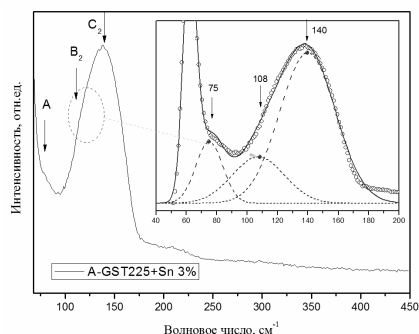


Рисунок 11 – Спектры КРС тонких пленок а-GST225, легированных Sn 3 вес. %

В работе [19] такие моды приписывались колебаниям в GeTe_4 тетраэдре и SbTe_3 пирамиде или связи Sb-Sb в этиленоподобных структурных единицах типа $(\text{Te}_2)\text{Sb-Sb}(\text{Te}_2)$ или $(\text{TeSb})\text{Sb-Sb}(\text{Te}_2)$. Как видно на рисунке 12, спектры имеют три пика: 94, 127 и 153 см^{-1} (A, B, C соответственно), при этом наиболее интенсивные пики B и C становятся более структурированными по сравнению с аналогичными полосами для аморфных пленок GST225, что выражается в уменьшении на 8 см^{-1} их полуширины [соответственно, 27 (28) и 19 (20)]. Положения же максимумов полос B и C и их интенсивности после кристаллизации не изменились.

Поскольку кристаллическая структура является более упорядоченной (чем аморфная) уже на уровне ближнего порядка, но принципиально ближний порядок не претерпевает изменений, то такой результат представляется естественным. На первый взгляд данный результат не соответствует данным работы Колобова [28], в которой предлагается модель фазового перехода для

пленок GST225, согласно которой ближний порядок аморфной пленки является более упорядоченным по сравнению с кубической (типа NaCl) кристаллической структурой, и одним из аргументов в пользу этого является большая жесткость мод КРС в аморфной фазе. На наш взгляд, в материалах фазовой памяти важную роль играет метод кристаллизации. В работе [28] для кристаллизации применялся лазерный луч, аналогичный лазеру, применяемому в оптических дисках. В нашем же исследовании для кристаллизации использовался изотермический отжиг в течение длительного времени.

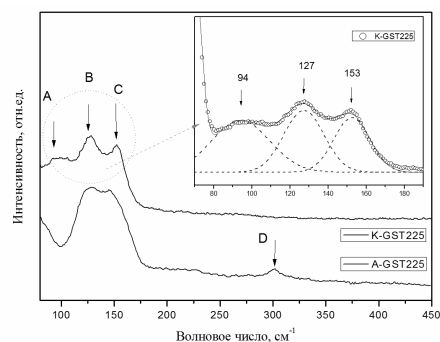


Рисунок 12 – Спектры КРС для кристаллических пленок GST225 по сравнению с аморфными

Заключение. Установлены параметры пиков КРС для аморфных тонких пленок а-GST225, а также возможная их интерпретация на основе анализа литературных данных. В табл. 4 представлены эти данные.

Легирование аморфных пленок висмутом, индием и оловом в концентрациях от 0,5 до 3 вес.%, что подтверждено результатами элементного анализа, приводит к смещению наиболее интенсивных полос B и C в низкоэнергетическую область спектра, за исключением случая легирования висмутом, когда пик B сдвигается в высокочастотную область.

Таблица 3 – Данные элементного анализа аморфных тонких пленок GST225, легированных оловом

Исходный материал	Состав пленки по данным РСМА (атом. доли)				Содержание олова в пленке (вес.%, расчет)
	Ge	Sb	Te	Sn	
GST225+Sn (0.5 вес. %)	0.21564	0.24003	0.53824	0.00609	0.62
GST225+Sn (1 вес. %)	0.19794	0.24003	0.55315	0.008887	0.93
GST225+Sn (3 вес. %)	0.15037	0.31057	0.49608	0.04298	3.80

Таблица 4 – Параметры пиков в результате обработки спектры КРС

Пики	Типы колебания структурных единиц	Сдвиг, λ (см^{-1})	Полуширина, $\Delta\lambda$ (см^{-1})	Интенсивность (нормированная)
A	E моды GeTe_4	80	22	25,6
B	$\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ ($n=1,2$)	125	27	37,1
C	A_{1g}^2 моды Sb_2Te_3	153	28	37,3
D	Растяжение связи Ge-Ge в этаноподобном кластере или чистом тетраэдре Ge	300	-	-

Изотермическая кристаллизация аморфной пленки GST225 приводит к уменьшению ширины основных пиков В и С на 8 см^{-1} , что можно интерпретировать как упорядочение ближнего порядка как подрешетки германия, так и подрешетки сурьмы.

Работа поддержана РФФИ (проект 11-03-00269) и выполнялась с использованием оборудования РЦЗМкп при РГРТУ при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Библиографический список

1. Meinders E. R., Mijiritskii A. V., van Pieterse L., Wuttig M. Optical Data Storage Phase-Change Media and Recording. Philips Research Book Series. V.4. Berlin. Springer-Verlag. 112 P. 2006.
2. Козюхин С.А., Шерченков А.А., Новоторцев В.М., Тимошенков С.П., Российские нанотехнологии. Том 6, № 3-4. С. 194-198, (2011).
3. T-Y Lee, Ki-B. Kim, B-Ki Cheong et al. Thin film alloy mixtures for high speed phase change optical storage: A study on $(\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4)_{1-x}(\text{Sn}_1\text{Bi}_2\text{Te}_4)_x$ // Appl. Phys. Lett. V.80 (2002), P. 3313-3315.
4. Wang K., Wamwangi D., Ziegler S., Steimer C., and Wuttig M. // J. Appl. Phys. V.96 (2004), P. 5557-5562.
5. Ambika, P.B. Barman, J. Non-Oxide Glasses Vol. 3, No. 2, 2012, P. 19 - 24.
6. P. Němec, A. Moreac, V. Nazabal, M. Pavlišta, J. Přikryl, and M. Frumar, // J. Appl. Phys. 106, 103509 (2009).
7. Bastiani R. De, Piro A. M., Grimaldi M. G., Rimini E., Baratta G. A., and Strazzulla G., // Appl. Phys. Lett. 92, 241925 (2008).
8. Andrikopoulos K. S., Yannopoulos S. N. et. al., J. Phys. Chem. Solids. 2007, № 68, P. 1074-1078.
9. Kozyukhin S.A., Kudoyarova V.H., Nguyen H.P., Smirnov A., and Lebedev V., // Phys. Status Solidi C 8, No. 9, P. 2688-2691 (2011).
10. Bastiani R. De, Carria E., Gibilisco S., Mio A., Bongiorno C., Piccinelli F. et. al., // J. Appl. Phys. 107, 113521 (2010).
11. Yoon H.R., Jo W., Cho E., Yoon S., Kim M., J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3757-3761.
12. Gabriele C. Sosso, Sebastiano Caravati, Riccardo Mazzarello, and Marco Bernasconi, // Phys. Rev. B 83, 134201 (2011).
13. Forst M., Dekorsy T., Trappe C., Laurenzis M., Kurz H., and Bechevet B., // Appl. Phys. Lett. 77, 1964 (2000).
14. Andrikopoulos K.S., Yannopoulos S.N., Kolobov A.V., Fons P., and Tominaga J. // J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006).
15. Lucovsky G., Baker D. A., Paesler M. A. and Phillips J. C., // J. Non-Cryst. Solids 353, 1713 (2007).
16. Sugai S. // Phys. Rev. B 35, 1345 (1987).
17. Koblar Jackson, Arlin Briley, and Shau Grossman, // Phys. Rev. B: Condens. Matter, 60 (1999).
18. Tominaga J. and Atoda N. Jpn // J. Appl. Phys., Part 2 38, L322 (1999).
19. Liu B., Song Z. T., Zhang T., Feng S. L., and Chen B. M., // Chin. Phys. 13, 1947 (2004).
20. Satoh H., Sugawara K., and Tanaka K, // J. Appl. Phys. 99, 024306 (2006).
21. Baker D.A., Paesler M.A., Lucovsky G., Agarwal S., and Taylor P.C. // Phys. Rev. Lett. 96, 255501 (2006).
22. Sosso G.C., Caravati S. and Bernasconi M. // J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009).
23. Richter W., Koi-Iler H. and Becker C.R. Phys. Stat. Sol. (B) 6-1, 619 (1977).
24. Shahil K.M.F., Hossain M.Z., Goyal V., and Balan-din A.A., // J. Appl. Phys. 111, 054305 (2012).
25. Parker J.H., Felman D.W. and Ashkin M., // Phys. Rev. 155 (1967).
26. Kelly A. and Groves G.W. Crystallography and Crystal Defects, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1970
27. Upadhyay M., Murugavel S., Anbarasu M., and Ravindran T.R., // J. Appl. Phys. 110, 083711 (2011).
28. Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Anatoly I. Frenkel, Alexei L. Ankudinov, Junji Tominaga and Tomoya Uruga // Nature Materials. vol. 3, 703-708 (2004).

УДК 546.2; 537.312

*А.А. Шерченков, А.В. Бабич, П.И. Лазаренко***ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ In НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ge_2Sb_2Te_5$, ПРИМЕНЯЕМЫХ В УСТРОЙСТВАХ ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ**

Рассмотрены халькогенидные сплавы системы Ge-Sb-Te с точки зрения их использования в ячейках энергонезависимой фазовой памяти. Изучено влияние легирующей примеси In на термические и электрофизические свойства тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и их поведение при многократных термообработках.

Ключевые слова: ячейки фазовой памяти, легирование соединения $Ge_2Sb_2Te_5$.

Введение. В настоящее время большое внимание уделяется созданию новых и улучшению параметров уже существующих элементов памяти. В связи с этим большой интерес вызывают работы по созданию устройств энергонезависимой фазовой памяти (Phase Change Memory или PCM) на основе халькогенидных стекловидных полупроводников (ХСП) [1, 2]. Это объясняется рядом преимуществ таких устройств по сравнению с широко распространенной на сегодняшний день флэш-памятью [1]:

– увеличенное количество циклов записи и перезаписи – 10^6 - 10^{13} циклов (10^5 для флэш-памяти);

– высокое быстродействие – время записи, удаления, считывания информации не превышает 50 нс (на три порядка меньше, чем у современных флэш-накопителей);

– меньшее энергопотребление;

– отсутствие принципиальных ограничений для уменьшения размеров ячеек фазовой памяти, в то время как флэш-технология к настоящему времени практически подошла к физическому пределу уменьшения размера ячеек памяти вследствие резкого увеличения токов утечек полевых транзисторов;

– радиационная стойкость;

– возможность программирования промежуточных значений.

Целью данной работы является изучение влияния легирующей примеси In на термические и электрофизические свойства тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и их поведения при многократных термообработках.

Исследования в области PCM ведет ряд крупных компаний, имеющих значительный опыт в области микроэлектроники, в частности Intel, IBM, Samsung, Philips, Elpida Memory, STMicroelectronics, Ovonyx. В результате уже

выпускаются и имеют коммерческий успех такие устройства фазовой памяти, как оптические диски хранения информации различных форматов: CD и CD-ROM [3], DVD-RAM, DVD-R/RW, DVD+R/RW [4] и диски последнего поколения формата Blu-Ray. Фирма Самсунг объявила о начале выпуска схем фазовой памяти для мобильных телефонов емкостью 512 Мбит, с применением технологической нормы 65 нм, которые имеют в 10 раз большее быстродействие, чем флэш-память [5]. По оценкам, применение таких схем позволит увеличить время работы аккумуляторов на 20 % за счет меньшего энергопотребления [6].

Однако, несмотря на заметные успехи, достигнутые в последнее время, существуют проблемы, сдерживающие широкое использование фазовой памяти, особенно с электрическим способом записи, стирания и считывания. Завышенной является плотность тока программирования – $\sim 10^7$ А/см² (для транзисторов 10^5 – 10^6 А/см²), наблюдается временной дрейф значений сопротивления и порогового напряжения [7]. Кроме того, несмотря на то, что, по оценкам, PCM будут обладать значительно большей надежностью и по времени хранения записанной информации, и по числу циклов записи и стирания по сравнению с флэш-памятью, этот вопрос до конца не изучен. Об этом говорит и большой разброс в оценке возможного числа циклов записи и стирания в устройствах фазовой памяти (по разным данным, от 10^6 до 10^{13} циклов). В частности, ранее нами было показано [8], что при многократных термообработках материалов фазовой памяти может появляться эндотермический пик в диапазоне температур от 390 °С до 415 °С, что связывалось с выделением фаз, которое в конечном итоге может повлиять на надежность работы устройств памяти.

Необходимость совершенствования технологии фазовой памяти требует разработки эффективных методов управления свойствами халькогенидных полупроводников и увеличения их стабильности при многократных термообработках. Традиционным методом управления свойствами полупроводников является легирование. Однако большинство ХСП нечувствительны к легированию из-за высокой плотности состояний, эффективно закрепляющих уровень Ферми в середине щели подвижности. Поэтому поиск эффективных легирующих элементов для халькогенидных стекловидных полупроводников является сложной и актуальной задачей.

Концепция фазовой памяти. Принцип действия устройств фазовой памяти основан на обратимом фазовом переходе из аморфного состояния в кристаллическое и обратно. Такой фазовый переход сопровождается резким изменением электрических и оптических свойств и используется в двух различных типах РСМ. Резкое изменение оптических свойств уже находит широкое применение в технологии перезаписываемых оптических DVD и Blu-Ray-дисков. Изменение электрических свойств лежит в основе электрической фазовой памяти. Эта технология не до конца отработана, но предполагается, что электрическая фазовая память сможет заменить не только флэш-память но и оперативную и даже динамическую.

Фазовый переход и связанные с ним запись или стирание данных происходит в результате нагрева материала до определенной температуры с помощью лазерного излучения или электрического тока. При этом для сохранения аморфного или кристаллического состояния не требуется затрат энергии, поэтому фазовая память является энергонезависимой.

Важное значение в работе электрической фазовой памяти играет эффект электронного переключения в халькогенидных стекловидных полупроводниках. При этом работа РСМ ячейки происходит следующим образом. Высокоомный аморфный полупроводник (RESET состояние) при достижении порогового напряжения переключения переходит в низкоомное аморфное состояние, а затем под действием выделяющегося тепла и в кристаллическое состояние (SET состояние). Разница между значениями проводимостей этих состояний составляет три – четыре порядка, что позволяет говорить о двух стабильных устойчивых состояниях системы. Чтобы перевести систему обратно в RESET, надо электрическим импульсом расплавить наноразмерный кристаллический объем и охладить его с высокой скоростью без кри-

сталлизации. Этот эффект достигается, если задний фронт импульса достаточно крутой. Считывание информации происходит электрическим импульсом, параметры которого таковы, что не вызывают в материале фазовых изменений.

Сопротивление ячейки фазовой памяти зависит от толщины стеклообразной области. При этом объем материала, перешедшего в стеклообразную фазу, зависит от величины тока, проходящего через ячейку фазовой памяти. Поэтому за счет изменения величины тока программирования появляется принципиальная возможность в широких пределах изменять сопротивление ячейки фазовой памяти. В результате вместо двух граничных состояний (высокоомное и низкоомное) появляется принципиальная возможность для записи промежуточных состояний с различным сопротивлением (до десяти и более).

Материалы фазовой памяти. Материалы фазовой памяти должны обладать рядом специфических свойств. Прежде всего, должно быть существенное различие в оптических и электрических свойствах аморфной и кристаллической фаз, они должны быть хорошими стеклообразователями. Кроме того, следует отметить необходимость обеспечения противоречащих друг другу свойств. Например, с одной стороны, такие материалы должны обладать низкой температурой кристаллизации аморфной фазы для обеспечения быстрого (порядка наносекунд) переключения, а с другой – высокой температурой кристаллизации для обеспечения высокой стабильности аморфной фазы (в течение не менее 10 лет). По этой причине некоторые требования крайне труднодостижимы и могут быть лишь компромиссными.

Кроме того, большое число физико-химических процессов может быть инициировано при термоциклировании, сопровождающем запись и стирание информации, что может привести к разделению фаз в материале и деградации ячейки фазовой памяти.

В результате лишь ограниченный круг материалов пригоден для устройств фазовой памяти. На начальном этапе развития технологии ячейки фазовой памяти изготавливались на основе многокомпонентного халькогенидного полупроводника с высоким содержанием теллура – $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$. При этом основные проблемы были связаны с небольшой скоростью кристаллизации, возможностью спонтанной кристаллизации и малым количеством циклов записи-стирания. Настоящий прорыв был достигнут в 1987 г., когда Ямада с соавторами [9] предложил

использовать сплавы на квазибинарном разрезе $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$, обладающие высокой стабильностью и скоростью переключения. Наиболее перспективным из них в настоящее время представляется соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ или GST225. Это открытие привело к коммерческому успеху CD, DVD и Blu-Ray дисков.

Выбор халькогенидов в качестве материала для ячеек фазовой памяти связан, в частности, с тем, что они, как правило, являются хорошими стеклообразователями в широком диапазоне концентраций. Объясняется это тем, что элементы VI группы формируют преимущественно двух координированную ковалентную химическую связь, что приводит к формированию в расплаве линейных, переплетенных, полимероподобных кластеров. При этом увеличивается вязкость расплава и затрудняется движение атомов, что необходимо для формирования кристаллов при затвердевании.

Однако до настоящего времени ряд физико-химических и материаловедческих аспектов данных материалов остается не конца выясненным, что не позволяет полностью реализовать возможности устройств фазовой памяти.

Цель работы. В связи с вышесказанным целью данной работы являлось изучение влияния легирующей примеси In на термические и электрофизические свойства тонких пленок GST225 и их стабильность при многократных термообработках.

Выбор легирующей добавки основывался на предположении, что легирование элементами с атомными радиусами, близкими с радиусами атомов Ge, Sb и Te, пройдет по механизму замещения и внесет наименьшие деформации в матрицу материала.

Экспериментальная часть. Синтез исследуемых образцов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, легированных различной концентрацией In (0, 0,5, 1, 3 масс. %), проводился из реагентов полупроводниковой степени чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах при остаточном давлении в ампуле порядка 10^{-4} мм. рт. ст. и температуре 800°C .

Осаждение аморфных тонких пленок проводилось методом вакуумно-термического напыления синтезированного материала. Остаточное давление в камере составляло 10^{-4} Па, максимальная температура испарителя равнялась 630°C , температура подложки – не более 50°C . Толщины пленок варьировались в диапазоне 50-80 нм и контролировались на атомно-силовом микроскопе NT-MDT SolverPro. Морфология поверхности образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе Carl-Zeiss Nvision 40.

Исследования термических свойств материалов проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-50 фирмы Shimadzu. Нагрев осуществлялся со скоростью 10°C в минуту. Максимальная температура составляла $\sim 610^\circ\text{C}$. Для имитации процессов записи и перезаписи в ячейках фазовой памяти были проведены многократные ДСК измерения.

Для изучения температурных зависимостей удельного сопротивления использовались тестовые структуры, представлявшие собой окисленную кремниевую подложку со сформированными на ее поверхности алюминиевыми электродами с фиксированными величинами зазоров (1, 5, 10 мкм), поверх которых через маску осаждались исследуемые пленки.

Исследование морфологии поверхности. На рисунке 1 представлены измеренные температурные зависимости удельного сопротивления тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, модифицированного In, без защитного слоя диэлектрика SiO_2 . Для всех составов можно выделить три температурных диапазона с общими закономерностями изменения удельного сопротивления.

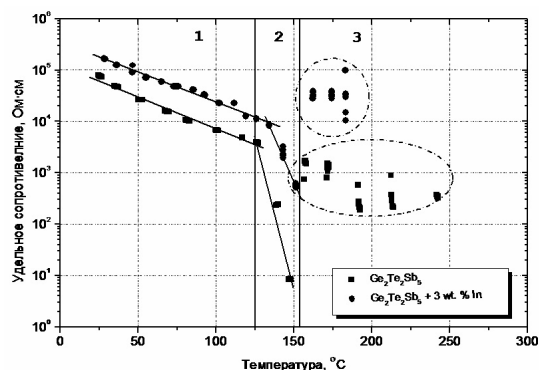


Рисунок 1 – Температурные зависимости удельного сопротивления исследуемых образцов

1. От комнатной температуры до 120°C наблюдаются экспоненциальные температурные зависимости удельного сопротивления, что характерно для пленок ХСП в области слабых полей. Это свидетельствует об активационном характере проводимости и позволяет определить энергии активации проводимости.

2. В диапазоне от 130 до 170°C происходит резкое падение удельного сопротивления материалов на три и более порядка. Согласно [10] данный перепад удельного сопротивления обусловлен фазовым переходом из аморфного состояния в кристаллическое, что коррелирует с нашими данными, полученными методом РФА [11].

3. При нагреве образцов выше температуры фазового перехода наблюдается увеличение

удельного сопротивления, сопровождаемое последующими бессистемными его перепадами.

Отклонение от классического вида температурных зависимостей удельного сопротивления тонких пленок халькогенида на участке 3 может быть связано с существенным изменением объема материала и появлением напряжений в тонких пленках ХСП в результате кристаллизации. В свою очередь это может привести к серьезному изменению морфологии поверхности и деградации контакта халькогенид-электрод.

В связи с этим были проанализированы изменения морфологии поверхности тонких пленок GST при термообработках методами АСМ и РЭМ.

АСМ исследования морфологии поверхности были проведены на тонких пленках GST225, осажденных на кремниевой подложке и прошедших отжиг при различных температурах в инертной атмосфере в течение 15 минут. РЭМ исследования проводились на планарных структурах, прошедших измерения температурных зависимостей удельного сопротивления, и представлены на рисунке 2.

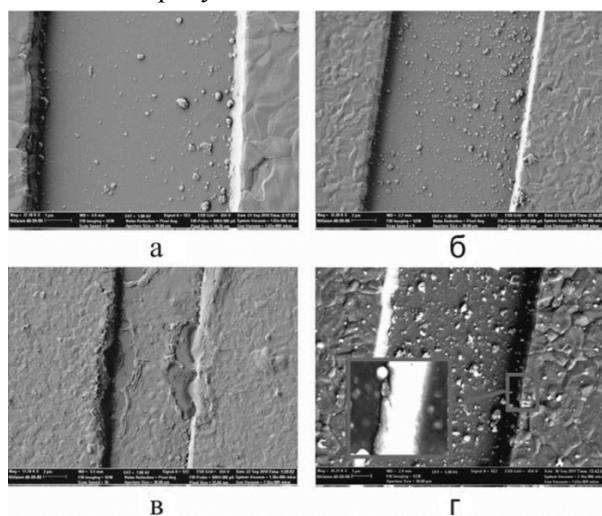


Рисунок 2 – РЭМ-снимки образцов: GST225 без защитного слоя: а) без отжига, б) после отжига до 120 °С, в) после отжига до 300 °С; г - GST225 с защитным слоем SiO₂ (0,2 мкм)

Результаты АСМ тонких пленок ХСП, не прошедших термообработку, показали, что исходные пленки имеют островковую структуру с малыми размерами островков не более 1 нм, что обеспечивает равномерное покрытие планарной структуры (см. рисунок 2, а).

РЭМ-снимок, сделанный после измерений удельного сопротивления до температуры 120 °С (см. рисунок 2, б), также не выявил существенных отклонений в морфологии поверхности. Следует отметить, что после остывания образца до комнатной температуры

величина удельного сопротивления вернулась к исходному значению.

Согласно данным АСМ отжиг исследуемых пленок до 150 °С, т.е. выше температуры кристаллизации, привел к существенному изменению морфологии поверхности. При этом средняя высота рельефа увеличилась с 1 нм до 7 нм. Дальнейшее увеличение температуры отжига вплоть до 330 °С сопровождалось небольшим увеличением средней высоты рельефа пленки GST225 до 10 нм.

Проведенный РЭМ-анализ планарных структур, прошедших измерение температурной зависимости удельного сопротивления до температуры 300 °С (см. рисунок 2, в), подтвердил кардинальное изменение морфологии поверхности тонких пленок ХСП. На поверхности структур наблюдаются существенные разрывы сплошности пленки, в особенности в большом количестве проявляющихся вблизи боковых поверхностей электродов.

Данные изменения в морфологии поверхности тонких пленок планарных образцов, прошедших термообработку выше температуры кристаллизации, наблюдались для всех исследованных составов.

Обнаруженные изменения в морфологии поверхности могут быть связаны с уменьшением объема материала при переходе из аморфного состояния в кристаллическое (до 8 % [12]), а также с изменением механических напряжений в пленке. Сильное изменение морфологии поверхности в результате кристаллизации объясняет зафиксированное нами увеличение и последующие бессистемные изменения значений удельного сопротивления исследуемых тонких пленок.

Влияние поверхностного слоя диэлектрика. Анализ научно-технической литературы показал, что измерения температурных зависимостей удельного сопротивления в большинстве случаев проводятся на сэндвич-структурах [13, 14].

В связи с этим с целью изучения влияния поверхностных слоев на изменение морфологии тонких пленок ХСП при термообработках и на их температурные зависимости удельного сопротивления поверх исследуемых пленок методом электронно-лучевого испарения был нанесен слой SiO₂ толщиной 0,2 мкм.

Как видно из рисунка 3, на температурной зависимости удельного сопротивления образца GST225 с защитным слоем SiO₂ толщиной 0,2 мкм наблюдается ярко выраженная ступенька перехода из аморфного состояния в кристаллическое и значительное уменьшение бессис-

темных изменений удельного сопротивления при высоких температурах. Полученные результаты хорошо согласуются с кривой ДСК для GST225.

РЭМ-анализ образцов с защитным слоем SiO₂ толщиной 0,2 мкм, прошедших термообработку до 350 °С, показал, что использование защитной пленки позволяет почти полностью исключить изменение морфологии поверхности тонкой пленки.

Однако при более высоком разрешении было выявлено, что полностью избежать отслаивания от боковой поверхности электрода тонкой пленки использование диэлектрика толщиной 0,2 мкм не позволило (см. рисунок 2, г). В связи с этим толщина защитного слоя диоксида кремния была увеличена до 0,5 мкм.

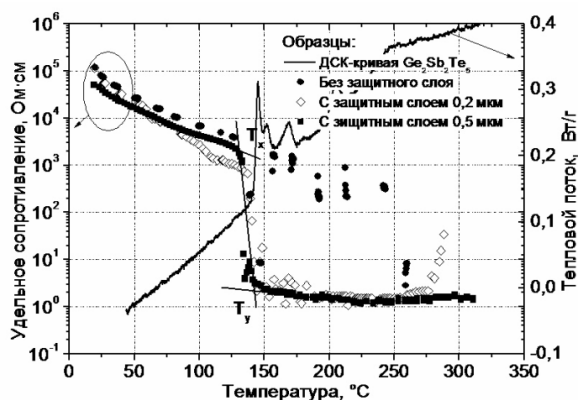


Рисунок 3 – ДСК кривая и температурные зависимости удельного сопротивления тонких пленок Ge₂Sb₂Te₅

Из рисунка 2 видно, что использование защитного слоя и увеличение его толщины с 200 нм до 0,5 мкм позволяет не только более четко зафиксировать ступеньку перехода из аморфного состояния в кристаллическое, но и увеличить значение температуры, с которой начнутся бессистемные колебания удельного сопротивления.

Таким образом, уменьшение объема материала ХСП при кристаллизации и появление механических напряжений, приводящих к серьезным изменениям в морфологии поверхности и деградации контакта ХСП – электрод, могут существенно повлиять на стабильность устройств фазовой памяти, основанных на планарной технологии. Введение дополнительного верхнего защитного слоя диэлектрика позволяет снизить воздействие изменения морфологии поверхности при фазовом переходе пленок ХСП на электрофизические свойства планарных образцов. Можно предположить, что такой эффект связан с более равномерным изменением толщины пленки при кристаллизации по всей

площади и, возможно, обусловлен изменением механизма кристаллизации по сравнению со свободно кристаллизующейся пленкой ХСП.

В связи с тем, что введение дополнительного диэлектрического слоя изменяет условия тепловода, нами было проанализировано возможное его влияние на электрофизические свойства и температуру фазового перехода пленки ХСП.

Как видно из данных, представленных в таблице 1, и совмещенных графиков температурных зависимостей удельного сопротивления для образцов без защитной пленки и с защитной пленкой различной толщины (см. рисунок 3), параметры удельного сопротивления аморфной фазы и температуры перехода из аморфного состояния в кристаллическое близки для всех структур, что свидетельствует о минимальном влиянии защитного слоя на них.

Таблица 1

h_{SiO_2} , мкм	$T_x \div T_y$, °С	ΔT , °С	$\rho_{\text{аморф}}$, Ом·см	$\rho_{\text{крист}}$, Ом·см
0	129-...	-	$2,6 \cdot 10^4$	241,3
0,2	136-145	9	$2 \cdot 10^4$	1,7
0,5	132-141	9	$1,6 \cdot 10^4$	1,6

В таблице: h_{SiO_2} – толщина защитного слоя SiO₂; T_x и T_y – температуры начала и окончания фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое, определяемые по пересечению линий тренда; ΔT – разница между T_x и T_y ; $\rho_{\text{аморф}}$, $\rho_{\text{крист}}$ – удельное сопротивление при 50 и 200 °С соответственно.

Однако использование защитного слоя оказывает существенное воздействие на удельное сопротивление планарных образцов после кристаллизации ($\rho_{\text{крист}}$ для образцов GST225 без защитного и с защитным слоем составило 241,3 и 1,7 Ом·см соответственно), а следовательно, и на перепад удельного сопротивления между двумя фазовыми состояниями ($\rho_{\text{аморф}} / \rho_{\text{крист}}$ для образцов GST225 без защитного и с защитным слоем составило 10^2 и 10^4 соответственно). Это можно объяснить более надежными измерениями закристаллизованной пленки.

Подобные структуры с защитным диэлектрическим слоем были сформированы и для исследования температурных зависимостей удельного сопротивления слоев GST225, модифицированных 0,5, 1 и 3 % In. Для них были получены аналогичные результаты.

В связи с этим все последующие измерения были проведены для образцов с защитным слоем SiO₂ толщиной 0,5 мкм.

Электрофизические и термические характеристики. В таблицах 2 и 3 представлены

электрофизические и термические характеристики тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, модифицированных различной концентрацией (N) индия. На рисунке 4 показаны концентрационные зависимости найденных параметров.

Введение In концентрацией до 1 масс. % позволяет увеличить удельное сопротивление аморфной фазы почти на порядок (с $1,6 \cdot 10^4$ Ом·см для GST225 до $2 \cdot 10^5$ Ом·см для GST225 + 1 масс. % In). При этом сопротивление материала в кристаллическом состоянии остается практически неизменным.

Для проводимости халькогенидных стеклообразных полупроводников в области слабых полей, где вольт-амперная характеристика является линейной, справедливо уравнение (1) [15]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана.

Построив график зависимости σ от $1/kT$ в полулогарифмическом масштабе для области температур от комнатной до температуры фазового перехода и определив ее тангенс угла наклона, оценили предэкспоненциальные множители и энергии активации проводимости исследуемых тонких пленок в аморфном состоянии.

Таблица 2

N, масс. %	$\rho_{\text{аморф}}$, Ом·см	$\rho_{\text{крист}}$, Ом·см	E_a , эВ	σ_0 , (Ом·см) ⁻¹
0	$1,6 \cdot 10^4$	1,6	0,28	1,6
0,5	$4,8 \cdot 10^4$	1,9	0,29	0,8
1	$2 \cdot 10^5$	1,7	0,32	0,4
3	$6 \cdot 10^4$	2,9	0,30	0,9

здесь N – концентрация модифицирующей примеси.

Установлено, что увеличение концентрации In в GST225 приводит к увеличению значений энергии активации с 0,28 (GST225) до 0,32 эВ (GST225 + 1 масс. % In) и уменьшению предэкспоненциального множителя с 1,6 (GST225) до 0,4 (Ом·см)⁻¹ (GST225 + 1 масс. % In). Это может быть связано с влиянием примеси In на ширину щели подвижности, положение уровня Ферми и плотность состояний в щели подвижности материала.

Следует отметить, что полученное значение энергии активации электропроводимости для тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ близко к значениям, публикуемым в литературе ($E_a = 0,29-0,31$ эВ) [16].

Исследования температурных зависимостей удельного сопротивления тонких пленок показа-

ли, что увеличение концентраций In до 1 масс. % в системе Ge-Sb-Te-In смещает диапазон температур перехода материала из аморфного состояния в кристаллическое со 132-141 °C (GST225) до 143-167 °C (GST225 + 1 масс. %) (см. таблицу 3).

ДСК измерения также выявили смещение экзотермического пика кристаллизации $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в область более высоких температур со 141-149 °C (GST225) до 150-160 °C (GST225 + 1 масс. % In). Таким образом, прослеживается корреляция между концентрационными зависимостями температур фазового перехода, полученными с помощью исследования удельного сопротивления и дифференциальной сканирующей калориметрии. Различие абсолютных значений температур фазового перехода может быть обусловлено различием скоростей нагрева в этих двух методах.

Таблица 3

N, масс. %	Метод	Температура перехода, °C		ΔT , °C
		T_x	T_y	
0	$\rho \sim T$	132	141	9
	ДСК	141	149	12
0,5	$\rho \sim T$	136	153	17
	ДСК	145	154	9
1	$\rho \sim T$	143	167	24
	ДСК	150	160	10
3	$\rho \sim T$	140	160	20
	ДСК	152	163	11

Установлено, что повышение концентрации In до 1 масс. % в системе Ge-Sb-Te-In существенно увеличивает температурный диапазон переходной области из аморфного состояния в кристаллическое с 9 до 24 °C для чистого GST225 и GST225, легированного 1 масс. % In соответственно.

Однако при увеличении количества In в тонких пленках GST225 свыше 1 масс. % происходит отклонение от тенденций изменения электрофизических и температурных свойств, наблюдаемых при более низких концентрациях индия. При увеличении концентрации с 1 до 3 масс. % температура фазового перехода, энергия активации проводимости в аморфном состоянии и значения удельного сопротивления начинают уменьшаться (см. рисунок 4). Данное отклонение может быть связано с выделением второй фазы при введении в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ больших концентраций легирующей примеси In [17].

Так как процессы записи и перезаписи в ячейках фазовой памяти связаны с многократным нагревом и охлаждением, то важно исследовать поведение халькогенидных полупровод-

ников при термоциклировании, которое имитировали многократные ДСК измерения. Результаты таких измерений для GST225, легированных индием, показали, что, как и в случае нелегированного GST225, в диапазоне температур от 390 до 415 °С появляется эндотермический пик. Ранее нами было показано [11], что появление данного теплового эффекта для нелегированного GST225 обусловлено диффузией подвижных атомов теллура к границам зерен, что приводит к сильной неоднородности и изменению состава зерен. Такое изменение состава сопровождается разделением фаз и локальным плавлением эвтектического состава системы Ge-Te.

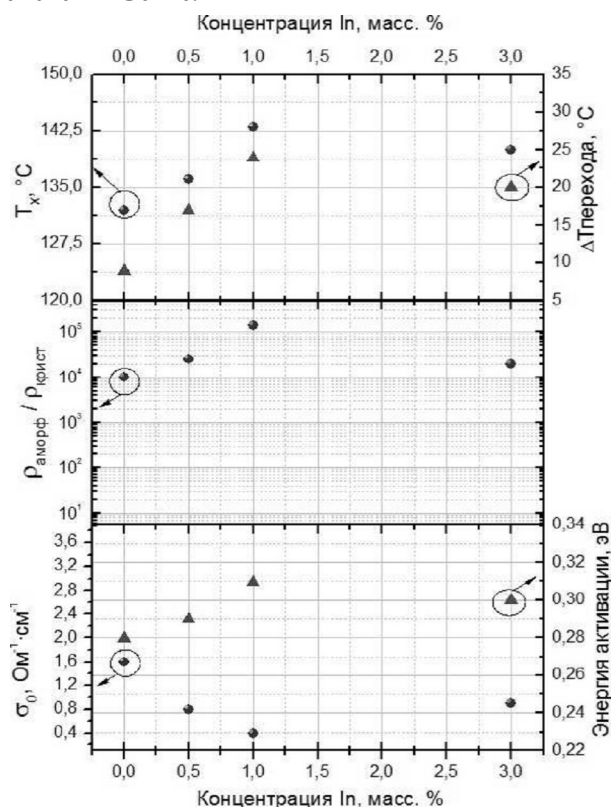


Рисунок 4 – Влияние концентрации модифицирующей примеси In на свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Температуры пика для нелегированного и легированных составов близки, что свидетельствует о единой природе данного пика для всех составов, следовательно, легирование индием в пределах 3 масс. % не изменяет общую природу процессов, приводящих к появлению теплового эффекта. Однако легирование индием приводит к изменению кинетики данного эндопика. Он появляется при более поздних измерениях, чем для нелегированного материала. Кроме того, его величина и положение изменяются значительно медленнее с увеличением количества измерений. При этом наиболее медленное увеличение

пика наблюдается для GST225, легированного 1 масс. % In.

Таким образом, добавление индия замедляет процессы, приводящие к появлению данного пика. Можно предположить, что легирование индием блокирует диффузию подвижных атомов к границам зерен, что препятствует разделению фаз и увеличивает стабильность материала.

Заключение. Результаты работы показали, что использование модифицирующей примеси In в малых концентрациях приводит к увеличению соотношения значений удельного сопротивления материала в аморфном и кристаллическом состоянии и увеличению температуры переходной области, что очень важно для надежной работы устройств фазовой памяти при операции считывания и записи информации.

Для более детального понимания изменений электрофизических и температурных свойств GST225, вносимых модифицированием индием, требуется проведение дополнительных исследований образцов ХСП с промежуточным и большим содержанием легирующих элементов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект П847 от 25.05.2010 г. и № 16.552.11.7033 от 29.04.2011), РФФИ (11-03-00269) и ФСР МП НТС (проект № 169867).

Библиографический список

1. Козюхин С.А., Шерченков А.А., Новоторцев В.М., Тимошенко С.П. Материалы фазовой памяти на основе сложных халькогенидов и их применение в устройствах оперативной памяти // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 3-4. С. 73-81.
2. Kozyukhin S., Sherchenkov A., Gorshkova E., Kudoyarova A. and Vargunin A. // Phys.Status Solidi C. Vol.7 (3-4) (2010), P.848.
3. <http://www.ecma-international.org>
4. Meinders E. R., Mijiritskii A. V., van Pieterse L., Wütting M. Optical Data Storage Phase-Change Media and Recording // Philips Research Book Series. V.4. Berlin. Springer-Verlag. 2006.
5. <http://www.soel.ru/news/world/?id=382260>. Дата обращения: 1.10.2011.
6. <http://www.membrana.ru/particle/14199>. Дата обращения: 1.10.2011
7. Цендин К.Д. Характеристики эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Труды Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур»: сборник. Рязань: РГРТУ, 2011. Том I. С. 248-287.
8. Sherchenkov A.A., Kozyukhin S.A., Gorshkova E.V. Transformations in phase-change memory material during thermal cycling // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.- 2009, Vol. 11, No 1, P. 26-33.

9. Yamada, N., Ohno, E., Akahira, N., Nishiuchi, K., Nagata, K., Takao, M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987, 26 (Suppl. 26-4), 61.

10. Friedrich I., Weidenhof V., Njoroge W., Franz P., and Wuttig M. Structural transformations of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films studied by electrical resistance measurements // Journal Of Applied Physics. – 2000, VOL. 87, No 9, P. 4130-4134.

11. Шерченков А.А., Козюхин С.А., Бабич А.В., Лазаренко П.И., Нгуен Х.Ф. Влияние легирования на свойства тонких пленок, применяемых в устройствах фазовой памяти // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов VIII Международной конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – С. 189-190.

12. Wang K., Wamwangi D., Ziegler S., Steimer C., and Wuttig M. Influence of Bi doping upon the phase change characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // Journal of

Applied Physics. – Vol. 96. – No. 10. – P. 5557 – 5562.

13. Raoux S. et al. Phase-change random access memory: A scalable technology // IBM J. RES. & DEV. – 2008. – Vol. 52. – No. 4/5 – P. 265 – 479.

14. Philip Wong H.-S. et al. Phase Change Memory // Proceedings of the IEEE. – 2010. – Vol. 98. – P. 2201 – 2227

15. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах (в 2 томах). – М.: Мир, 1982. – 662 с.

16. Ielmini D., Zhang Y. Evidence for trap-limited transport in the subthreshold conduction regime of chalcogenide glasses // Applied Physics Letters. – 2007, vol. 90. P. 92-102.

17. Wang K., Steimer C., Wamwangi D., Ziegler S., Wuttig M. Effect of indium doping on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films for phase-change optical storage // Appl. Phys. A - 2005, Vol. 80, 2005, P. 1611–1616.

УДК 577.3 612, 577.23

С.А. Кострюков

ФЛУКТУАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ ВОДЫ, ВЫЗВАННЫЕ ГРАДИЕНТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ В ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКЕ

Разработаны экспериментальные установки для исследования флуктуаций проводимости воды при пропускании через неё постоянного и переменного токов. Выявлены флуктуации напряжения на электродах измерительной ячейки (ИЯ), заполненной водой, при поддержании разницы температур между дном и верхом ИЯ более 0,5 С.

Ключевые слова: электропроводность воды, низкочастотные флуктуации, температура.

Введение. В настоящее время существуют модели и гипотезы, рассматривающие различные состояния воды в живом организме как особые информационные среды, способные «запоминать» и передавать информацию [1]. При этом важнейшая роль отводится взаимодействию «живой воды» с внешними и внутренними полями. В физических и биологических экспериментах это взаимодействие проявляется в особенностях электропроводности, поляризации, диэлектрических потерь и магнитных свойств биологических структур. Фундаментальные механизмы информационных взаимодействий такого рода остаются предметом дискуссии [1].

Описание экспериментальных установок для исследований низкочастотных флуктуаций проводимости воды на постоянном и переменном токе. Опираясь на предшествующие разработки [2] в области измерений флуктуаций малых величин, был разработан

комплекс приборов для измерений флуктуаций проводимости воды. В основном приборы отличались частотой «зондирующего» сигнала. В настоящей работе представлены относительно простые в плане технической реализации измерительные установки для изучения проводимости воды на постоянном и переменном (100 кГц) токе.

Функциональная схема измерительного комплекса для исследований на постоянном токе представлена на рисунок 1. Главной особенностью разработанного оборудования является возможность его автономной (независимо от наличия напряжения питающей сети) непрерывной работы в течение нескольких суток.

Установка содержит три одинаковых усиливающих канала (рисунок 1). При максимальном коэффициенте усиления, по напряжению для каждого канала составляющем 12500, уход выходного напряжения усилителей при колебании температуры окружающей среды на 3 гра-

дуса в сутки составлял не более 2 % максимального выходного напряжения. Усилительные каналы совместно с аналого-цифровым преобразователем (АЦП) разрядностью 14 бит позволяют измерять напряжения в диапазоне ± 840 мкВ с разрешением 210 нВ при максимальном усилении.

Полоса пропускания каждого из каналов усиления составляла 0,001...2000 Гц. Многоканальность установки позволяла «интенсифицировать» получение экспериментального материала путем контроля флуктуаций в нескольких точках аппаратуры одновременно (например, сигнал от одного из электродов ИЯ, флуктуации источника смещения ИЯ и флуктуации напряжения питания установки).

После усиления сигнал подавался на многоканальный АЦП, преобразовывался в цифровую форму и вводился в ЭВМ для дальнейшей обработки. Параллельно с исследуемыми сигналами на АЦП поступали сигналы с трех датчиков температуры, установленных в ИЯ и представляющих собой интегральные преобразователи температура-ток. В качестве ЭВМ использовался «промышленный» компьютер. Экономичность такой ЭВМ (300 мА, 24 В) позволяла использовать в качестве источника питания аккумуляторы, делая установку полностью независимой от питающей сети. Аналоговая часть установки питалась от отдельной аккумуляторной батареи.

Программное обеспечение (ПО) экспериментальной установки разработано в среде инженернографического проектирования LabView. Алгоритм работы ПО заключается в следующем. Записываются 6 реализаций по 5000 выборок для каждого из каналов (3 – сигналы, 3-температура) с частотой дискретизации 10 кГц. Путем вычисления алгебраического среднего по каждому каналу производится усреднение по всей выборке. Полученные значения отображаются на графической зависимости от времени и сохраняются в файл. Параллельно с этим производится расчет спектров сигналов по каждой из трех реализаций измерительных каналов для контроля «помеховой» обстановки в процессе измерений. Достаточно большие объемы реализаций (5000) позволяют повысить чувствительность измерений, в частности разрешающая способность по каналам температуры оказалась на уровне $0,01$ °С.

Результаты измерений проводимости жидкости, полученные при прохождении постоянного тока через жидкость, искажаются за счет различных эффектов: поляризации электродов, электролиза, сольватация и других. Поэтому

большинство приборов, измеряющих проводимость воды (кондуктометров), работают на переменном токе (50-2000 Гц). Функциональная схема установки для исследования флуктуаций проводимости воды на переменном токе представлена на рисунке 2.

В основу работы установки положен принцип измерения сопротивления ИЯ, заключающийся в приложении переменного напряжения известной амплитуды к делителю, состоящему из сопротивления ИЯ и резистора известного номинала. В такой системе колебания напряжения на образцовом резисторе пропорциональны колебаниям сопротивления ИЯ. Такая схема измерений требует только одного амплитудного детектора для каждого из каналов, что является достоинством такой схемы (не надо соблюдать постоянство фазовых соотношений на входе и выходе ИЯ). Недостатком этого метода является необходимость применения генератора с точностью поддержания амплитуды выходного сигнала 1 мВ. Колебания амплитуды задающего генератора могут быть выявлены за счет корреляционного анализа сигналов с трех каналов установки.

Цифровая часть установки выполнена аналогично установке для исследований на постоянном токе.

Тестирование установки заключалось в измерении напряжений усилительных каналов в течение 8 часов при подключенных вместо ИЯ слюдяных конденсаторов (емкость 300 пФ ± 2 %) и нагревании их от 25 °С до 35 °С с последующим остыванием. Как и следовало ожидать, выходные сигналы следовали изменению температуры без каких-либо флуктуаций.

В качестве нагревателя был выбран мощный транзистор р-п-р-типа. Тип транзистора позволял соединить его корпус с нулевым потенциалом установки и таким образом обеспечивалась экранировка мощных цепей нагревателя от малосигнальных цепей установки и малое тепловое сопротивление между нагревателем и ИЯ. Нагрев транзистора обеспечивался протекающим через него током, уровень которого контролировала специальная схема. В первых экспериментах стабилизировался ток через транзистор. В более поздних была введена петля обратной связи (ОС) по температуре, позволяющая линейно повышать температуру ИЯ в течение нескольких часов. Параметры цепи ОС были выбраны таким образом, чтобы не допускать колебаний тока в нагревательном элементе. Отсутствие колебаний в нагревателе контролировалось путем непосредственной записи сигнала с базы нагревающего транзистора

через один из измерительных каналов. Нагрев производился также с помощью мощных резисторов, подключенных к источнику постоянного напряжения. Значимых отличий в получаемых колебаниях проводимости воды вид нагревателя не вызвал.

Объект исследований. Измерительная ячейка представляла собой стеклянную колбу ёмкостью 50 мл с вклеенными в неё электродами. Вклеивание электродов позволяет стабилизировать контакт жидкости и электрода при механических колебаниях колбы. Материалом электрода в разных экспериментах служили золото, нержавеющая сталь и графит. Электроды вклеивались значительно ниже поверхности жидкости, а колба тщательно закупоривалась резиновой пробкой для снижения

влияния испарения жидкости на результаты эксперимента. Колба защищалась от внешних электромагнитных полей экраном из жести. Для термостатирования ИЯ поверх экрана наклеивалось несколько слоев теплоизолирующего материала. Таким образом, разработанные установки были ориентированы на исследование низкочастотных флуктуаций проводимости воды, которых при монотонном нагревании жидкости, согласно существующим представлениям о механизмах проводимости, не должно было быть. Поскольку абсолютное значение проводимости воды не измерялось, на графических зависимостях представлено изменение напряжения на клеммах ИЯ в относительных единицах. Предполагается, что проводимость жидкости обратно пропорциональна этому напряжению.

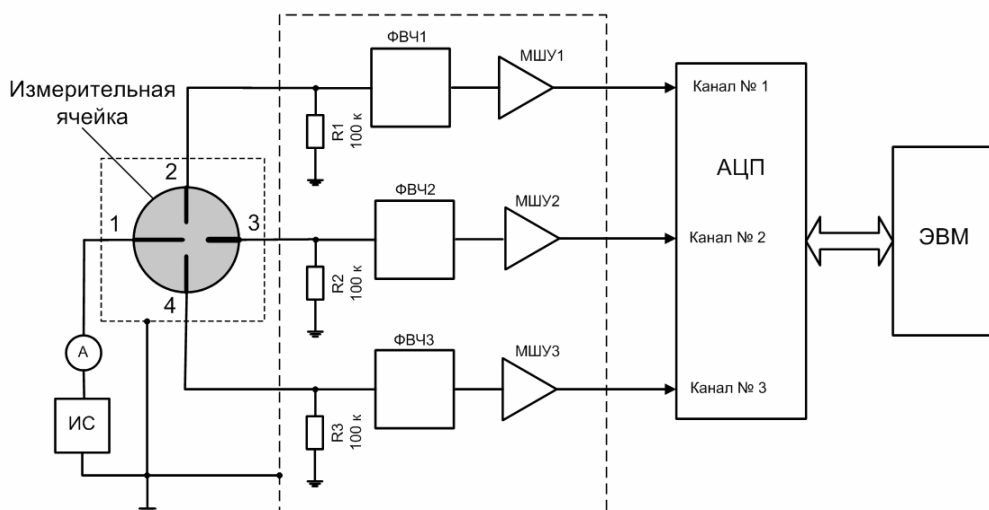


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для исследования флуктуаций электропроводности воды на низких частотах: 1-4 – электроды измерительной ячейки, R1-R3 – нагрузочные сопротивления, АЦП – аналого-цифровой преобразователь, МШУ – маломушмящие усилители, ФВЧ – фильтры высокой частоты, ИС – источник смещения, А – микроамперметр

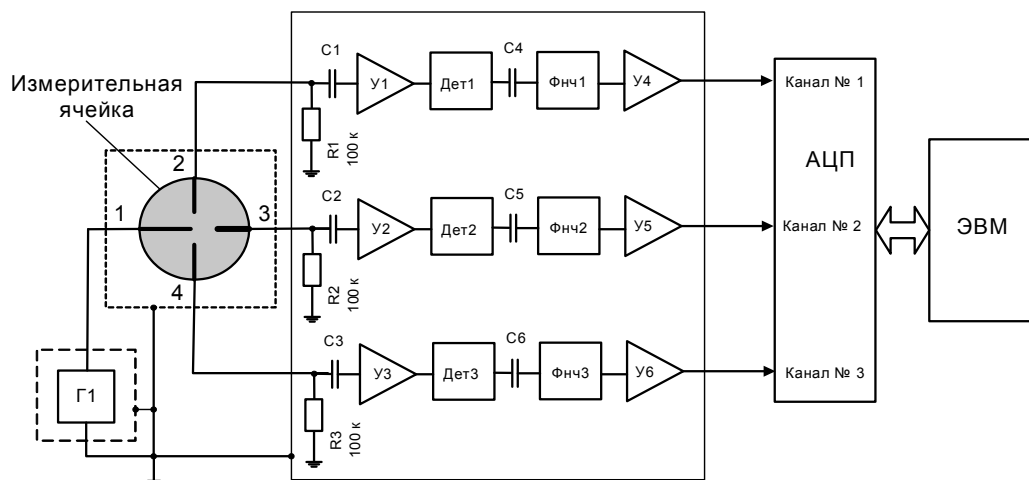


Рисунок 2 – Функциональная схема установки для исследования флуктуаций проводимости воды на переменном токе: Г1- генератор напряжения с частотой 100 кГц; У1-У3 – усилители высокочастотного сигнала; Дет1-Дет3 – амплитудные детекторы; Фнч1-Фнч3 – фильтры низких частот; У4-У6 – усилители низкой частоты

В работе использовалась дистиллированная вода с начальной проводимостью 6,5 МОм·см и 18,2 МОм·см. Предполагалось, что объяснение физических процессов, происходящих в таком относительно простом веществе, будет также простым.

Экспериментальные результаты.

В процессе набора статистики по собственным шумам измерительного комплекса встречались записи, содержащие участки с почти гармоническими колебаниями. Путем введения в ИЯ нагревателя было установлено, что даже при малых изменениях температуры возможно получение флуктуаций, представленных на рисунке 3.

Аналогичные результаты исследований на установке для измерений на переменном токе представлены на рисунке 4.

Объяснение полученных зависимостей представляет собой определенные трудности. В частности, метод измерения проводимости (а точнее флуктуаций проводимости) на постоянном токе предполагает учет массы эффектов, происходящих на электродах при протекании постоянного электрического тока (электролиз, поляризация электродов, сольватация и др.).

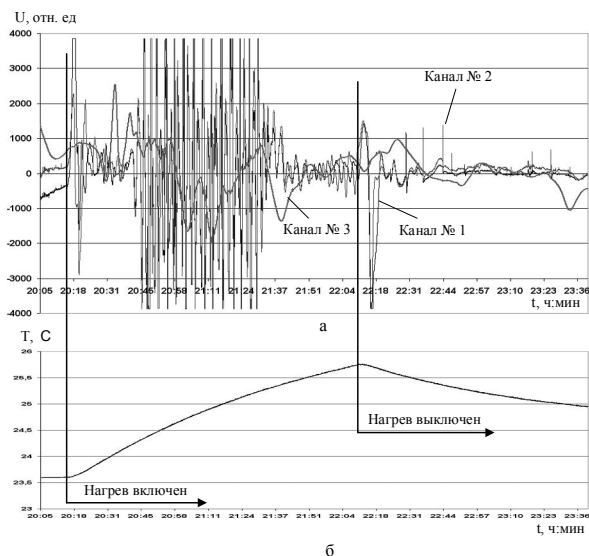


Рисунок 3 – Зависимости формы флуктуаций напряжения (а) и температуры (б) от времени при нагреве воды в измерительной ячейке со скоростью 0,02 град./мин

Ток через ИЯ ограничивался на уровне 10-20 мкА (а в дальнейшем 5 мкА) для того, чтобы уменьшить влияние этих эффектов, но полностью исключить их из рассмотрения нельзя. Значения токов были подобраны экспериментально. Меньшие значения тока приводили к резкому снижению амплитуды «гармонической» составляющей осцилляций, большие значения нежелательны по причине электролиза воды.

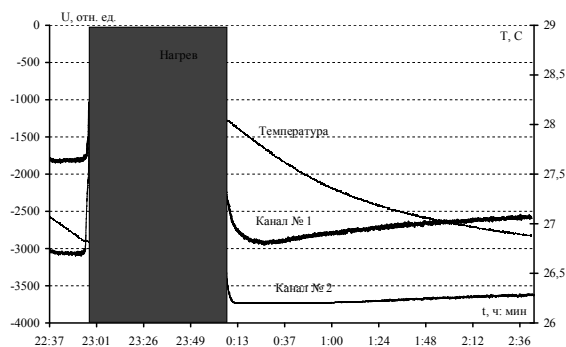


Рисунок 4 – Флуктуации проводимости воды во время принудительного нагрева при измерениях на переменном токе

Как видно из рисунка 4, нагрев ИЯ проводился на 1.1^0 (с 26.9 до 28 ^0C) в течение 1 часа 13 мин (0,015 $^0\text{C}/\text{мин}$). Время, в течение которого был включен нагреватель, выделено затемненным прямоугольником. В течение всего времени нагрева по всем трем каналам наблюдались колебания проводимости. (На рисунке 4 показаны только 2 канала.) По аналогии с экспериментами на постоянном токе во время остывания флуктуаций не наблюдалось. Полной корреляции сигналов между каналами также не наблюдалось. Последнее свидетельствует о том, что флуктуации формируются в ИЯ. В пользу гипотезы о генерации флуктуаций на электродах говорит отсутствие значимой корреляции между каналами.

В процессе исследований данного эффекта, а точнее поисков методов борьбы с ним, поскольку для поставленной цели он является основным источником ложных сигналов, было установлено, что характер флуктуаций зависит от условий нагревания ИЯ (скорости нагрева и постоянства градиентов температур в ИЯ). Под характером мы понимаем в основном форму колебаний. В экспериментах удавалось получать как полностью хаотические, так и строго периодические флуктуации, пример которых представлен на рисунке 5.

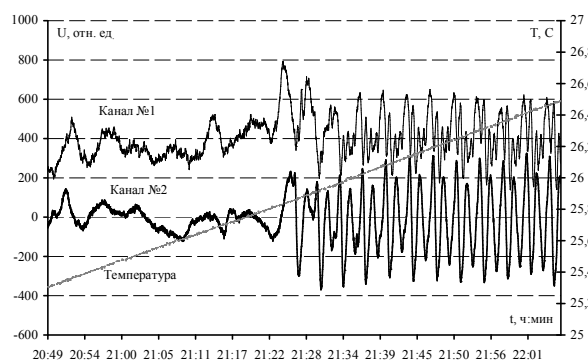


Рисунок 5 – Пример перехода к периодическим колебаниям проводимости воды

Период такого рода колебаний составлял 2,8...5 минут в разных экспериментах. Заметим, что колебания содержат большое количество гармоник. Это обстоятельство указывает на то, что процесс, порождающий колебания, нелинеен. Основной вопрос об источнике колебаний до сегодняшнего дня остается дискуссионным. Установлено только, что они являются результатом температурных градиентов в ИЯ. Ни о каких влияниях биополей или иных излучений биообъектов на данном этапе исследований говорить не приходится, по крайней мере до тех пор, пока полученный эффект не будет исследован и объяснен.

Описанные эксперименты были повторены многократно для подтверждения устойчивости эффекта и определения граничных условий, в которых он возникает. Несмотря на предпринятые попытки однозначно установить граничные условия возникновения эффекта пока не удалось. Однако накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по исследованию флуктуаций проводимости дистиллированной воды как на постоянном, так и на переменном токе, показал, что данный эффект не является следствием некорректной работы экспериментального оборудования и может быть воспроизведен многократно.

Заключение. Таким образом, можно сделать вывод о том, что обнаруженные флуктуации проводимости воды на постоянном токе воспроизводимы и на переменном токе и имеют довольно сложную природу, объяснение которой выходит за рамки настоящей работы. Дальнейшее изучение чувствительности воды к влиянию различных, в том числе и биоэнергетических полей, невозможно без тщательного исследования и учета полученных закономерностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в НОЦ неупорядоченных и наноструктурированных материалов и устройств на их основе с использованием оборудования регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования РЦЗМкп.

Библиографический список

1. Вихров С.П., Холомина Т.А., Гривенная Н.В. Взаимодействие естественных и искусственных полей и излучений с биологическими объектами // учеб. пособие для вузов / – М.: Горячая линия – Телеком, 2009.- 308 с.
2. Кострюков С.А., Холомина Т.А. Особенности анализа сигналов низкочастотного шума методом дискретного преобразования Фурье//Измерительная техника. 2005. № 12. С. 47-50.

УДК 531.717.81, 621.373.8

А.В. Молчанов, А.Е. Серебряков, М. В. Чиркин **АНИЗОТРОПИЯ РАССЕЙВАЮЩИХ СВОЙСТВ** **СВЕРХГЛАДКИХ ПОДЛОЖЕК ЗЕРКАЛ** **ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ГИРОСКОПОВ**

Разработан метод селекции линейно структурированных дефектов – царапин и следов механического воздействия на сверхгладких диэлектрических подложках зеркал, предназначенных для кольцевого резонатора прецизионного лазерного гироскопа. В качестве исходной информации использовано изображение поверхности, зарегистрированное с помощью атомно-силового микроскопа. Характерные особенности рельефа разделены с помощью совместного применения преобразования Радона и вейвлет-фильтрации. Выполнен анализ влияния качества полирования на результаты рассеяния лазерного излучения. Продемонстрирована возможность поиска оптимальной азимутальной ориентации оптической поверхности зеркала в кольцевом резонаторе.

Ключевые слова: вейвлеты Добеши, вейвлет-преобразование, преобразование Радона, обработка изображений, обратное рассеяние, полное интегральное рассеяние.

Введение. Для формирования оптических резонаторов кольцевых лазеров – чувстви-

тельных элементов прецизионных лазерных гироскопов необходимы зеркала с общими

потерями в диапазоне 1...10 ppm, включая рассеяние [1]. Мониторинг производства лазерных гироскопов включает комплексную оценку качества финишного полирования подложек, предназначенных для нанесения многослойного отражающего покрытия.

Цель настоящей работы заключается в создании способа разделения характерных особенностей рельефа сверхгладкой диэлектрической поверхности и определения их вкладов в рассеяние лазерного излучения.

Поверхность с остаточной шероховатостью 0,2-0,3 нм может быть сформирована лишь при использовании передовых методов обработки и контроля технологического процесса [2]. Обычно для оценки шероховатости регистрируют полное интегральное рассеяние (TIS) или угловое распределение рассеянного излучения (BRDF), пропорциональное спектральной плотности флуктуаций высоты поверхности [3]. Однако поверхность, сформированная в результате абразивной обработки, содержит некоррелированные характерные особенности различного происхождения, к которым относятся:

- локальные неоднородности (загрязнения);
- линейно структурированные дефекты (следы воздействия обрабатывающего инструмента или царапины);
- остаточный хаотический рельеф.

Полирование уменьшает хаотический рельеф, но приводит к увеличению количества линейно структурированных дефектов [2]. Чтобы оптимизировать время обработки, обоснованно выбрать абразивы и режим воздействия на образец, необходимо разделить вклады различных особенностей рельефа в рассеяние падающего излучения. Фурье-анализ не позволяет решить эту задачу из-за перекрытия диапазонов пространственных частот, соответствующих каждой из особенностей рельефа.

Отличительным признаком существования линейно структурированных дефектов является анизотропия углового распределения рассеянного излучения [4], зависящая от поляризации падающего оптического пучка. Существует возможность получить информацию о характеристиках таких объектов, выделив анизотропную составляющую рассеяния. Однако, если в пределах исследуемого участка ориентация царапин хаотична, надежная реконструкция их характеристик таким способом исключена.

В работе [5] продемонстрированы возможности методов атомно-силовой микроскопии (AFM) для сбора данных о статистических характеристиках рельефа поверхности, определяющих ее рассеивающие свойства. AFM-скан

представляет собой зависимость высоты z от координат точек поверхности x , y и содержит информацию обо всех характерных особенностях рельефа. К аналогичному результату, хотя и со значительно меньшим разрешением по плоскости, приводит применение интерферометра белого света. При этом возникает задача выбора количества сканов, их размеров, шага сканирования и алгоритмов обработки полученных результатов, чтобы обеспечить статистически достоверное определение спектральной плотности флуктуаций высоты в требуемом диапазоне пространственных частот. Путь к увеличению достоверности заключается в синтезе нескольких изображений рельефа, каждое из которых содержит главным образом лишь одну из его характерных особенностей. Это делают возможным методы кратномасштабного анализа изображений [6, 7], основанные на применении вейвлет-разложений.

Изображение поверхности подложки в пространстве Радона. В качестве исходной информации для исследований использованы сканы, полученные с помощью атомно-силового микроскопа. Сканы зарегистрированы для нескольких (от 7 до 13) участков подложек, изготовленных из ситалла СО-115М. Размеры каждого скана составляют 30х30 мкм, в пределах которых измерены высоты $z = f(x, y)$ у N^2 точек поверхности ($N = 512$, x, y – координаты точки). Условия сканирования исключают искажения из-за неправильно выбранной частоты дискретизации (aliasing).

Чтобы отделить линейно структурированные дефекты от остаточного хаотического рельефа, необходимо предварительно преобразовать скан, чтобы каждый из квазиодномерных объектов, ориентированных вдоль поверхности, превратился в уединенный выступ. Такую возможность дает преобразование Радона [8], которое является результатом интегрирования функции двух переменных $z = f(x, y)$ вдоль прямой, проходящей на расстоянии s от начала координат перпендикулярно к вектору $\vec{n} = (\cos\alpha, \sin\alpha)$:

$$R(s, \alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} f(s \cdot \cos\alpha - \xi \cdot \sin\alpha + \eta \cdot \sin\alpha + \xi \cdot \cos\alpha) d\xi, \quad (1)$$

$$\text{где } \begin{bmatrix} s \\ \xi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}.$$

Образ поверхности в пространстве Радона представляет собой зависимость величины $R(s, \alpha)$ от параметров прямых на координатной плоскости «смещение относительно начала координат s – угол наклона α ». В случае совпадения

выбранной прямой и линейно структурированного объекта величина $R(s, \alpha)$ намного превышает фон, созданный хаотическим рельефом. Пример изображения в пространстве Радона АФМ-скана приведен на рисунке 1, а. Линейно протяженная неоднородность на плоскости x, y превращается в пространстве Радона в уединенный пик; положительный пик соответствует вытянутому вдоль определенного направления выступу, отрицательный – царапине.

Вейвлет-фильтрация изображений линейно структурированных дефектов в пространстве Радона. Чтобы синтезировать поверхность, содержащую главным образом линейно структурированные дефекты, необходимо отделить пики в образе Радона от шума, источником которого является остаточный хаотический рельеф. Эта операция выполнена с помощью вейвлет-фильтрации. Согласно теории кратномасштабного анализа [6, 7] изображение поверхности $R(s, \alpha)$ представимо в форме упорядоченной совокупности коэффициентов разложения $a(M, k_s, k_\alpha), w_j(m, k_s, k_\alpha), j = 1, 2, 3$ по комбинациям произведений масштабирующих функций $\varphi(M, s), \varphi(M, \alpha)$ и вейвлетов $\psi(m, s), \psi(m, \alpha)$:

$$R(s, \alpha) = \sum_{k_s=1}^{2^{K-M}} \sum_{k_\alpha=1}^{2^{K-M}} C_0(s, \alpha, k_s, k_\alpha, M) a(M, k_s, k_\alpha) + \sum_{m=1}^M \sum_{k_s=1}^{2^{K-m}} \sum_{k_y=1}^{2^{K-m}} \sum_{j=1}^3 w_j(m, k_s, k_\alpha) C_j(s, \alpha, k_s, k_\alpha, m), \quad (2)$$

$$C_0 = \varphi(M, s - k_s h_s) \varphi(M, \alpha - k_\alpha h_\alpha), \quad (2, a)$$

$$C_1 = \psi(m, s - k_s h_s) \varphi(m, \alpha - k_\alpha h_\alpha), \quad (2, б)$$

$$C_2 = \varphi(m, s - k_s h_s) \psi(m, \alpha - k_\alpha h_\alpha), \quad (2, в)$$

$$C_3 = \psi(m, \alpha - k_\alpha h_\alpha) \psi(m, s - k_s h_s), \quad (2, г)$$

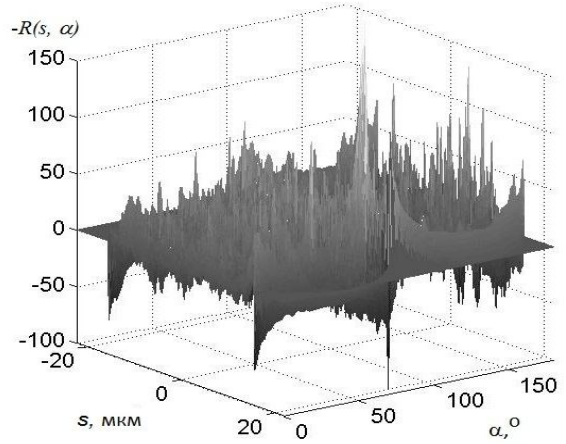
где $m = 1..M$ – уровень разложения, M – количество уровней разложения (в рассматриваемой ситуации $M = 6$), h_s, h_α – шаги координатной сетки вдоль осей s и α в пространстве Радона, $K = \ln N / \ln 2$ (N^2 – количество точек в АСМ-скане).

В рассматриваемом случае разложение (2) осуществлено по вейвлетам Добеши третьего порядка и их масштабирующим функциям [6]. Тип и порядок вейвлета выбраны в соответствии с критериями минимизации количества слагаемых и погрешности аппроксимации [9]. Гистограмма на рисунке 2 иллюстрирует распределение коэффициентов вейвлет-разложения.

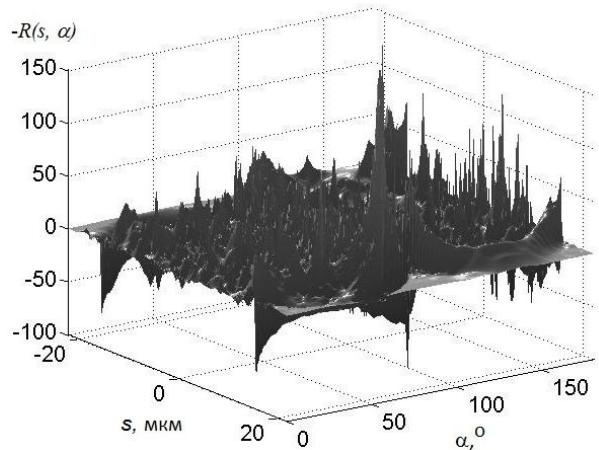
Вдоль оси ординат отложено количество коэффициентов N , величины которых попадают в заданный интервал. Часто встречающиеся малые значения соответствуют «ошумлению»

образа Радона остаточным хаотическим рельефом. Плотность вероятности их распределения близка к экспоненциальной зависимости:

$$F(w_j) \approx F_0 \exp\left(-\frac{w_j}{W_j}\right), j = 1, 2, 3. \quad (3)$$



а



б

Рисунок 1 - Инвертированные изображения поверхности подложки в пространстве Радона: а) исходная поверхность, б) результат вейвлет-фильтрации

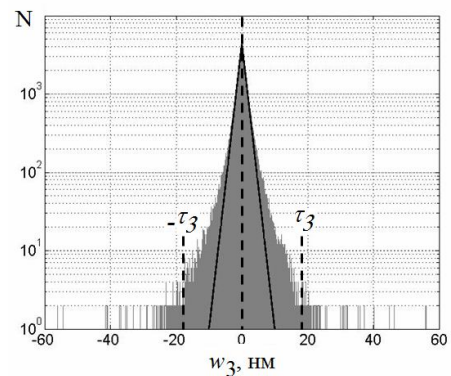


Рисунок 2 - Распределение коэффициентов $w_3(1, k_s, k_\alpha)$. Сплошная линия - экспоненциальное распределение

Глобальный рельеф поверхности в пространстве Радона сформирован уединенными выступами (впадинами), отражающими линейно структурированные дефекты на изображении АФМ-скана в реальном пространстве. Ему соответствует лишь малая часть слагаемых в разложении (2). Критерий, в соответствии с которым слагаемые отнесены к линейно структурированным дефектам, а не к остаточному хаотическому рельефу, заключается в ограничении, наложенном на величину коэффициента разложения:

$$w_k > \tau_k. \tag{4}$$

Порог фильтрации τ_k в неравенстве (4) является корнем уравнения:

$$N^2 \int_{\tau_k}^{\infty} F(w_k) dw_k = \int_0^{\infty} F(w_k) dw_k. \tag{5}$$

Селекция слагаемых в разложении (2) в соответствии с критерием (4) позволяет сформировать два изображения, одно из которых содержит главным образом линейно структурированные дефекты (см. рисунок 1, б), а другое – остаточный хаотический рельеф.

Результаты разделения характерных особенностей рельефа. Обратное преобразование $R(s, \alpha) \rightarrow f(x, y)$ сводится к операции [8]:

$$f(x, y) = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\infty} \frac{\omega d\omega}{4\pi^2} e^{i\omega(x \cdot \cos\alpha + y \cdot \sin\alpha)} \times \int_{-\infty}^{\infty} R(s, \alpha) e^{-i\omega s} ds. \tag{6}$$

Рисунок 3 отражает результат применения обратного преобразования (6) к отфильтрованным образам Радона линейно структурированных дефектов для двух подложек с разным качеством полирования; рисунок 4 содержит разложения полученных изображений по пространственным частотам. Сильная асимметрия спектра на рисунке 4, а отражает особенности следов интенсивного полирования подложки. Подобная структура проявляется на изображениях линейно структурированных дефектов, выделенных из всех сканов обработанной поверхности. Частота $2,235 \text{ мкм}^{-1}$ соответствует рассеянию навстречу лазерному пучку, падающему на поверхность.

Следствием сильной анизотропии спектрального разложения на рисунке 4, б является высокая чувствительность к азимутальной ориентации оптической поверхности полного интегрального рассеяния TIS и амплитудного коэффициента обратного рассеяния лазерного излучения r . Величина коэффициента определяет связь встречных волн, генерируемых

кольцевым лазером, и является одной из ключевых метрологических характеристик лазерного гироскопа [10].

Оба параметра рассчитаны по выделенным изображениям линейно структурированных дефектов в соответствии с соотношениями векторной теории рассеяния оптического излучения шероховатой поверхностью диэлектрика [3]:

$$TIS = \iint_{\theta, \phi} (I_{ss}(\theta_0, \theta, \phi) + I_{sp}(\theta_0, \theta, \phi)) \sin \theta d\theta d\phi, \tag{7}$$

$$|r| = \sqrt{I_{ss}(\theta_0, \pi, \theta_0, \epsilon) \cdot \pi v^2}, \tag{8}$$

$$I_{ss}(\theta_0, \theta, \phi) = \frac{16\pi^2(\epsilon - 1)^2 S(f_x, f_y) \cos \theta_0 \cos^2 \theta \cos^2 \phi}{\lambda^4 [\cos \theta_0 + \sqrt{(\epsilon - \sin^2 \theta_0)}]^2} \tag{9}$$

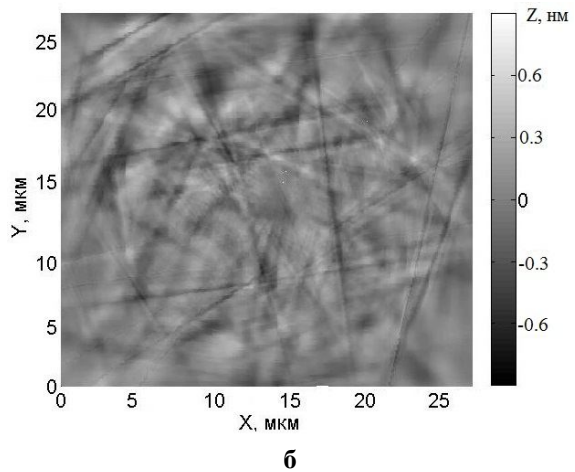
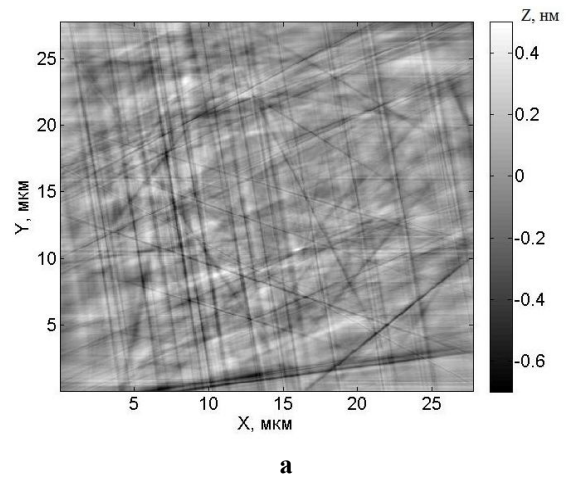


Рисунок 3 – Отфильтрованные линейно структурированные дефекты:
а) хорошо отполированная подложка,
б) недополированная подложка

$$I_{sp}(\theta_0, \theta, \phi) = \frac{16\pi^2(\epsilon - 1)^2 S(f_x, f_y)}{\lambda^4 [\epsilon \cos \theta_0 + \sqrt{\epsilon - \sin^2 \theta_0}]^2} \times \frac{\cos \theta_0 \cos^2 \theta \sin^2 \phi (\epsilon - \sin^2 \theta_0)}{[\cos \theta + \sqrt{\epsilon - \sin^2 \theta_0}]^2}, \tag{10}$$

где ν – расходяемость излучения, генерируемого кольцевым лазером ($\sim 10^{-3}$ рад), ε – диэлектрическая проницаемость материала подложки, λ – длина волны излучения лазера, $S(f_x, f_y)$ – спектральная плотность флуктуаций высоты оптической поверхности, аргументы которой (пространственные частоты) зависят от углов падения θ_0 и рассеяния θ, φ :

$$f_x = \frac{1}{\lambda} ((\sin \theta \cos \phi - \sin \theta_0) \cos \rho - \sin \theta \cos \phi \sin \rho). \quad (11)$$

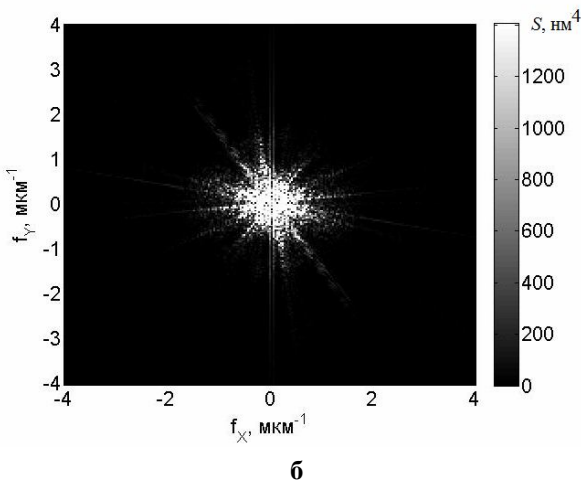
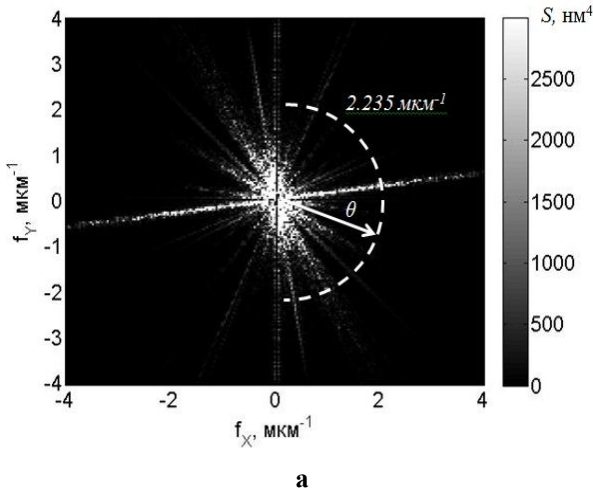


Рисунок 4 – Квадраты модулей Фурье-образов линейно структурированных дефектов:
а) хорошо отполированная подложка,
б) недополированная подложка

$$f_y = \frac{1}{\lambda} ((\sin \theta \cos \phi - \sin \theta_0) \sin \rho + \sin \theta \cos \phi \cos \rho), \quad (12)$$

где ρ – угол между плоскостью падения и осью X на зарегистрированном изображении рельефа подложки.

Расчеты выполнены для случая падения под углом $\theta_0 = 45^\circ$ лазерного пучка с длиной волны $\lambda = 0,6328$ мкм на поверхность, отражающую или

рассеивающую все падающее излучение. По этой причине в соотношениях (9), (10) осуществлен предельный переход $\varepsilon \rightarrow \infty$. Диапазон пространственных частот, в пределах которого колебания высоты рельефа определяют угловое рассеяние излучения, в рассматриваемых условиях ограничен сверху значением $2,5 \text{ мкм}^{-1}$. Спектральная плотность флуктуаций высоты вычислена путем усреднения квадратов модулей Фурье-образов отфильтрованных линейно структурированных дефектов (см. рисунок 4) по всем отсканированным участкам поверхности.

Результаты расчетов, выполненных в соответствии с соотношениями (7) – (12), приведены на рисунке 5 и рисунке 6.

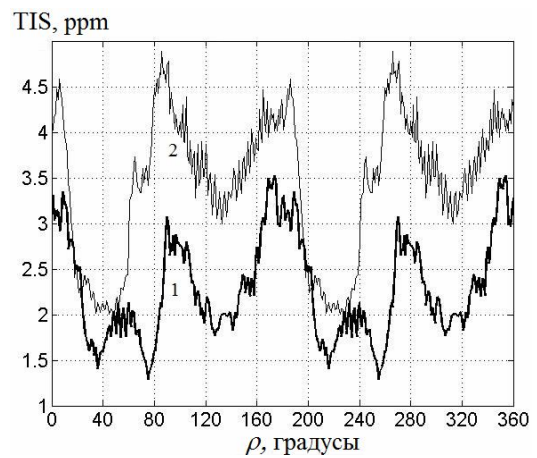


Рисунок 5 – Зависимость полного интегрального рассеяния на линейно структурированных дефектах от азимутального положения:
1 – хорошо отполированной подложки,
2 – недополированной подложки

В наиболее сильной степени экстремальный характер зависимости от азимутального угла ρ проявляется для коэффициента обратного рассеяния – ключевой характеристики, определяющей пригодность подложки в качестве основы для изготовления зеркала кольцевого резонатора. Следует отметить, что положения экстремумов у полного интегрального рассеяния и обратного рассеяния не совпадают.

В отличие от линейно структурированных дефектов остаточный хаотический рельеф статистически изотропен, а спектральная плотность флуктуаций его высоты зависит только от модуля пространственной частоты f . Коэффициент корреляции между остаточным хаотическим рельефом и линейно структурированными дефектами не превышает 0,2, что позволяет рассматривать их изображения как не зависящие друг от друга составляющие рельефа.

На рисунке 7 приведены спектральные плотности флуктуаций высоты для хаотического рельефа хорошо отполированной и недополи-

рованной подложек. Кривая 3 получена путем применения аналогичного подхода к результатам AFM-сканирования поверхности отражающего интерференционного покрытия из 22 чередующихся четвертьволновых слоев SiO₂ и Ta₂O₅, нанесенных на хорошо отполированную подложку. Между ориентациями линейно структурированных дефектов на зеркале и на подложке также обнаружена сильная корреляция. Следовательно, шероховатый рельеф зеркала определяется состоянием поверхности подложки, на которой сформировано покрытие.

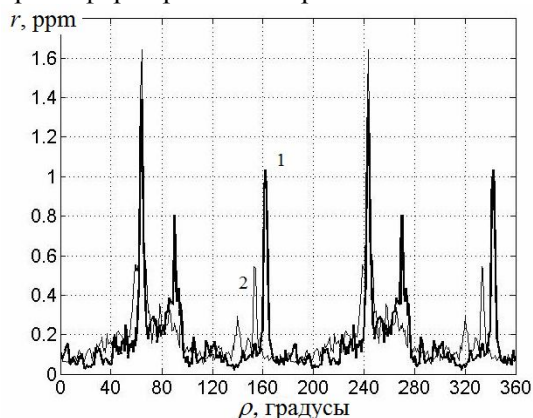


Рисунок 6 - Зависимость полного интегрального рассеяния на линейно структурированных дефектах от азимутального положения:
1 – хорошо отполированной подложки,
2 – недополированной подложки

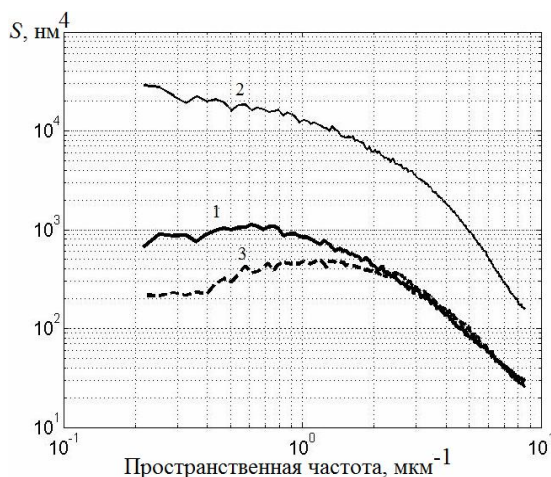


Рисунок 7 - Спектральная плотность флуктуаций остаточного хаотического рельефа:
1 – хорошо полированная подложка,
2 – недополированная подложка, 3 – зеркало

Таблица содержит результаты расчетов среднеквадратичной шероховатости σ , полного интегрального рассеяния TIS и амплитудного коэффициента обратного рассеяния r для разделенных изображений характерных особенностей рельефа. Поскольку рассеяние излучения линейно структурированными дефектами анизотропно,

указаны максимальные и минимальные значения соответствующих величин.

Заключение. Результаты исследований рельефа сверхгладких диэлектрических подложек приводят к следующим выводам.

Цифровая обработка AFM-сканов с помощью преобразования Радона и вейвлет-фильтрации позволяет разделить изображения линейно структурированных дефектов и остаточного хаотического рельефа и оценить рассеяние оптического излучения на каждой из характерных особенностей поверхности.

Сглаживание остаточного хаотического рельефа при абразивном полировании, необходимое для достижения приемлемого обратного рассеяния, сопровождается появлением сильной анизотропии рассеивающих свойств. В результате последние определяются оставшимися на поверхности следами механической обработки.

Таблица

1 - линейно структурированные дефекты; 2 - остаточный хаотический рельеф		Недополированная подложка	Хорошо отполированная подложка	Зеркало
		σ , нм	0,16	
1	TIS, ppm	2,0÷4,8	1,3÷3,5	3÷8,4
	r , ppm	0,1÷0,6	0,1÷1,6	0,5÷1,7
	r , ppm	2,40	0,64	0,59
2	σ , нм	0,66	0,21	0,19
	TIS, ppm	30,2	1,7	1,0
	r , ppm	2,40	0,64	0,59

Обнаружена возможность определить оптимальное азимутальное положение зеркала при сборке кольцевого резонатора на основе регистрации рельефа поверхности и выделения его характерных особенностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в НОЦ неупорядоченных и наноструктурированных материалов и устройств на их основе с использованием оборудования регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования РЦЗМкп.

Библиографический список

1. *Stedman G.E.* Ring-laser tests of fundamental physics and geophysics // Report Progress in Physics. 1997. – V. 60. - P. 615–688.
2. *Wang H.* The angle-limited integrated scattering (ALIS) measurement system for in-workshop inspection of the optical polishing process // Optics & Laser Technology. 1994. - V. 26. – P. 333-340.
3. *Gomes-Rosas G., Malacara-Hernandes D., Wang H.* The dynamic angle-limited integrated scattering (DALIS) method for measuring scattering of light from

optical surface with random roughness // Optical and Quantum Electronics. 2000. – V. 32. – P. 63-75.

4. Germer T.A. Polarized light scattering by micro-roughness and small defects in dielectric layers // Journal of the Optical Society of America. 2001. – V. A-18. – P. 1279-1288.

5. Занавескин М.Л., Роцин Б.С., Грищенко Ю.В., Азарова В.В., Асадчиков В.Е., Толстихина А.Л. Связь шероховатости подложки с потерями света на интерференционных зеркальных покрытиях // Кристаллография. 2008. - Т. 53. № 4. – С. 740-746.

6. Daubechies I. Ten Lectures on Wavelets. – Philadelphia: SIAM. 2006. - 357 pp.

7. Mallat S. A wavelet tour of signal processing. - Academic Press, 2008. - 805 pp.

8. Helgason S. The Radon Transform. Boston: Birkhäuser, 1999. - 180 pp.

9. Мандрикова О.В., Полозов Ю.А. Критерии выбора вейвлет-функции в задачах аппроксимации природных временных рядов сложной структуры // Информационные технологии. 2012. - № 1. – С. 31-36.

10. Молчанов А.В., Степанов А.Ю., Чиркин М.В. Статистические характеристики подложек зеркал и случайная погрешность лазерного гироскопа // Авиакосмическое приборостроение. 2008. - № 3. – С. 9-16.

УДК 537.311.1

**Е.А. Форш, А.В. Марикуца, М.Н. Мартышов, П.А. Форш,
М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, П.К. Кашкаров**

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ДИОКСИДА АЗОТА НА ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОКСИДЕ ИНДИЯ

Золь-гель методом синтезированы образцы нанокристаллического оксида индия с различными размерами нанокристаллов. Средний размер нанокристаллов варьировался от 7 до 20 нм. Исследовано влияние адсорбции NO₂ на частотные зависимости проводимости полученных образцов нанокристаллического оксида индия. На основании полученных данных предложен механизм переноса носителей заряда в исследованных образцах.

Ключевые слова: нанокристаллический оксид индия, адсорбция, диоксид азота, динамическая электропроводность, импеданс, перенос носителей заряда.

Введение. Проблема охраны окружающей среды в последнее время становится все более актуальной. Диоксид азота – один из самых распространенных загрязнителей атмосферного воздуха, выделяющийся с выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания. В связи с этим встает вопрос о контроле уровня NO₂ в атмосферном воздухе. Эту задачу можно решить путем использования полупроводниковых газовых сенсоров, для изготовления которых применяются полупроводниковые оксиды металлов, в частности оксид индия In₂O₃ [1].

Принцип работы полупроводниковых газовых сенсоров основан на изменении проводимости материала в присутствии газа. Обычно изменение сигнала фиксируется на постоянном токе. Однако в последнее время разработан подход повышения чувствительности газовых сенсоров путем перехода на переменный ток. Также чувствительность сенсора напрямую зависит от числа адсорбированных молекул газа, что, в свою очередь, определяется площадью

удельной поверхности. Одним из способов увеличения площади удельной поверхности, а следовательно, и числа адсорбированных молекул является уменьшение размера нанокристаллов. В то же время существенное уменьшение размера нанокристаллов может привести к существенным изменениям в электрических свойствах изучаемых материалов. К настоящему времени вопросы электрического транспорта в наноструктурированных полупроводниковых оксидах металлов исследованы не в достаточной степени. При этом большинство работ посвящено диоксиду олова SnO₂, а процессы переноса носителей заряда в нанокристаллическом оксиде индия, который по имеющимся сведениям обладает большей, чем SnO₂ чувствительностью к NO₂ [2], практически не изучены. Поэтому целью данной работы было исследовать влияние адсорбции молекул диоксида азота на проводимость нанокристаллического оксида индия с различным размером нанокристаллов, лежащим в интервале от 7 до 20 нм, на переменном токе.

Методика эксперимента. Синтез нанокристаллических образцов In_2O_3 проводили золь-гель методом. К раствору 10 г $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл деионизованной воды при перемешивании добавляли 1-молярный раствор аммиака в деионизованной воде до достижения $\text{pH} \sim 8,0 \div 8,5$. Синтез проводили при комнатной температуре, выдерживая исходный раствор с осадком 1 час. Затем белый студенистый осадок гидроксида индия отделяли центрифугированием, промывали деионизованной водой до начала пептизации для удаления нитрат-ионов. 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. Минимальный средний размер нанокристаллов составил $7 \div 8$ нм, а максимальный – $18 \div 20$ нм. Были изучены фазовый состав, степень дисперсности, размер частиц и удельная поверхность нанокомпозитов.

Фазовый состав и степень дисперсности порошков определяли методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-4 с использованием излучения линии K_α меди. Площадь удельной поверхности образцов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота, расчеты проводили по модели Брунауэра – Эммета-Теллера [3]. Эксперименты осуществляли в одноточечном режиме на приборе для исследования свойств поверхности Chemisorb 2750 (Micromeritics). Исследование микроструктуры образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием оборудования LEO 912 AB OMEGA. По полученным данным были определены размеры нанокристаллов.

Для измерения электрических характеристик полученные порошки In_2O_3 наносились тонкой пленкой на стеклянные подложки. Полученные пленки имели толщину несколько микрометров. На поверхности пленок с помощью вакуумного универсального поста ВУП-5 напылялись золотые контакты. Измерения термо-ЭДС показали, что образцы обладают проводимостью n-типа. Исследования зависимости проводимости от частоты переменного сигнала проводились с помощью импеданс-анализатора HP 4192A в интервале частот f от 5 Гц до 13 МГц при температуре $T = 420$ К.

Адсорбция проводилась с помощью прибора ГДП-102, в камеру которого помещалась ампула с NO_2 . Встроенный вакуумный насос обеспечивал прохождение воздуха через камеру и его подачу на образец. Измерения проводились при различных концентрациях NO_2 в воздухе: 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm и 8 ppm.

Экспериментальные исследования. Анализ рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии образцов оксида индия, отожженных при различных температурах, показал, что все образцы характеризуются кубической модификацией кристаллического оксида индия. При этом размеры нанокристаллов тем больше, чем выше температура отжига образца. Обозначения образцов, температуры отжига, при которых они получены, и результаты определенных методом рентгеновской дифракции размеров нанокристаллов и рассчитанные значения удельной поверхности образцов сведены в таблице.

Таблица - Условные обозначения, температура отжига, средние размеры нанокристаллов, удельные площади поверхности для образцов In_2O_3

Образец (обозначение)	Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Размер нанокристаллов, нм*	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
In_2O_3 -300	300	7-8	100
In_2O_3 -500	500	12-13	35
In_2O_3 -700	700	18-20	10

В качестве источника информации о механизме транспорта носителей заряда служат частотные зависимости проводимости. В частности, указанные зависимости различны в случае проводимости по зоне делокализованных состояний и в случае переноса за счет прыжков по локализованным состояниям. Для анализа частотных зависимостей проводимости удобно сначала предложить эквивалентную схему образца.

С этой целью были построены годографы импеданса – зависимости мнимой части импеданса ($-\text{Im } Z$) исследованных образцов от действительной части ($\text{Re } Z$). На рисунке 1 приведены указанные зависимости. Поскольку $\text{Re } Z$ образцов заметно отличаются и не могут быть представлены на одном масштабе, то годограф импеданса для образца In_2O_3 -300 показан на вставке к рисунку 1.

Одна из возможных эквивалентных схем, позволяющая качественно описать представленные зависимости, показана на рисунке 2.

На ней имеются параллельная $R_s C_s$ -цепочка и последовательно соединенный с ней резистор R_c . Параллельную $R_s C_s$ -цепочку можно отождествить с сопротивлением R_s и емкостью C_s образца, а добавочное сопротивление R_c – с сопротивлением контактов [4]. Адмиттанс $G=1/Z$ такой эквивалентной схемы описывается формулой

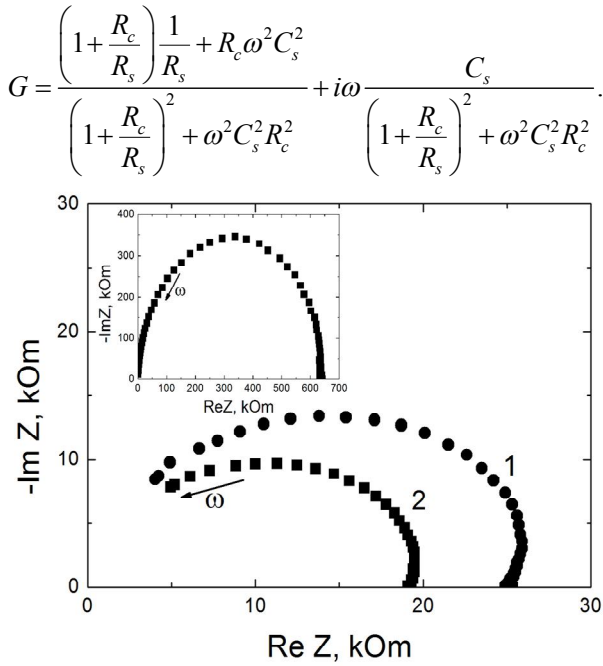


Рисунок 1 - Зависимости мнимой части импеданса от его действительной части для образцов In_2O_3 -500 (1) и In_2O_3 -700 (2). На вставке показана аналогичная зависимость для образца In_2O_3 -300

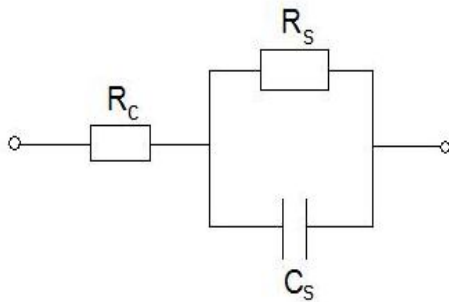


Рисунок 2 - Эквивалентная электрическая схема исследованных структур

Исследуемая в работе удельная проводимость

$$\sigma_{ac} = \frac{l}{S} \text{Re}(G) = \frac{l}{S} \frac{\left(1 + \frac{R_c}{R_s}\right) \frac{1}{R_s} + R_c \omega^2 C_s^2}{\left(1 + \frac{R_c}{R_s}\right)^2 + \omega^2 C_s^2 R_c^2}, \quad (1)$$

где l – толщина пленки, а S – площадь контактов. Анализ формулы (1) в предположении $R_s \gg R_c$ позволяет выделить три характерных участка на зависимости $\sigma_{ac}(\omega)$:

1) $\sigma_{ac}(\omega) = \frac{l}{S} \frac{1}{R_s}$ при $\omega(R_c R_s)^{1/2} C_s^2 \ll 1$;

2) $\sigma_{ac}(\omega) \approx \frac{l}{S} \omega^2 R_c C_s^2$ при $\omega(R_c R_s)^{1/2} C_s^2 \gg 1$

и $\omega R_c C_s \ll 1$;

3) $\sigma_{ac}(\omega) = \frac{l}{S} \frac{1}{R_c}$ при $\omega R_c C_s \gg 1$.

На рисунке 3 показаны частотные зависимости проводимости, полученные для исследованных образцов.

В соответствии с обсуждавшимися выше случаями на низких частотах σ_{ac} определяется проводимостью самого образца. Видно, что при этом проводимость не зависит от частоты. Независимость проводимости от частоты указывает на то, что перенос носителей заряда осуществляется по делокализованным состояниям.

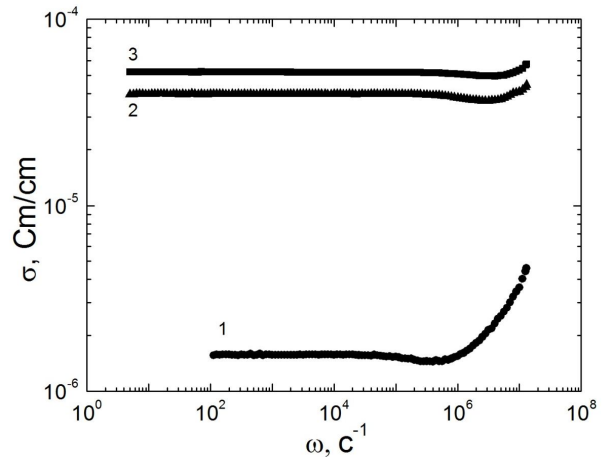


Рисунок 3 - Частотные зависимости проводимости, измеренные для образцов In_2O_3 -300 (1), In_2O_3 -500 (2) и In_2O_3 -700 (3)

На высоких частотах проводимость возрастает из-за наличия в эквивалентной схеме сопротивления контактов в соответствии со случаем 2.

На рисунке 4 представлен годограф импеданса, построенный при различных концентрациях адсорбтива в воздухе, для образца In_2O_3 -700. Для всех других образцов зависимости оказались схожими. Видно, что в качестве одной из возможных эквивалентных схем, позволяющей описать представленные зависимости, так же как и для измерений на воздухе, можно использовать схему, изображенную на рисунке 4.

На рисунке 5 показаны частотные зависимости проводимости, полученные для образца In_2O_3 -700 при различных концентрациях адсорбтива (для всех оставшихся образцов получены схожие зависимости).

Из этих зависимостей хорошо видно, что проводимость при адсорбции уменьшается, причем она нелинейно убывает при линейном росте концентрации адсорбтива. Кроме того, следует отметить, что при прекращении подачи

диоксида азота проводимость In_2O_3 принимала первоначальное значение в случае отжига образцов в течение одного часа при температуре 200°C в атмосфере сухого воздуха.

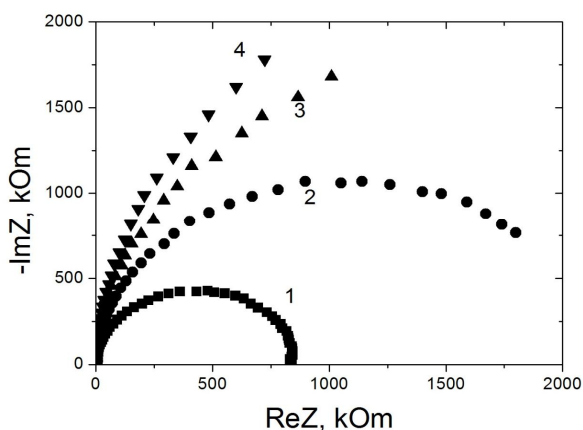


Рисунок 4 - Зависимости мнимой части импеданса от его действительной части для образца In_2O_3 -700, измеренные при различных концентрациях диоксида азота NO_2 : (1) – 2 ppm, (2) – 4 ppm, (3) – 6 ppm, (4) – 8 ppm

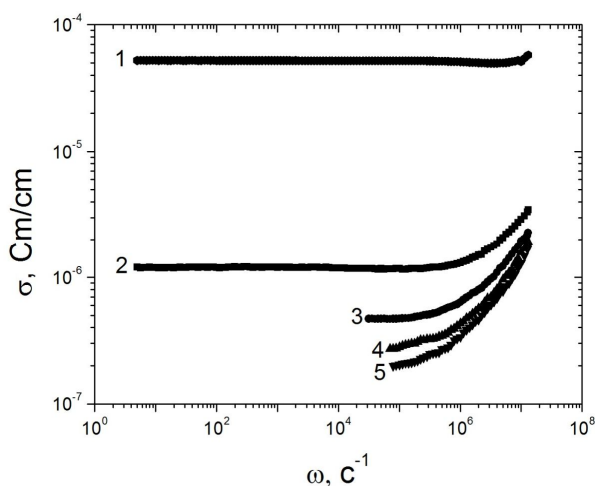


Рисунок 5 - Частотные зависимости проводимости, измеренные для образца In_2O_3 -700 при различных концентрациях NO_2 : (1) – до адсорбции, (2) – 2 ppm, (3) – 4 ppm, (4) – 6 ppm, (5) – 8 ppm

При адсорбции диоксида азота на исследуемые образцы свободные электроны из объема нанокристаллов захватываются на границу. В результате чего концентрация свободных электронов уменьшается, а отрицательный электрический заряд на поверхности нанокристаллов возрастает. Рост отрицательного

электрического заряда на границах нанокристаллов приводит к увеличению высоты потенциальных барьеров и, следовательно, – к уменьшению подвижности электронов. Что, в свою очередь, приводит к уменьшению проводимости образцов. Поэтому проводимость образцов оксида индия при адсорбции NO_2 может уменьшаться из-за уменьшения концентрации свободных электронов и их подвижности.

Также видно, что механизм переноса носителей заряда в исследованных образцах при адсорбции не изменяется, и можно предположить, что он также осуществляется по делокализованным состояниям.

Заключение. Таким образом, адсорбция NO_2 приводит к резкому уменьшению проводимости нанокристаллического оксида индия, причем она нелинейно убывает при линейном росте концентрации диоксида азота. Такое уменьшение проводимости нанокристаллического оксида индия при адсорбции может быть связано как с уменьшением концентрации свободных электронов, так и с уменьшением их подвижности.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что транспорт носителей заряда в нанокристаллическом In_2O_3 осуществляется по делокализованным состояниям зоны проводимости и адсорбция NO_2 не изменяет механизм проводимости.

Таким образом, нанокристаллический оксид индия может быть использован в качестве основы для работающего на переменном сигнале полупроводникового газового сенсора, чувствительного к диоксиду азота.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № 11.519.11.6047).

Библиографический список

1. Baratto C., Comini E., Sberveglieri G. et al. Metal oxide nanocrystals for gas sensing // Sens. Actuators B. 2005. – V. 109. – P. 2 - 6.
2. Оводок Е. А., Ивановская М.И., Котиков Д.А. Влияние Au (III) на газочувствительные свойства сенсоров на основе оксида индия // Вестник БГУ. – 2009. – Сер. 2. – № 3. – С. 3 - 6.
3. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. – М.: Издательский центр, 1948 - 754 с.
4. Ben-Chorin M., Moller F., Koch F. Hopping transport on a fractal: ac conductivity of porous silicon // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – P. 2199 - 2213.

УДК 378.164/.169

А.П. Авачёв, Н.В. Вишняков, Д.В. Суворов

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБУЧАЮЩИХ СИСТЕМ ДИСТАНЦИОННОГО ДОСТУПА К ОБОРУДОВАНИЮ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ЦЕНТРА КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ РГРТУ

Рассмотрены вопросы использования интегрированного мультимедийного учебно-научного комплекса (ИМУНК) в системе дистанционного обучения и научных исследований. Приведена обобщенная серверно-коммуникационная архитектура ИМУНК СТМ и рассмотрены основные режимы ее функционирования.

Ключевые слова: дистанционное обучение, удаленный доступ, лаборатория, исследования.

Введение. Необходимым условием успешной реализации развития инфраструктуры нанотехнологии в Российской Федерации является стабильно функционирующий механизм подготовки научных кадров не только инженерного, но и фундаментального профиля. Именно это должно обеспечить перспективу устойчивого развития нанотехнологий в Российской Федерации. Актуальным является переход от действующей узкоспециальной системы организации научных исследований и образования к разворачиванию и широкому внедрению междисциплинарного подхода.

Междисциплинарная подготовка кадров в области нанотехнологий должна осуществляться на базе центров, обладающих как высококвалифицированным профессорско-преподавательским составом, так и нанотехнологическим оборудованием и необходимой инфраструктурой образовательного процесса. Такой подход может быть реализован на основе тесной интеграции образовательных и ведущих научных и научно-производственных организаций. В этом случае у учащихся появляется возможность использования широкого спектра дорогостоящего и уникального аналитического и технологического оборудования, участия в реализации крупных исследовательских и прикладных проектах [1-5].

В настоящее время в РФ реализуется ряд проектов, направленных на развитие междисциплинарности nanoиндустрии, в том числе с использованием систем дистанционного доступа к уникальным диагностическим и технологическим установкам [5-7].

Дистанционный доступ к уникальному оборудованию и инфраструктуре отдельных нанодиагностических центров существенно повы-

шает эффективность их использования как для обучения, так и для научных исследований.

Актуальность задачи создания удаленного доступа к элементам инфраструктуры nanoиндустрии определяется несколькими факторами:

- высокой стоимостью оборудования, что сужает круг организаций, имеющих возможность его приобретения;
- возрастающей, в связи с развитием нанотехнологий, потребностью в его использовании;
- повышением эффективности использования бюджетных средств за счет исключения дублирования закупок дорогостоящего оборудования.

Для создания высокоэффективной, масштабируемой системы дистанционного обучения с использованием удаленного доступа к уникальному оборудованию, обеспечивающей возможность массового обучения разных категорий пользователей, включая студентов, необходимо создание универсальной образовательной системы (комплекса). Комплекс должен включать в свой состав, кроме средств дистанционного доступа к реальному оборудованию, виртуальные программные эмуляторы уникальных установок, обеспечивающие выполнение пользователем всех этапов работы с реальным оборудованием [8].

Работы по созданию технического и программного комплекса для обеспечения дистанционного доступа к уникальному оборудованию Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) РГРТУ позволили получить целый ряд результатов, имеющих большое значение для дальнейшего успешного развития инфраструктуры нанотехнологии в Российской Федерации.

Во-первых, был создан интегрированный мультимедийный учебно-научный комплекс (ИМУНК) сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), включающий в себя:

- сканирующий туннельный микроскоп на платформе зондовой нанолaborатории Ntegra-Auga;
- виртуальный симулятор туннельного микроскопа;
- коллекцию данных и мультимедийные ресурсы;
- модуль дистанционного управления прибором (СТМ);
- сервисный брокер, обеспечивающий взаимодействие между элементами ИМУНК.

Все элементы ИМУНК связаны между собой в единую систему, разработанную с учетом существующих мировых проектов в данной области. Структура серверно-коммуникационной архитектуры ИМУНК СТМ представлена на рисунке 1.

Серверно-коммуникационная архитектура ИМУНК позволяет с использованием сети Интернет реализовать доступ пользователей к ресурсам ИМУНК и выполнять дистанционное обучение методами сканирующей туннельной микроскопии. Особенностью разработанного подхода является использование стандартизированных протоколов передачи данных, что позволяет обеспечить совместимость различных типов оборудования из разных организаций, при этом доступ к оборудованию осуществляется через единый ресурс. Программная составляющая архитектуры комплекса ИМУНК представляет собой связанную структуру программного обеспечения, установленного на основные блоки комплекса – рабочая станция пользователя (клиент), центральный сервер и рабочая станция управляющей СТМ.

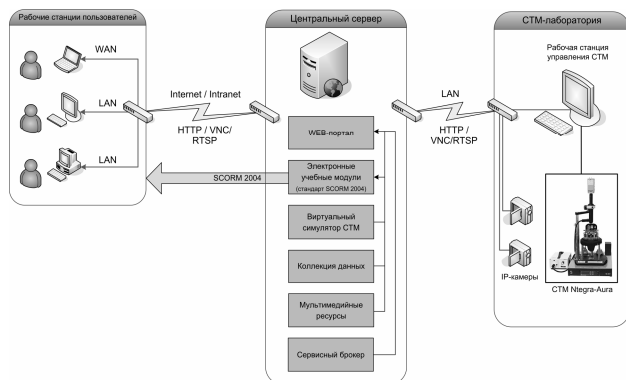


Рисунок 1 – Серверно-коммуникационная архитектура ИМУНК СТМ

Рабочие станции клиентов содержат необходимое программное обеспечение.

1. Web-браузер удаленного клиента, взаимодействующий при входе на портал с web-сервером, установленным на центральном сервере. В окне браузера отображаются все элементы ИМУНК (рисунок 2), что реализует концепцию тонкого клиента. В качестве браузера может быть использован любой современный браузер с поддержкой JavaScript и Java.



Рисунок 2 – Web-интерфейс ИМУНК СТМ

2. Виртуальная машина Java, предназначенная для запуска на компьютере пользователя виртуального симулятора СТМ (представляющего собой java-апплет) других интерактивных компонентов ИМУНК, реализованных как java-апплеты. Важной особенностью технологии реализации удаленного доступа к микроскопу с помощью java-машины является возможность использования микрокоманд (скриптов) для автоматизации процесса исследования. Эта функция будет очень полезна неопытным пользователям. В этом режиме работа с микроскопом выполнена в пошаговом режиме. При этом все рутинные настройки производятся автоматически, а пользователю предлагается лишь задать основные параметры сканирования в упрощенном интерфейсном окне. Такой режим позволяет исключить у новичков ошибочные команды и предотвратить порчу образцов и зондов.

3. Программное обеспечение для воспроизведения обучающих Flash-анимаций.

4. Программное обеспечение для воспроизведения потокового видео с IP камер – VLC Media Player.

5. Интерактивный интерфейс виртуального симулятора СТМ (рисунок 3) предназначен для эмуляции выполнения всех основных этапов

проведения эксперимента методом сканирующей туннельной микроскопии [подвод образца к зонду (грубый и тонкий), сканирование, визуализация и обработка результатов эксперимента], а также визуализации различных режимов выполнения эксперимента.

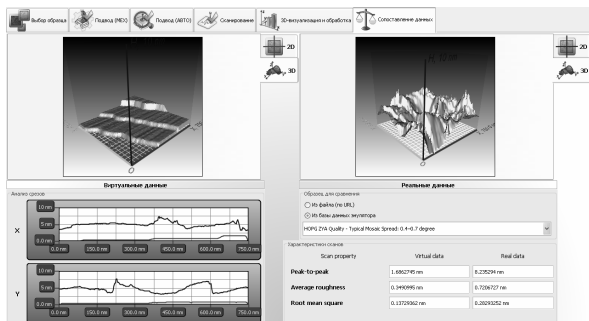


Рисунок 3 - Интерфейс виртуального симулятора сканирующего туннельного микроскопа

Интерфейс виртуального симулятора сканирующего туннельного микроскопа представлен в виде логично связанных с реальной последовательностью выполнения эксперимента вкладок «Выбор образца», «Подвод (МЕХ)», «Подвод (АВТО)», «Сканирование», «3D-визуализация и обработка», «Сопоставление данных».

Разработанный интерфейс программного эмулятора способен обрабатывать и анализировать как виртуальные данные, полученные на основе моделей поверхностей наноматериалов, так и сканы, полученные реальным туннельным микроскопом, а также строить по ним или их частям модели реальных поверхностей.

Методика выполнения удаленного реального эксперимента представляет собой последовательность действий управляющего установкой оператора и удаленного пользователя (пользователей), участвующих в выполнении эксперимента. ИМУНК реализован таким образом, что он позволяет проводить процесс работы для трех категорий пользователей сканирующей туннельной микроскопии:

- 1) научные работники, использующие ИМУНК СТМ с целью выполнения исследований материалов методом туннельной микроскопии в режиме удаленного доступа;
- 2) аспиранты и исследователи, использующие возможности ИМУНК с целью повышения квалификации;
- 3) студенты, использующие ИМУНК для обучения в рамках университетских курсов.

Входящий в состав комплекса сканирующий туннельный микроскоп Ntegra-Aura – это многофункциональный прибор для решения наиболее типовых задач в области сканирующей туннельной микроскопии. Широкие функциональные

возможности «Ntegra-Aura» позволяют проводить измерения с использованием методов сканирующей туннельной микроскопии.

Интегрированный в ИМУНК полнофункциональный и фотореалистичный виртуальный симулятор туннельного микроскопа состоит из двух основных элементов: трехмерной фотореалистичной модели сканирующего туннельного микроскопа и интерфейса виртуального симулятора СТМ. Фотореалистичная 3D-модель сканирующего туннельного микроскопа Ntegra-Aura необходима для визуализации процессов подготовки к эксперименту и изучения конструкции микроскопа на макроуровне. Интерактивный интерфейс виртуального симулятора СТМ предназначен для эмуляции выполнения всех основных этапов проведения эксперимента методом сканирующей туннельной микроскопии (подвод образца к зонду, сканирование, визуализация и обработка результатов эксперимента), а также визуализации процесса выполнения эксперимента.

Модуль управления сканирующим туннельным микроскопом в режиме удаленного доступа предназначен для дистанционного управления СТМ Ntegra-Aura через окно web-браузера с использованием сети Интернет. Структурно модуль управления включает в себя интерфейс команд управления СТМ, VNC-клиент, сервлет управляющих команд, программное обеспечение Nova, управляющее реальным сканирующим туннельным микроскопом.

Использование дистанционного доступа и образовательных ресурсов интегрированного мультимедийного учебно-научного комплекса обеспечивает подготовку и переподготовку высококвалифицированных кадров для наноиндустрии, увеличение количества научных, инновационно-технологических, внедренческих и коммерческих организаций, использующих уникальное оборудование. Удаленный доступ к уникальному оборудованию позволяет расширить круг потенциальных пользователей как с точки зрения образования, исследований, развития кадрового потенциала, так и с точки зрения привлечения субъектов бизнеса к результатам деятельности нанодиагностической лаборатории.

Библиографический список

1. Гуров В.С., Вихров С.П., Суворов Д.В., Вишняков Н.В., Гостин А.М. Реализация дистанционного доступа к комплексу исследовательского нанотехнологического оборудования // Вестник РГРТУ. Вып. 29. – Рязань, 2009 – С. 70-74.

2. Чернышев С.В., Потапов М.В., Семенов А.А., Тетеркин В.Ф., Новиков А.А., Стрючков Ю.М., Цуканов А.В. Удаленный доступ к нанотехнологическому оборудованию // Вестник РГРТУ. Вып. 29. – Рязань, 2009 – С. 116-119.

3. Вишняков Н.В., Авачев А.П., Вихров С.П., Гуров В.С., Суворов Д.В. Реализация системы дистанционного доступа к комплексу нанодиагностического оборудования центров коллективного пользования. Труды 1-й международной конференции «Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы» 18-20 мая 2010 г., Москва.

4. Вихров С.П., Вишняков Н.В., Гостин А.М., Гуров В.С., Суворов Д.В. Распределенная нанодиагностическая лаборатория с дистанционным доступом для исследования аморфных и наноструктурированных полупроводников. Труды 7-й Международной

конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» 28 июня – 1 июля 2010 г. Санкт-Петербург.

5. Schmid, C. (1999). A Remote Laboratory Using Virtual Reality on the Web, *Simulation*, 73(1), P. 13-21.

6. Kisseberth, N., Whittaker, M., Weber, D., Potter, C.S. and Carragher, B. (1997) emScope: A Tool Kit for Control and Automation of a Remote Electron Microscope. *Journal of Structural Biology* 120, P. 209-319.

7. Remote access to a scanning electron microscope using science studio. Proceedings of PCaPAC 2010, Saskatoon, Saskatchewan, sec.: Data Networking and Web Technology, P. 136-138.

8. Maxwell D., et al., «Remote Access to the VESPERS Beamline using Science Studio», PCaPAC, Saskatoon, Oct. 2010, THCOAA02.