

Номер 11

ISSN 1028-0960

Ноябрь 2024



# ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные  
и нейтронные исследования*



НАУКА

— 1727 —

Российская академия наук

# ПОВЕРХНОСТЬ

## РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

№ 11 2024 Ноябрь

Журнал основан в 1982 году  
Выходит 12 раз в год  
ISSN: 1028-0960

Издается под руководством  
Отделения физических наук РАН

Главный редактор

Член-корреспондент РАН А.А. Левченко

### Редакционная коллегия:

Г.Е. Абросимова, д.ф.-м.н. (заместитель главного редактора); В.Ю. Аристов, д.ф.-м.н.;  
А.С. Аронин, д.ф.-м.н.; А.В. Белушкин, д.ф.-м.н., член-корр. РАН; В.А. Бушуев, д.ф.-м.н.;  
Н.В. Волков, д.ф.-м.н.; А.Э. Волошин, д.ф.-м.н.; С.В. Григорьев, д.ф.-м.н.;  
В.П. Дмитриев, д.ф.-м.н.; А.П. Захаров, д.ф.-м.н.; В.М. Каневский, д.ф.-м.н.;  
М.В. Ковальчук, д.ф.-м.н., член-корр. РАН; Д.П. Козленко, д.ф.-м.н.;  
О.В. Коновалов, к.ф.-м.н.; С.В. Коновалов, д.т.н.;  
Э.А. Коптелов, д.ф.-м.н. (заместитель главного редактора);  
Е.С. Клементьев, к.ф.-м.н. (ответственный секретарь); А.А. Лебедев, д.т.н.;  
Д.В. Рошупкин, д.ф.-м.н.; А.В. Солдатов, д.ф.-м.н.; В.Г. Станкевич, д.ф.-м.н.;  
Д.Ю. Чернышов, к.ф.-м.н.; Н.И. Чхало, д.ф.-м.н.; Xizhang Chen, PhD

### Редакционный совет:

Председатель: В.А. Матвеев, д.ф.-м.н., академик РАН;  
В.Л. Аксенов, д.ф.-м.н. член-корр. РАН; Ю.А. Владимиров, д.б.н., академик РАН;  
О.Д. Далькаров, д.ф.-м.н.; В.В. Кведер, д.ф.-м.н., академик РАН;  
Г.Н. Кулипанов, д.ф.-м.н., академик РАН; И.Г. Неизвестный, д.ф.-м.н. член-корр. РАН;  
Э.В. Суворов, д.ф.-м.н.

Заведующая редакцией Н.В. Еременко

Научные редакторы: Н.Е. Новикова, О.Н. Хрыкина

Адрес редакции: Москва, ул. Бутлерова, 17а

Телефон: +7 (499) 743-00-32

E-mail: surf@crys.ras.ru

INTERNET: <http://www.issp.ac.ru/journal/surface/>

Москва

ФГБУ Издательство «Наука»

© Российская академия наук, 2024  
© Редколлегия журнала «Поверхность.  
Рентгеновские, синхротронные и нейронные  
исследования» (составитель), 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

---

Номер 11, 2024

---

### К 40-ЛЕТИЮ ОРГАНИЗАЦИИ ЯРОСЛАВСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА

Миграция хрома по поверхности оксида кремния под действием сильного электрического поля <i>И. В. Уваров, Л. А. Мазалецкий</i>	4
Особенности физических свойств пленочных структур на основе нанопленок вольфрама с различным фазовым составом <i>А. В. Проказников, Р. В. Селюков, В. А. Папорков</i>	12
Формирование наноструктур на поверхности пленок алюминий–кремний бомбардировкой низкоэнергетическими ионами аргона плазмы индукционного ВЧ-разряда <i>В. И. Бачурин, И. И. Амиров, К. Н. Лобзов, С. Г. Симакин, М. А. Смирнова</i>	24
Управляемое наноструктурирование тонких пленок методом наклонного напыления <i>О. С. Трушин, И. С. Фаттахов, М. М. Чебохин, А. А. Попов, Л. А. Мазалецкий</i>	32
Коэффициенты распыления для монокристаллических образцов $PbX$ ( $X = S, Se, Te$ ) с различной кристаллографической ориентацией <i>С. П. Зимин, И. И. Амиров, Л. А. Мазалецкий, Н. Н. Колесников, А. В. Тимонина</i>	41
Методы повышения эффективности процесса электроформовки открытых “сэндвич”-структур металл–диэлектрик–металл <i>В. М. Мордвинцев, Е. С. Горлачев, С. Е. Кудрявцев</i>	49
Анализ кристаллических фаз электроактивных форм композита сополимера поливинилиденфторида и тетрафторэтилена с нанографитом <i>В. И. Бачурин, Н. Г. Савинский, А. П. Храмов, М. А. Смирнова, Р. В. Селюков</i>	58
Самоформируемая нитрид-кремниевая наномаска и ее применения <i>В. К. Смирнов, Д. С. Кибалов, П. А. Лепшин, И. В. Журавлев, Г. Ф. Смирнова</i>	69
Окисление и травление тонких пленок рутения в кислородной плазме при низкой энергии ионов <i>И. И. Амиров, Н. В. Алов, П. Ю. Шаранов, Т. В. Рахимова</i>	81
Управление эрозией маски и коррекция профиля структур в адаптированном процессе глубокого реактивного ионного травления кремния <i>О. В. Морозов</i>	87
Исследование процессов внедрения и экстракции лития в тонкопленочном литий-ионном аккумуляторе методом резерфордовского обратного рассеяния <i>С. В. Курбатов, Н. С. Мелесов, Е. О. Паршин, А. С. Рудый, А. А. Мироненко, В. В. Наумов, А. М. Скундин, В. И. Бачурин</i>	99
Математическая модель радиационной проводимости и электронной эмиссии в широкозонных диэлектриках <i>А. В. Березин, В. М. Каневский, И. А. Тараканов</i>	109
Атомистическое моделирование сегрегации в тернарном наносплаве Pt–Pd–Ni <i>Н. И. Непша, Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, И. В. Талызин, А. Ю. Колосов, Д. В. Жигунов, К. Г. Савина, А. А. Романов</i>	116

---

# Contents

---

No. 11, 2024

---

## ON THE 40TH ANNIVERSARY OF THE ORGANIZATION OF THE YAROSLAVL SCIENTIFIC CENTER

Migration of Chromium on the Silicon Oxide Surface under the Strong Electric Field <i>I. V. Uvarov, L. A. Mazaletsky</i>	4
Peculiarities of Physical Properties of Film Structures Based on Tungsten Nanofilms with Various Phase Composition <i>A. V. Prokaznikov, R. V. Selyukov, V. A. Paporkov</i>	12
Formation of Nanostructures on the Surface of Aluminium—Silicon Films by Bombardment with Low-Energy Argon Ions of Inductive RF Discharge Plasma <i>V. I. Bachurin, I. I. Amirov, K. N. Lobzov, S. G. Simakin, M. A. Smirnova</i>	24
Controlled Nanostructuring of Thin Films by Oblique Deposition <i>O. S. Trushin, I. S. Fattakhov, M. M. Chebokhin, A. A. Popov, L. A. Mazaletsky</i>	32
Sputtering Yields for Single Crystal Samples of PbX (X = S, Se, Te) with Different Crystallographic Orientations <i>S. P. Zimin, I. I. Amirov, L. A. Mazaletskiy, N. N. Kolesnikov, A. V. Timonina</i>	41
Methods for Increasing the Efficiency of the Electroforming Process of Open Metal–Insulator–Metal Sandwich Structures <i>V. M. Mordvintsev, E. S. Gorlachev, S. E. Kudryavtsev</i>	49
Analysis of Crystalline Phases of Electroactive Forms of Copolymer Composite of Polyvinylidene Fluoride and Tetrafluoroethylene with Nanographite <i>V. I. Bachurin, N. G. Savinski, A. P. Khramov, M. A. Smirnova, R. V. Selyukov</i>	58
Self-Forming Silicon Nitride Nanomask and its Applications <i>V. K. Smirnov, D. S. Kibalov, P. A. Lepshin, I. V. Zhuravlev, G. F. Smirnova</i>	69
Oxidation and Etching of Thin Ruthenium Films in Low Ion Energy Oxygen Plasma <i>I. I. Amirov, N. V. Alov, P. Yu. Sharanov, T. V. Rakhimova</i>	81
Control of Mask Erosion and Correction of Structure Profile in an Adapted Process of Deep Reactive Ion Etching of Silicon <i>O. V. Morozov</i>	87
Investigation of Intercalation and Deintercalation of Lithium Ions in Thin-Film Lithium-Ion Battery by Rutherford Backscattering Spectrometry <i>S. V. Kurbatov, N. S. Melesov, E. O. Parshin, A. S. Rudy, A. A. Mironenko, V. V. Naumov, A. M. Skundin, V. I. Bachurin</i>	99
Mathematical Model of Radiation Conductivity and Electron Emission in Wide-Gap Dielectrics <i>A. V. Berezin, V. M. Kanevskij, I. A. Tarakanov</i>	109
Atomistic Simulation of Segregation in Ternary Pt–Pd–Ni Nanoalloy <i>N. I. Nepsha, N. Yu. Sdobnyakov, V. M. Samsonov, I. V. Talyzin, A. Yu. Kolosov, D. V. Zhigunov, K. G. Savina, A. A. Romanov</i>	116

---

## **К 40-ЛЕТИЮ ОРГАНИЗАЦИИ ЯРОСЛАВСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА**

В 1983 г. вышли Постановление ЦК КПСС и Совета Министров СССР № 729-231 “О дальнейшем развитии работ в области вычислительной техники” и детализирующее его Постановление Совета Министров СССР № 730-232 “О мерах по обеспечению работ в области вычислительной техники и ее применения в народном хозяйстве”. В рамках выполнения этих постановлений в Ярославле был создан Научный центр Академии наук СССР. В 2024 г. исполняется 40 лет с момента образования в Научном центре АН СССР Института микроэлектроники, Института проблем вычислительной техники и Специального конструкторского бюро. Директором-организатором и первым руководителем Ярославского научного центра стал действительный член АН СССР Камиль Ахметович Валиев. В настоящее время преемником Научного центра является Ярославский филиал Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН, в котором трудятся 50 научных сотрудников, включая 9 докторов и 18 кандидатов наук. В 2007 г. в ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН была организована базовая кафедра нанотехнологий в электронике ЯрГУ им. П.Г. Демидова, занимающаяся подготовкой специалистов по направлению “Электроника и нанoeлектроника”. Среди 26 молодых сотрудников института большинство являются выпускниками этой кафедры.

В Ярославском филиале проводятся фундаментальные и прикладные исследования в области технологии микро- и нанoeлектроники, значительную часть которых занимают работы по физике поверхности и тонких пленок, модификации поверхности материалов потоком заряженных частиц, формировании на поверхности микро- и наноструктур.

В настоящем выпуске журнала опубликованы работы сотрудников ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, которые отражают научную тематику и результаты исследований, выполненных в последнее время.

УДК 537.29

## МИГРАЦИЯ ХРОМА ПО ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА КРЕМНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2024 г. И. В. Уваров<sup>а,\*</sup>, Л. А. Мазалецкий<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института  
им. К.А. Валиева РАН, НИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150067 Россия

\*e-mail: i.v.uvarov@bk.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 16.06.2024 г.

Продemonстрирована миграция хрома, играющего роль адгезионного материала для планарных электродов МЭМС-переключателя, по поверхности термически окисленной кремниевой пластины. Подача импульсов напряжения приводит к образованию наноструктур из хрома и углерода на управляющем электроде и их росту в направлении коммутируемого электрода. С течением времени структуры достигают микронного размера и перекрывают межэлектродный зазор. Миграцию активирует электрическое поле напряженностью порядка  $10^8$  В/м. Первые структуры формируются после подачи  $10^2$ – $10^5$  импульсов, но по мере их роста процесс ускоряется. В случае электродов из платины миграция проходит быстрее и требует меньшего напряжения по сравнению с электродами из золота. Перенос материала происходит не только в зазоре между электродами, но также на поверхности  $\text{SiO}_2$  вокруг положительного электрода. Материал также перемещается под пленками Pt и Au, вызывая их отслоение от подложки. Описанные явления могут выводить из строя МЭМС-переключатели с электростатическим управлением и другие устройства, использующие сильные электрические поля.

**Ключевые слова:** МЭМС, переключатель, электроды, адгезионный слой, хром, миграция, дрейф, оксид кремния, углерод, электрическое поле.

**DOI:** 10.31857/S1028096024110012, **EDN:** REXKJQ

### ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия характеризуются интенсивным развитием радиоэлектроники. Миниатюризация, снижение энергопотребления и увеличение быстродействия радиоэлектронной аппаратуры требует использования передовых электронных компонентов, в том числе переключателей, осуществляющих коммутацию сигналов ВЧ- и СВЧ-диапазонов. Широким потенциалом применения обладают переключатели, изготовленные по технологии микроэлектромеханических систем (МЭМС) [1]. Для них характерны различные принципы управления [2, 3], среди которых наиболее перспективным является электростатический принцип. В электростатическом переключателе подвижная балка микронных

размеров располагается над управляющим и коммутируемым электродами планарной конфигурации. На управляющий электрод подается напряжение. Балка изгибается под действием электростатической силы и приходит в контакт с коммутируемым электродом, замыкая электрическую цепь. Ключ имеет латеральный размер порядка 100 мкм, энергопотребление на уровне 1 мкВт и время срабатывания около 10 мкс, а по частотным характеристикам не уступает электро-механическим реле [4]. Таким образом, МЭМС-переключатели сочетают в себе достоинства традиционно применяемых электро-механических и полупроводниковых изделий.

Электроды МЭМС-переключателя формируются на диэлектрической подложке и обычно

располагаются на расстоянии нескольких микрометров друг от друга. Потенциал управляющего электрода составляет несколько десятков вольт относительно балки, в то время как потенциал коммутируемого электрода близок к нулю [5]. Напряженность электрического поля между электродами достигает  $10^8$  В/м. Это значение не превышает электрической прочности традиционно используемых диэлектриков, таких как оксид [6] или нитрид кремния [7]. Однако сильное поле может вызвать другие эффекты, в том числе дрейф ионов металла [8]. В настоящей работе продемонстрирована миграция хрома, выступающего в качестве адгезионного материала для электродов из платины и золота. Миграция приводит к образованию структур микронного размера на поверхности  $\text{SiO}_2$  вокруг управляющего электрода, способных вывести ключ из строя. Подробно исследован процесс роста структур, и рассмотрены его возможные причины.

### МЕТОДИКА

Миграция адгезионного материала была обнаружена в ходе испытаний МЭМС-переключателя, оснащенного механизмом активного размыкания [9]. Образец содержит две пары управляющих и коммутируемых электродов, схематично изображенных на рис. 1 (подвижная балка, расположенная над электродами, на рисунке не показана). Электроды сформированы на кремниевой пластине толщиной 460 мкм с удельным сопротивлением 12 Ом·см, покрытой термически выращенным слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 1 мкм. Они имеют двухслойную структуру: слой платины или золота толщиной 100 нм нанесен методом магнетронного распыления в среде аргона на адгезионный слой хрома толщиной 10 нм. Расстояние между управляющим и коммутируемым электродами составляет 2 мкм. Подробное описание образцов представлено в [10].

Испытание переключателя проводили в нормальных условиях без корпусирования. Балка и коммутируемые электроды были заземлены, а на управляющие электроды поочередно подавали прямоугольные импульсы напряжения от источников питания Keysight E36106A. Длительность каждого импульса составляла 0.15 с, амплитуда  $V$  — от 60 до 100 В. Ток, протекающий через образец, регистрировал встроенный амперметр с точностью 1 мкА. Работу переключателя контролировали визуально с помощью оптического микроскопа, оснащенного камерой Moticam 1SP. Образцы исследовали с помощью растровых электронных микроскопов (РЭМ) FEI Quanta 3D 200i и Zeiss Supra 40. Химический состав образцов

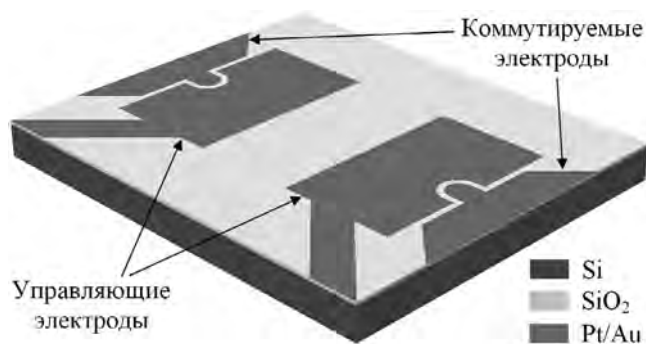


Рис. 1. Схематичное изображение электродов переключателя.

определяли с использованием рентгеновского энергодисперсионного спектрометра Oxford Instruments INCA x-ACT, установленного в РЭМ Supra 40, при ускоряющем напряжении 8 кВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

#### Миграция в зазоре между электродами

В ходе испытаний переключатели выходили из строя вследствие залипания или короткого замыкания после нескольких сотен или тысяч циклов коммутации. С целью выяснения причин выхода из строя балка была удалена, а импульсы напряжения подавали на управляющие электроды согласно описанной выше процедуре. Через несколько сотен циклов на краю управляющего электрода появлялись структуры размером несколько сотен нанометров (рис. 2). На электродах из платины структуры формировались быстрее и при меньшей амплитуде импульсов, чем на электродах из золота. В случае платины первые образования были заметны уже после подачи 500 импульсов с  $V_g = 60$  В (рис. 2а), в то время как в случае золота структуры появлялись после  $10^5$  импульсов с  $V_g = 100$  В (рис. 2б). Вероятно, более быстрому росту структур на платиновых электродах способствовали каталитические свойства этого металла.

По мере подачи импульсов размер структур увеличивался. Некоторые из них перекрывали зазор между электродами (рис. 3). Структура имеет форму полосы шириной около 500 нм и высотой 100 нм. В табл. 1 представлены результаты определения химического состава полосы (область 1) и соседней поверхности  $\text{SiO}_2$  (область 2). Оба участка содержат небольшое количество углерода, обусловленное контаминацией, но на структуре процент С примерно вдвое выше. В области 1 регистрируется хром, отсутствующий на свободной поверхности  $\text{SiO}_2$ , а также пониженное содержание кислорода и кремния по сравне-

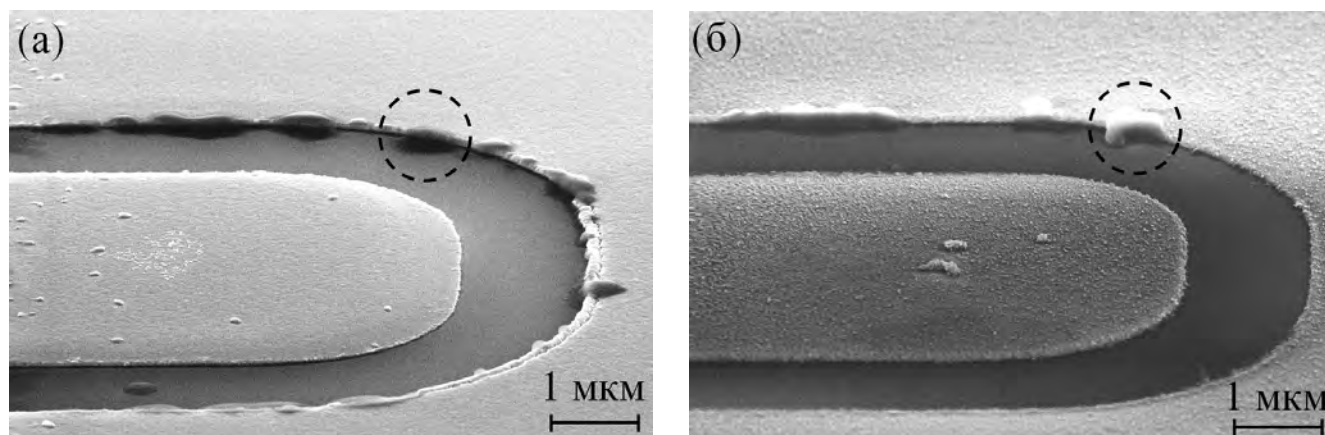


Рис. 2. РЭМ-изображения электродов из платины (а) и золота (б), полученные под углом 20° к плоскости подложки.

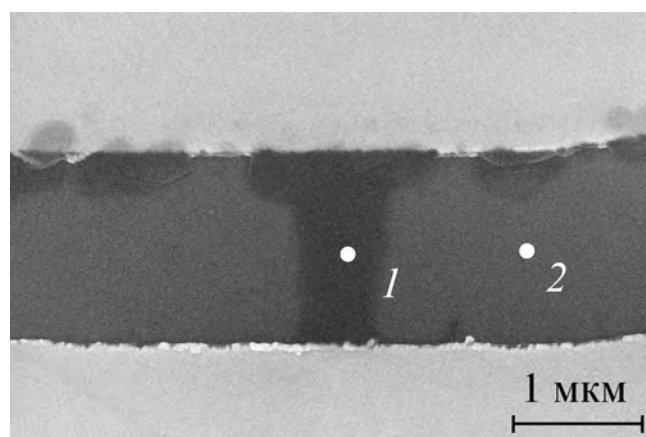


Рис. 3. Структуры в зазоре между платиновыми электродами, сформировавшиеся в результате подачи  $10^4$  импульсов, вид сверху. Белыми точками обозначены области энергодисперсионного анализа.

Таблица 1. Химический состав (ат. %) образца, изображенного на рис. 3

Химический элемент	Область 1	Область 2
C	2.69	1.40
O	62.80	66.59
Si	27.41	32.11
Cr	6.99	0.00
Pt	0.02	0.01

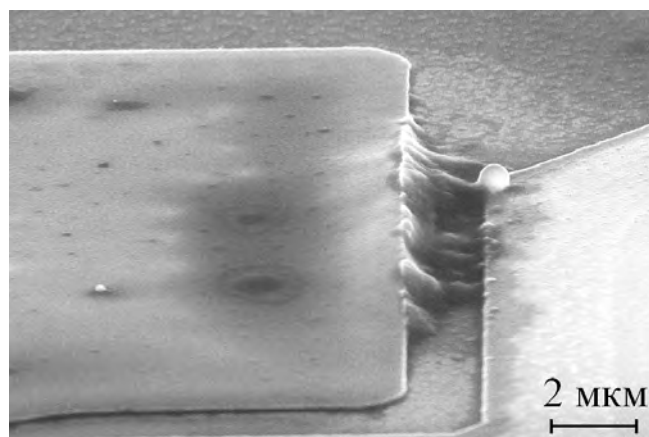
нию с подложкой. Видимо, материал структуры частично экранирует  $\text{SiO}_2$  от бомбардирующих электронов и ослабляет рентгеновское излучение, идущее из этого слоя. Платина практически не детектируется в обеих областях. Эти данные позволяют предположить, что материалом струк-

тур является хром в комбинации с углеродом. Единственным источником Cr служит адгезионный слой электродов.

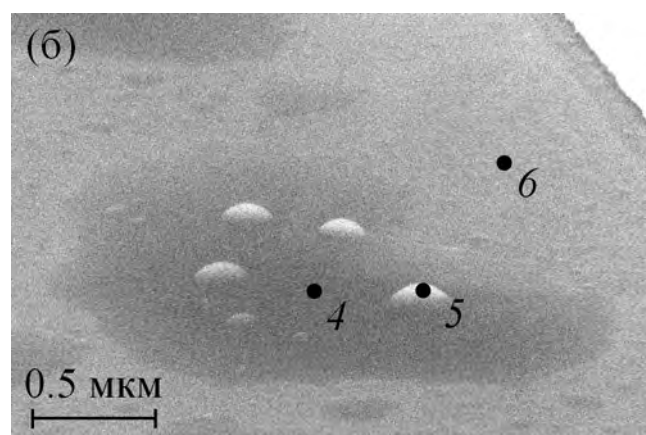
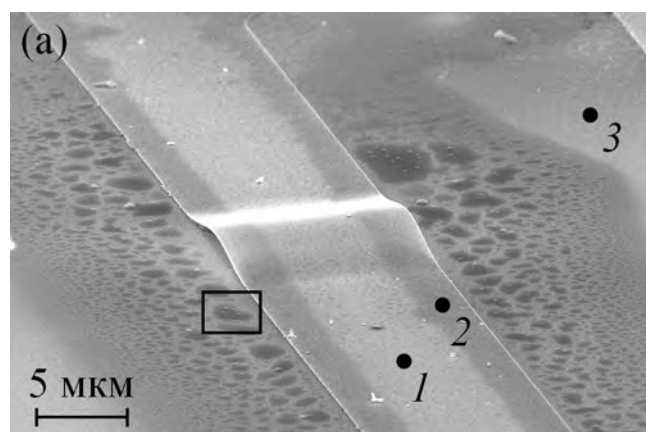
Полагая, что структура, изображенная на рис. 3, состоит из чистого хрома с удельным сопротивлением  $\rho = 12.5 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$  [11], можно оценить ее сопротивление как  $R_s = \rho l / (wh) = 5 \text{ Ом}$ , где  $l = 2.0$ ,  $w = 0.5$  и  $h = 0.1 \text{ мкм}$  — длина, ширина и высота структуры. Сигнальные дорожки, соединяющие электроды с контактными площадками, обладают сопротивлением  $R_L = 35 \text{ Ом}$ . Общее сопротивление цепи между площадками должно составлять  $R = R_s + R_L = 40 \text{ Ом}$ , однако измерение дает несколько десятков мегаом. Следовательно, материал структур обладает удельным сопротивлением порядка  $10^8 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ . Эта величина существенно превышает сопротивление карбидов хрома, как правило, находящееся в диапазоне от 10 до  $10^3 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$  [12, 13]. Однако электрические свойства системы Cr—C сильно зависят от соотношения атомов Cr и C [12], а также от количества включений Ag и O [13]. Полученное удельное сопротивление может соответствовать богатому углеродом материалу с паразитными включениями.

Дальнейшая подача импульсов напряжения приводила к слиянию отдельных структур в более крупные образования высотой до 1 мкм (рис. 4). Химический анализ подтвердил наличие в них хрома и углерода, а также отсутствие платины. Эти данные согласуются с химическим составом вышеописанных структур. Столь высокие образования являлись причиной выхода переключателя из строя. Балка контактировала с ними, в результате происходило залипание. Кроме того, вследствие относительно большого размера сопротивление структур было достаточно малым для того, чтобы вызвать короткое замыкание управляющего и коммутируемого электродов.





**Рис. 4.** Крупные структуры, сформировавшиеся между платиновыми электродами в результате подачи  $2 \times 10^4$  импульсов. РЭМ-изображение получено под углом  $20^\circ$  к плоскости подложки.



**Рис. 5.** Общий вид соединительной линии управляющего электрода после подачи  $10^4$  импульсов (а). Увеличенное РЭМ-изображение участка поверхности, выделенного прямоугольником (б). Точками обозначены области энергодисперсионного анализа.

### Миграция вокруг положительного электрода

Наряду с образованием структур между электродами изменялась поверхность  $\text{SiO}_2$  вокруг управляющего электрода и его соединительной дорожки. Это изменение было практически незаметно в оптический микроскоп, но хорошо наблюдалось в РЭМ. Образец показан на рис. 5а. Вокруг дорожки на поверхности  $\text{SiO}_2$  находится темная область с более темными пятнами внутри. Вблизи дорожки размер пятен достигает 4 мкм и уменьшается по мере удаления от нее. Крупные пятна содержат светлые полусферические структуры размером 100–200 нм (рис. 5б).

Химический состав образца представлен в табл. 2. Пятна на поверхности  $\text{SiO}_2$  (область 4) демонстрируют повышенное содержание Cr и C по сравнению с участком между пятнами (область 6). Концентрация этих элементов в полусферической структуре (область 5) еще выше и достигает 5.6 и 3.5% соответственно. Потемневшая поверхность  $\text{SiO}_2$  отличается от исходной поверхности (область 3) несколько большим содержанием углерода и незначительным присутствием хрома. За пределами дорожки платина не детектируется. Следовательно, хром в комбинации с углеродом мигрирует с образованием пятен и объемных структур на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Можно также заметить, что край дорожки темнее, чем центральная часть. В светлой и темной областях (зоны 1 и 2) содержание хрома составляет 0.5 и 1.0% соответственно, хотя исходная пленка Cr/Pt обычно демонстрирует содержание хрома около 1.5%. По-видимому, хром перемещается от центра дорожки к краю и далее распространяется по подложке.

Модификация  $\text{SiO}_2$  сопровождалась отслоением соединительной дорожки от подложки, заметным на рис. 5а. РЭМ-исследование показало, что пространство под отслоившимся участком заполнено материалом. На вершине этого участка регистрируется 4.6 ат. % хрома, в то время как не отслоившаяся область содержит лишь 0.1 ат. % хрома. Таким образом, деформация дорожки обусловлена скоплением хрома под пленкой платины. Однако в отличие от ранее показанных структур отслоившийся участок демонстрирует меньшее содержание углерода по сравнению с неповрежденной областью. Следовательно, углерод не участвует в переносе материала под электродом в отличие от процессов, происходящих на открытой поверхности  $\text{SiO}_2$ . Это объясняется более низким содержанием углеродных остатков и загрязнений под пленкой платины по сравнению с открытой поверхностью.

**Таблица 2.** Химический состав (ат. %) образца, изображенного на рис. 5

Химический элемент	Область 1	Область 2	Область 3	Область 4	Область 5	Область 6
C	12.90	11.00	1.58	2.33	3.46	2.13
O	10.54	12.96	66.53	65.78	63.72	65.39
Si	16.63	16.98	31.94	29.45	26.04	32.06
Cr	0.47	0.99	0.00	2.03	5.58	0.02
Pt	51.19	51.20	0.00	0.00	0.00	0.00

### Температура и электрическое поле

Миграцию хрома можно объяснить диффузией атомов в результате нагрева образца электрическим током. Для оценки температуры был измерен ток, протекающий через электроды в процессе роста структур. Использовали платиновый образец с предварительно сформированными крупными структурами (рис. 4). Сигнальный электрод был заземлен, а потенциал управляющего электрода  $V_g$  постепенно увеличивался от нуля до 15 В в течение 30 с (рис. 6). График также иллюстрирует изменение тока  $I$ . В течение первых 5 с напряжение увеличивалось от нуля до 6 В, ток не превышал 1 мкА. Подъем  $V_g$  до 8 В на шестой секунде вызвал скачок тока до 12 мкА и активировал образование структур в зазоре между электродами. С шестой по пятнадцатую секунды структуры продолжали расти, и происходило отслоение дорожки. В течение следующих 15 с напряжение постепенно увеличивалось до 15 В, но ток не превышал 7 мкА. Таким образом, ток находился на уровне нескольких микроампер, несмотря на присутствие круп-

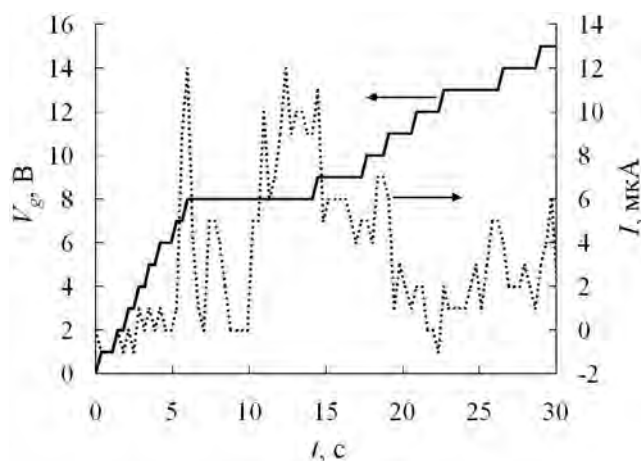
ных структур в межэлектродном зазоре. Малая величина тока объясняется большим удельным сопротивлением мигрирующего материала.

В ходе эксперимента через электроды протекал усредненный по времени ток  $I = 5$  мкА. Эта величина была использована для оценки нагрева дорожки длиной 200 мкм и шириной 10 мкм (рис. 5а). Джоулево тепло в дорожке составляет  $Q = I^2 R_L t = 16$  нДж, где  $R_L = 20$  Ом — ее сопротивление,  $t = 30$  с — длительность процесса. При отсутствии теплообмена с подложкой и окружающим воздухом это количество теплоты увеличивает температуру на  $\Delta T = Q / (C_{Pt} \xi_{Pt} V) = 28$  К, где  $C_{Pt} = 0.133$  Дж/(г·К) и  $\xi_{Pt} = 21.5$  г/см<sup>3</sup> — теплоемкость и плотность платины [11],  $V = 200$  мкм<sup>3</sup> — объем дорожки. Полученное изменение температуры является максимальной оценкой, поскольку в эксперименте имел место теплообмен.

Как правило, диффузию металлов в SiO<sub>2</sub> активирует нагрев до нескольких сотен градусов [14], однако наблюдаемая миграция хрома происходила без существенного увеличения температуры образца. Таким образом, тепловая диффузия отсутствовала, а перенос хрома происходил под действием электрического поля. Для распределения поля в слое SiO<sub>2</sub> были проведены простые электростатические расчеты методом конечных элементов. При максимальном напряжении  $V_g = 100$  В вблизи электрода напряженность поля не превышала  $1.5 \times 10^8$  В/м, а вокруг дорожки она составляла не более  $0.5 \times 10^8$  В/м [10]. Таким образом, напряженность поля не превосходила электрической прочности SiO<sub>2</sub>, составляющей  $3.0 \times 10^8$  В/м [6], и локальный пробой SiO<sub>2</sub> также не являлся причиной переноса материала.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты, выполненные на образцах с удаленной балкой, выявили причину выхода МЭМС-переключателя из строя. Под действием



**Рис. 6.** Зависимость управляющего напряжения и тока, протекающего через платиновые электроды, от времени.

импульсов напряжения хром в сочетании с углеродом формировал объемные структуры, которые зарождались на положительном электроде и росли по направлению к заземленному электроду. С ростом числа поданных импульсов структуры увеличивались в размере, перекрывали межэлектродный зазор и приходили в контакт с балкой, что вызывало короткое замыкание или залипание. Рост структур сопровождался миграцией хрома по подложке  $\text{SiO}_2$  и его агломерацией в пятна и полусферические образования. Хром также агломерировал под поверхностью электрода, вызывая его отслоение. Скорость роста структур значительно варьировалась от образца к образцу. Формирование небольших структур обычно требовало подачи от  $10^2$  до  $10^5$  импульсов, но с увеличением размера процесс ускорялся. Таким образом, миграция хрома снижала надежность МЭМС-переключателя, ограничивая срок службы весьма низкой величиной в  $10^3$ – $10^6$  рабочих циклов.

Ток, протекающий через электроды в ходе роста структур, составлял несколько микроампер и нагревал образец незначительно, поэтому тепловая диффузия не вносила вклад в миграцию хрома. Вероятной причиной переноса хрома являлся дрейф ионов металла в диэлектрике под действием электрического поля. Этот эффект включает в себя формирование положительных ионов на границе металл–диэлектрик и их последующее движение в направлении отрицательного электрода [8]. Его используют в качестве рабочего принципа резистивной памяти [15]. Приложение напряжения к активному электроду приводит к растворению металла в диэлектрике как в твердом электролите и формированию проводящей нити, соединяющей электроды. Ряд работ [16–19] демонстрирует формирование нитей в  $\text{SiO}_2$ . Дрейф ионов активирован электрическим полем напряженностью  $10^7$ – $10^8$  В/м, близкой по величине к рассматриваемой системе. В качестве дрейфующих металлов обычно используют серебро и медь вследствие легкости окисления и высокой подвижности ионов. Благородные металлы, в том числе Au и Pt, не демонстрируют дрейфа вследствие их высокой химической инертности [15]. Именно поэтому они не были обнаружены в химическом составе структур. Титан, часто применяемый в качестве адгезионного материала, реагирует с поверхностью  $\text{SiO}_2$  и образует оксид титана, который выступает диффузионным барьером и препятствует проникновению металла [14]. Это объясняет, почему миграция не наблюдалась у переключателей с титановым подслоем [20].

Хром, как и титан, имеет сильное сродство к кислороду и образует тонкий оксидный слой на границе раздела Cr– $\text{SiO}_2$  [21]. Этот слой предотвращает дрейф ионов в объеме  $\text{SiO}_2$  под действием поля. Однако в отличие от ячеек памяти, представляющих собой структуры металл–диэлектрик–металл и использующих дрейф в объеме диэлектрика [15], рассматриваемые электроды имели планарную конфигурацию. Следовательно, большое значение могли иметь поверхностные эффекты. Представленные данные свидетельствуют о том, что миграция происходила именно на поверхности  $\text{SiO}_2$ , но окончательное подтверждение этого тезиса требует дополнительного исследования.

Адгезионный слой хрома широко применяется в электростатических МЭМС-переключателях, сформированных на  $\text{SiO}_2$  [22–26], но сообщения о миграции хрома под действием поля в литературе отсутствуют. По-видимому, этот эффект был обусловлен особенностями технологии изготовления образцов. В частности, плазменное травление жертвенного слоя могло активировать поверхность  $\text{SiO}_2$  и снизить потенциальный барьер для дрейфа ионов. В дальнейшем планируется выполнить детальный анализ слоя  $\text{SiO}_2$  на различных этапах процесса изготовления. Необходимо выяснить условия возникновения миграции, чтобы избежать ее нежелательных последствий для работоспособности переключателей и других МЭМС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирована миграция хрома по поверхности термически окисленной кремниевой пластины. Эффект обнаружен на планарных электродах МЭМС-переключателя, изготовленных из платины и золота с адгезионным подслоем хрома. Импульсы напряжения вызывают появление наноструктур на управляющем электроде и их рост в направлении коммутируемого электрода. Структуры объединяются в образования микронного размера, выводящие переключатель из строя вследствие залипания или короткого замыкания. Энергодисперсионный анализ показывает, что структуры состоят из хрома и углерода. По-видимому, их рост объясняется миграцией Cr по  $\text{SiO}_2$  под действием электрического поля напряженностью порядка  $10^8$  В/м. Скорость миграции существенно меняется от образца к образцу. Небольшие структуры появляются после  $10^2$ – $10^5$  рабочих циклов, но по мере их роста процесс ускоряется. В случае платиновых электродов миграция проходит быстрее и при меньшей амплитуде импульсов

по сравнению с электродами из золота. Вероятно, роль играет каталитическая активность платины. Перенос материала наблюдается не только в зазоре между электродами, но также вокруг управляющего электрода и его соединительной линии, где продукты миграции агломерируют в пятна и полусферические образования. Кроме того, материал перемещается под пленками Au и Pt, вызывая отслоение электрода от подложки. Оксид хрома блокирует проникновение ионов хрома в объем  $\text{SiO}_2$ , поэтому миграция происходит на поверхности диэлектрика. Обнаруженный эффект может негативно влиять на работоспособность электронных устройств, поэтому условия его возникновения требуют дальнейшего исследования.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (тема № FFNN-2022-0017) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rebeiz G.M.* RF MEMS: Theory, Design, and Technology. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003. 512 p.
2. *Cao T., Hu T., Zhao Y.* // Micromachines. 2020. V. 11. P. 694.  
Doi: 10.3390/mi11070694
3. *Kurmendra, Kumar R.* // Microsyst. Technol. 2021. V. 27. P. 2525.  
Doi: 10.1007/s00542-020-05025-y
4. *Rebeiz G.M., Patel C.D., Han S.K., Ko C.-H., Ho K.M.J.* // IEEE Microw. Mag. 2013. V. 14. P. 57.  
Doi: 10.1109/MMM.2012.2226540
5. *Patel C.D., Rebeiz G.M.* // IEEE Trans. Microw. Theory Techn. 2011. V. 59. P. 1230.  
Doi: 10.1109/TMTT.2010.2097693
6. *Klein N., Gafni H.* // IEEE Trans. Electron Dev. 1966. V. ED-13. P. 281.  
Doi: 10.1109/T-ED.1966.15681
7. *Sze S.M.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 2951.  
Doi: 10.1063/1.1710030
8. *He M., Lu T.-M.* Metal-Dielectric Interfaces in Gigascale Electronics. New York, NY: Springer Science+Business Media, LLC, 2012. 149 p.
9. *Uvarov I.V., Kupriyanov A.N.* // Russ. Microelectron. 2018. V. 47. P. 307.  
Doi: 10.1134/S1063739718050086
10. *Uvarov I.V.* // Microelectron. Reliab. 2021. V. 125. P. 114372.  
Doi: 10.1016/j.microrel.2021.114372
11. *Lide D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2009. 2760 p.
12. *Groudeva-Zotova S., Vitchev R.G., Blanpain B.* // Surf. Interface Anal. 2000. V. 30. P. 544.  
Doi: 10.1002/1096-9918(200008)30:1<544::AID-SIA814>3.0.CO;2-7
13. *Marechal N., Quesnel E., Pauleau Y.* // J. Mater. Res. 1994. V. 9. P. 1820.  
Doi: 10.1557/JMR.1994.1820
14. *McBrayer J.D., Swanson R.M., Sigmon T.W.* // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. P. 1242.  
Doi: 10.1149/1.2108827
15. *Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N.* // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 254003.  
Doi: 10.1088/0957-4484/22/25/254003
16. *Tappertzhofen S., Mundelein H., Valov I., Waser R.* // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 3040.  
Doi: 10.1039/C2NR30413A
17. *Tappertzhofen S., Menzel S., Valov I., Waser R.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 203103.  
Doi: 10.1063/1.3662013
18. *Thermadam S.P., Bhagat S.K., Alford T.L., Sakaguchi Y., Kozicki M.N., Mitkova M.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3293.  
Doi: 10.1016/j.tsf.2009.09.021
19. *Yao J., Zhong L., Zhang Z., He T., Jin Z., Wheeler P.J., Natelson D., Tour J.M.* // Small. 2009. V. 5. P. 2910.  
Doi: 10.1002/smll.200901100
20. *Uvarov I.V., Kupriyanov A.N.* // Microsyst. Technol. 2019. V. 25. P. 3243.  
Doi: 10.1007/s00542-018-4188-4
21. *Jiang N., Silcox J.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 3768.  
Doi: 10.1063/1.372412
22. *Zhang X., Adelegan O.J., Yamaner F.Y., Oralkan O.* // J. Microelectromech. Syst. 2018. V. 27. P. 190.  
Doi: 10.1109/JMEMS.2017.2781255
23. *Shekhar S., Vinoy K.J., Ananthasuresh G.K.* // J. Micromech. Microeng. 2018. V. 28. P. 075012.  
Doi: 10.1088/1361-6439/aaba3e
24. *Liu Y., Bey Y., Liu X.* // IEEE Trans. Microw. Theory Techn. 2016. V. 64. P. 3151.  
Doi: 10.1109/TMTT.2016.2598170
25. *Song Y.-H., Kim M.-W., Lee J.O., Ko S.D., Yoon J.B.* // J. Microelectromech. Syst. 2013. V. 22. P. 846.  
Doi: 10.1109/JMEMS.2013.2248125
26. *Song Y.-H., Han C.-H., Kim M.-W., Lee J.O., Yoon J.-B.* // J. Microelectromech. Syst. 2012. V. 21. P. 1209.  
Doi: 10.1109/JMEMS.2012.2198046

## Migration of Chromium on the Silicon Oxide Surface under the Strong Electric Field

I. V. Uvarov<sup>1,\*</sup>, L. A. Mazaletsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl, 150067 Russia*

*\*e-mail: i.v.uvarov@bk.ru*

Migration of chromium, which acts as an adhesive material for planar electrodes of a MEMS switch, over the surface of a thermally oxidized silicon wafer is demonstrated. Voltage pulses lead to the formation of chromium and carbon nanostructures on the driving electrode and their growth towards the signal electrode. Over time, the structures reach micron sizes and cover the interelectrode gap. Migration is activated by an electric field of about  $10^8$  V/m. The first structures appear after applying  $10^2$ – $10^3$  pulses, but the process accelerates as they grow. For platinum electrodes, migration is faster and requires lower voltage compared to gold electrodes. Material transfer occurs not only in the gap between the electrodes, but also on the  $\text{SiO}_2$  surface around the positive electrode. The material also moves under the Pt and Au films, peeling them off from the substrate. The described phenomena can damage electrostatically actuated MEMS switches and other devices that use high electric fields.

**Keywords:** MEMS, switch, electrodes, adhesive layer, chromium, migration, drift, silicon oxide, carbon, electric field.

УДК 537.5

## ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА С РАЗЛИЧНЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ

© 2024 г. А. В. Проказников<sup>а, \*</sup>, Р. В. Селюков<sup>а</sup>, В. А. Папорков<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Ярославский филиал,  
НИИ «Курчатовский институт», Ярославль, 150067 Россия

<sup>б</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

\*e-mail: prokaznikov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 16.06.2024 г.

Исследованы электрофизические свойства тонких пленок W, осажденных методом магнетронного распыления, в зависимости от их толщины, материала подложки, фазового состава и структуры. Обнаруженные закономерности свидетельствуют о поликристаллическом состоянии пленок, наличии двух фаз W, а также об изотропии магнитооптических свойств тонких пленок Co, осажденных на W. Экспериментально и теоретически исследована зависимость удельного сопротивления от толщины пленок W и материала подложки, которая свидетельствует о доминирующем вкладе процессов транспорта носителей заряда через границы кристаллитов.

**Ключевые слова:** магнетронное распыление, тонкие пленки, кобальт, хром, молибден, вольфрам, магнитооптический эффект Керра, удельное сопротивление, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S1028096024110024, EDN: REVYFM

### ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание в настоящее время уделяется созданию многослойных пленочных структур, обладающих необходимыми свойствами в различных областях: оптических, магнитных, электрофизических, сенсорных. Для таких систем характерно возникновение на границах раздела взаимодействия Дзялошинского–Мория, связанного с нарушением инверсионной симметрии. Структуры, состоящие из трех слоев металлов, включая ферромагнитные, привлекают внимание ввиду обнаруженной корреляции между интенсивностью взаимодействия Дзялошинского–Мория и работой выхода для неферромагнитного металла в трехслойных структурах [1], что позволяет на стадии проектирования структуры найти необходимое сочетание материалов с требуемыми свойствами. Взаимодействие Дзялошинского–Мория, обусловленное соответствующей границей раздела, обеспечивает существование устойчивых локализованных магнитных конфигураций [2, 3].

Многослойные системы с такими металлами, как Cr, Mo, W, интересны тем, что, во-первых, позволяют сформировать магнитные структуры на основе Co с осью анизотропии в плоскости пленки Co [4]. Во-вторых, в этих материалах наблюдаются волны зарядовой и спиновой плотности [5]. В-третьих, различные фазы W обладают разными физическими свойствами и применяются для детектирования темной материи, нейтрино, фотонов в чувствительных болометрах [6]. Фаза  $\alpha$ -W, имеющая объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, характеризуется температурой перехода в сверхпроводящую фазу порядка 0.015 K [7], тогда как фаза  $\beta$ -W с кубической решеткой типа A15 обладает сверхпроводимостью при температурах ниже 3–4 K [7], что находит применение при создании чувствительных болометров [8]. Использование пленок W позволило впервые зарегистрировать на большом адронном коллайдере нейтрино в столкновительных реакциях протонов, которые до настоящего времени регистрировали исключительно

в астрофизических событиях [9]. Преимущества использования пленок W в качестве компонентов детектора нейтрино подробно описаны в [10]. Кроме того, ядра W являются важным компонентом получения  $\tau$ -лептонов и  $\tau$ -нейтрино [11], что свидетельствует о важности этого элемента в изучении фундаментальных свойств материи. Уникальными свойствами обладают также соединения W, в частности,  $WO_3$ , на основе которого был сконструирован сенсор водорода [12].

В системе Co–W обнаружена значительная перпендикулярная составляющая магнитной анизотропии [13], необходимая для создания плотной магнитной памяти. Кроме того, предсказано, что взаимодействие Дзялошинского–Мория снимает вырождение для дисперсии спиновых волн в системе Fe/W(110) и обуславливает асимметрию дисперсионного соотношения для спиновых волн [14]. В [15] экспериментально обнаружено влияние взаимодействия Дзялошинского–Мория на дисперсию спиновых волн в системе Fe/W(110), а также снятие вырождения и асимметрия дисперсионного соотношения для спиновых волн.

В силу многих уникальных свойств структур на основе тонких пленок W в настоящей работе проведено комплексное исследование подобных систем — их электрофизических, магнитооптических свойств, структуры, фазового состава в зависимости от толщины пленок, типа подложки, температуры осаждения. Обнаруженные закономерности свидетельствуют о поликристаллическом состоянии пленок металлов группы хрома и отсутствии анизотропии магнитооптических характеристик тонких пленок Co, осажденных на W, по сравнению с системами Co/Cr и Co/Mo [16]. Экспериментальные и теоретические исследования приводят к выводу, что удельное сопротивление пленок W уменьшается с ростом их толщины, основной вклад дают процессы рассеяния носителей заряда на границах зерен. Важным моментом настоящего исследования является возможность технологического приготовления пленок W с необходимыми физическими свойствами, что может быть использовано в вышеуказанных областях науки и техники.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки металлов осаждали методом магнетронного распыления на установке SCR-651 Tetra (Alcatel). Для распыления мишени W чистотой 99.95% использовали Ag чистотой 99.995%, рабочее давление Ag составляло 0.2 Па. Остаточное давление  $5 \times 10^{-5}$  Па, высокочастотная мощность на мишени 300 Вт. Пленки осаждали на пла-

стины c-Si(100), покрытые термическим  $SiO_2$ , а также стеклянные подложки (ISO 8037/1) при температуре 300 К с плавающим потенциалом на подложке. Толщину термического  $SiO_2$  измеряли интерференционным методом на микро-спектрофотометре MPV SP Leitz, она оставляла 1 мкм.

Съемку дифрактограмм в режиме  $\theta$ – $2\theta$  проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием излучения  $CuK_\alpha$  при напряжении на трубке 30 кВ и анодном токе 30 мА. Монохроматизацию излучения трубки обеспечивал графитовый кристалл-монохроматор на первичном пучке. Изображения поверхности пленок получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra-40 (Carl Zeiss). Измерения удельного сопротивления  $\rho$  пленок W проводили четырехзондовым методом.

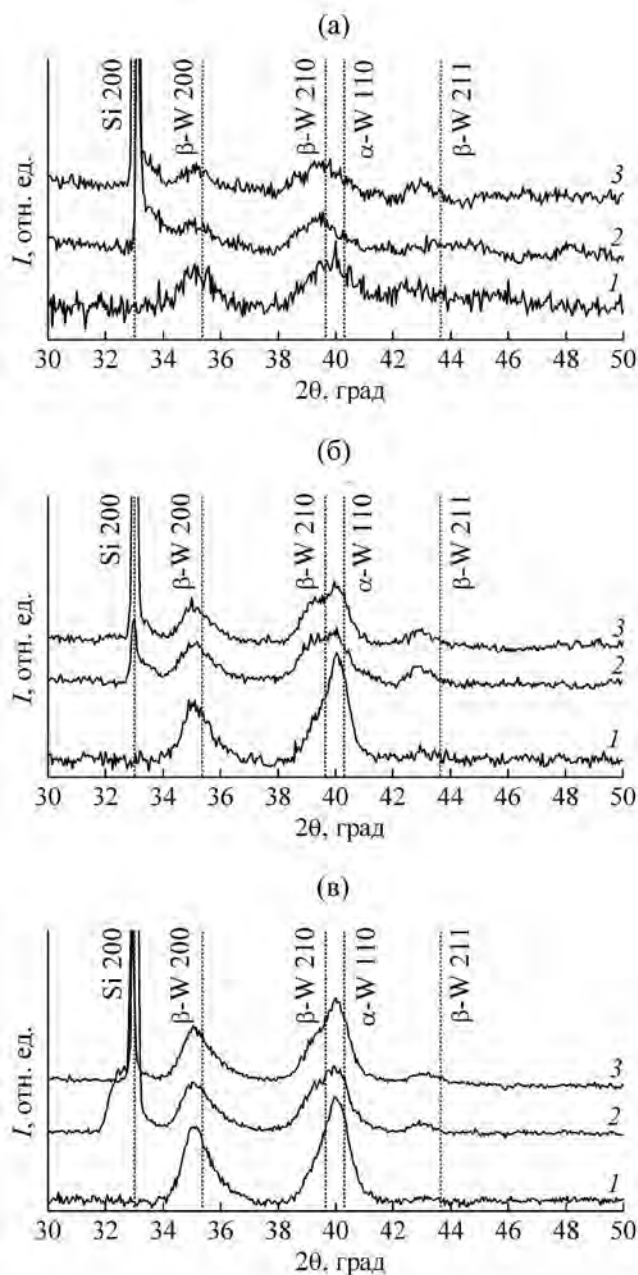
В работе изучали магнитооптические петли гистерезиса магнитооптического экваториального эффекта Керра. Исследования проводили при комнатной температуре согласно методике, детально изложенной в [17]. Образец помещали между полюсами электромагнита, создающего магнитное поле частотой 30 Гц с амплитудой до 1000 Э, достаточной для магнитного насыщения образца [17]. Поляризованный в плоскости падения ( $p$ -волна) лазерный пучок света диаметром 1 мм падал на поверхность пленки под разными углами в стандартной конфигурации для измерений магнитооптического экваториального эффекта Керра, направление магнитного поля было перпендикулярно плоскости падения. Измеряли величину

$$\delta = \Delta I / I(0), \quad (1)$$

где  $\Delta I = I(H) - I(0)$ . Здесь  $I(H)$  — интенсивность света, отраженного от намагниченной поверхности, а  $I(0)$  — интенсивность света, отраженного от ненамагниченной поверхности,  $H$  — напряженность магнитного поля. Значение  $\Delta I$  пропорционально переменной составляющей тока фотоприемника,  $I(0)$  пропорционально постоянной составляющей тока. Зависимость  $\delta$  от напряженности магнитного поля  $\delta(H)$  представляла собой магнитооптическую петлю гистерезиса. Длина волны излучения лазера составляла  $\lambda = 633$  нм, исследования проводили при комнатной температуре.

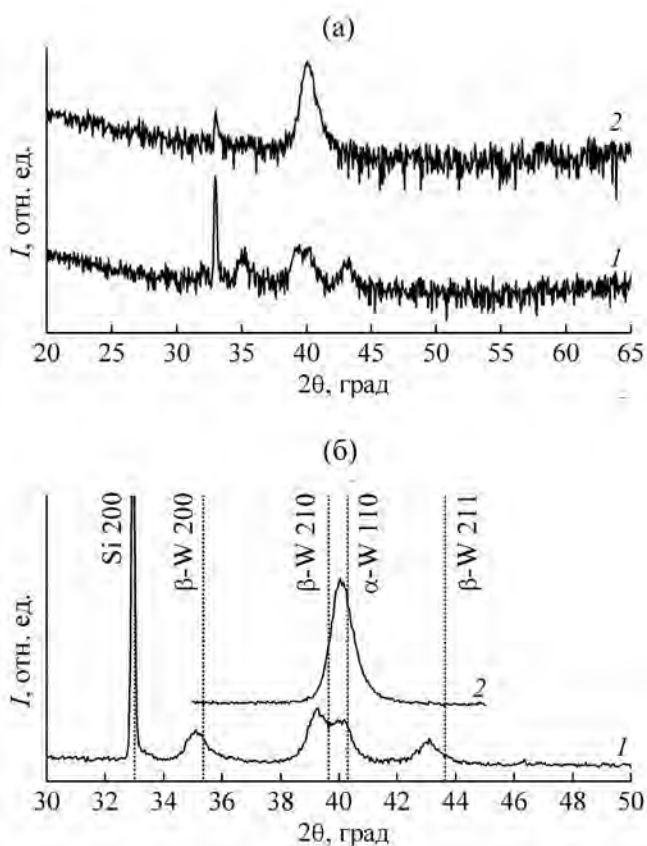
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы пленок W, осажденных на различные подложки.



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов с пленками W толщиной 10 (а), 20 (б), 30 нм (в), осажденными на стекло (1), Si (2), SiO<sub>2</sub>/Si (3).

Дифрактограммы образцов с пленками W на стекле представлены после вычитания сигнала аморфной подложки в виде широкого гало. Для пленок W всех трех толщин наблюдаются пики β-W 200, 210 и 211 при  $2\theta \sim 35^\circ$ ,  $39.5^\circ$  и  $43^\circ$  соответственно. Для толщин 20 и 30 нм наблюдается также пик 110 α-W при  $2\theta \sim 40.3^\circ$ , который полностью не разрешается с пиком 210 β-W. В случае пленки толщиной 10 нм на всех подложках пик α-W 110 слишком слабый, чтобы выделить его на фоне пи-

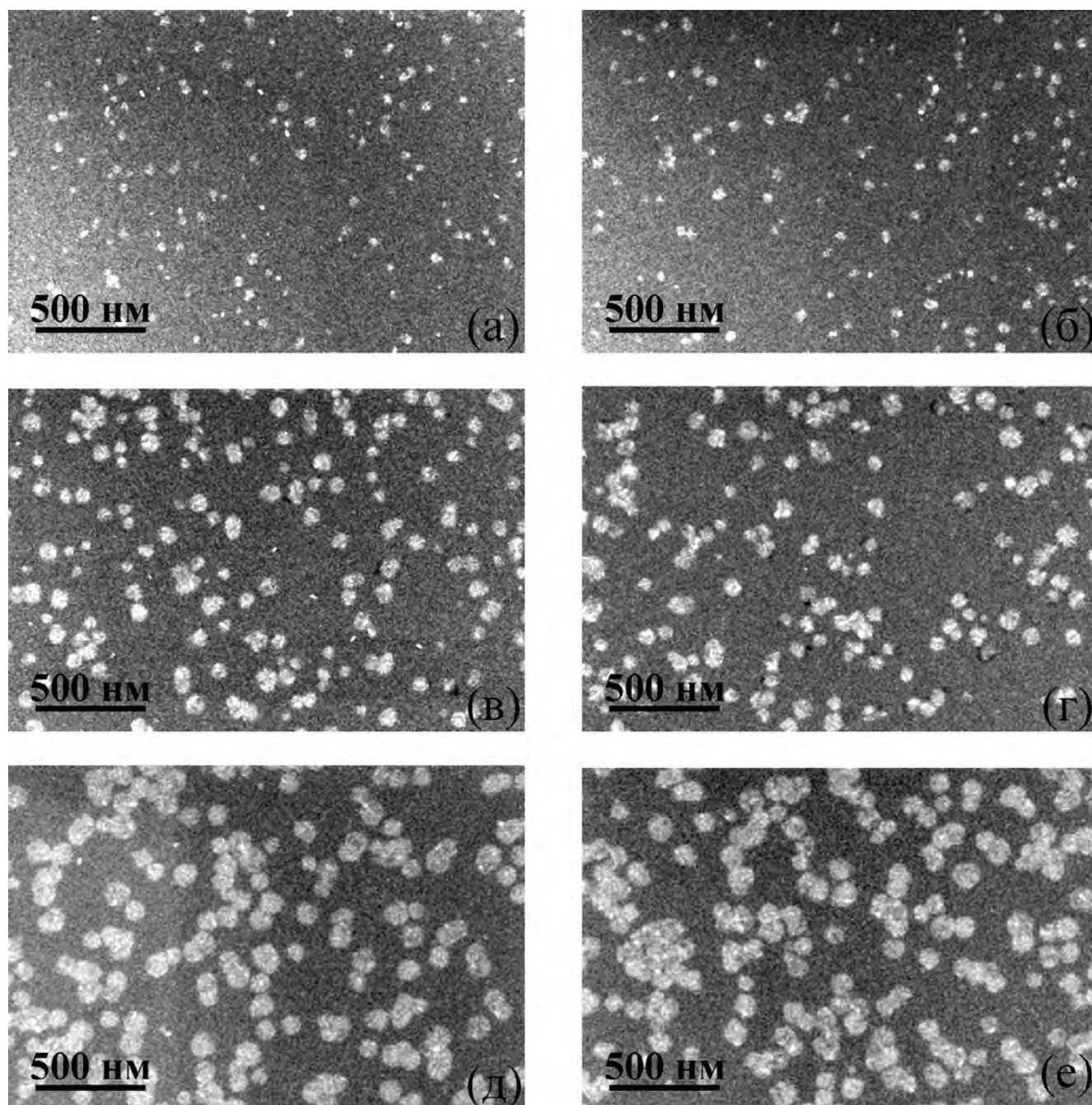


**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов с пленками W толщиной 30 нм, осажденными на SiO<sub>2</sub>/Si при 573 (1) и 773 К (2). Скорость измерения 1 (а) и 0.125 град/мин (б).

ка β-W 210, в случае пленки толщиной 20 нм на Si и SiO<sub>2</sub> пик 110 несколько сильнее пика 210. С ростом толщины пленки интенсивность пика α-W 110 относительно интенсивности пика β-W 210 увеличивается. Указанные изменения дифрактограмм могут свидетельствовать об увеличении доли α-фазы в пленках W с ростом их толщины. Средний размер областей когерентного рассеяния для пленок W был оценен по формуле Шеррера и составил 6–9 нм. На рис. 2 представлены дифрактограммы пленок W толщиной 30 нм, осажденных на окисленный Si при температурах 573 и 773 К. Видно, что при температуре осаждения 773 К формируется пленка W, состоящая только из α-фазы.

На рис. 3 и 4 представлены РЭМ-изображения пленок W различной толщины, нанесенных на поверхности Si и SiO<sub>2</sub>/Si. Рис. 3 наглядно демонстрирует, что по мере увеличения толщины пленки W увеличивается площадь более светлых островковых областей. Сопоставление данного результата с результатами рентгенофазового ана-



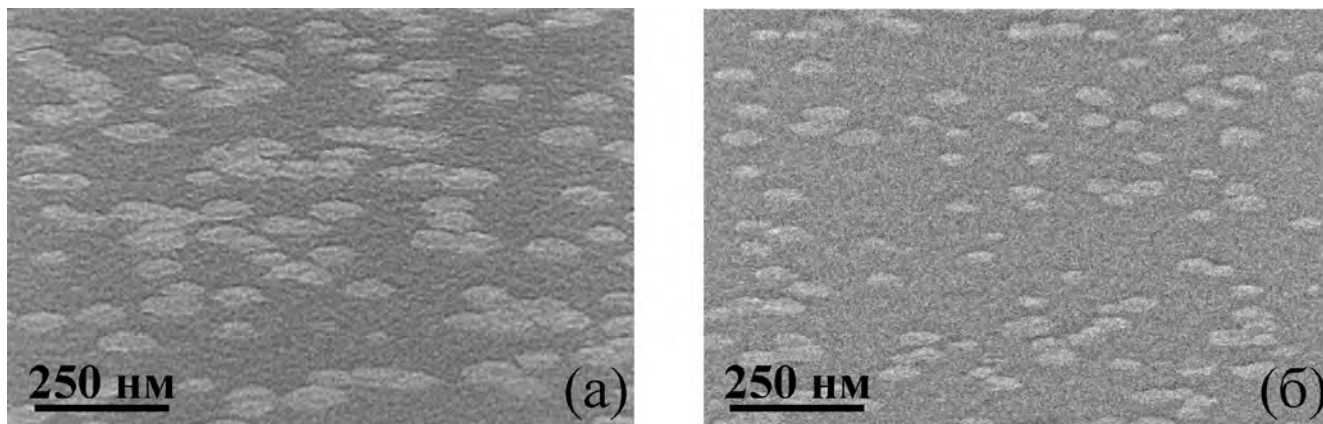


**Рис. 3.** РЭМ-изображения пленок W толщиной 10 (а, б), 20 (в, г), 30 нм (д, е), осажденных на Si (а, в, д) и на SiO<sub>2</sub>/Si (б, г, е).

лиза позволяет заключить, что светлые области на рис. 3 соответствуют  $\alpha$ -фазе W, темные области —  $\beta$ -фазе W.

Объемные доли каждой фазы можно оценить с помощью РЭМ-изображений в предположении, что включения  $\alpha$ -W имеют столбчатую структуру с высотой, равной толщине пленки. Таким образом, можно оценить объемную долю  $\alpha$ -W как относительную площадь поверхности, занимаемую ее включениями. С помощью программы

Gwyddion был устранен наблюдаемый градиент тона на РЭМ-изображениях, после чего медианным фильтром был уменьшен шум, затем выполнена сегментация РЭМ-изображений по уровню яркости. Была рассчитана относительная площадь выделенных сегментацией светлых участков, результаты приведены в табл. 1. Достоверность сегментации проверяли визуально. Из таблицы видно, что доли  $\alpha$ -W для подложек Si и SiO<sub>2</sub>/Si различаются незначительно.



**Рис. 4.** РЭМ-изображения пленки W толщиной 20 нм на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (а) и W толщиной 30 нм на Si (б), полученные при угле падения электронного пучка  $70^\circ$ .

**Таблица 1.** Объемные доли фазы  $\alpha$ -W в пленках W, осажденных на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и Si

Толщина пленки, нм	10	20	30
Доля ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), %	5	17	32
Доля (Si), %	4	15	31

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения пленок W толщиной 20 нм, осажденной на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , и толщиной 30 нм, осажденной на Si, полученные при угле падения электронного пучка  $70^\circ$ . Видно, что включения  $\alpha$ -W имеют вид лакун в матрице  $\beta$ -W.

Для магнитооптических измерений на пленки W, осажденные на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , при 300 К методом магнетронного распыления осаждали пленки Co толщиной 6 нм. Результаты измерений приведены на рис. 5, из которого следует, что имеет место магнитная изотропия в исследуемых системах. Отметим, что на рис. 5 приведены результаты магнитооптических измерений только для пленок с различной толщиной слоев W и структур Co/W/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  по той причине, что петли гистерезиса магнитооптического экваториального эффекта Керра практически мало различаются при различных толщинах пленок W и разных типах подложек, а также слабо зависят от ориентации магнитного поля в конфигурации эффекта.

Отметим, что магнитооптические свойства тонких пленок Co, нанесенных на слои Cr и Mo нанометровой толщины, демонстрируют одноосную анизотропию магнитных свойств [16]. Пленки Co, нанесенные на структурированную поверхность с неоднородностями разных масштабов по сравнению с длиной волны падающего

излучения, проявляют различные магнитооптические свойства (например, [18, 19]).

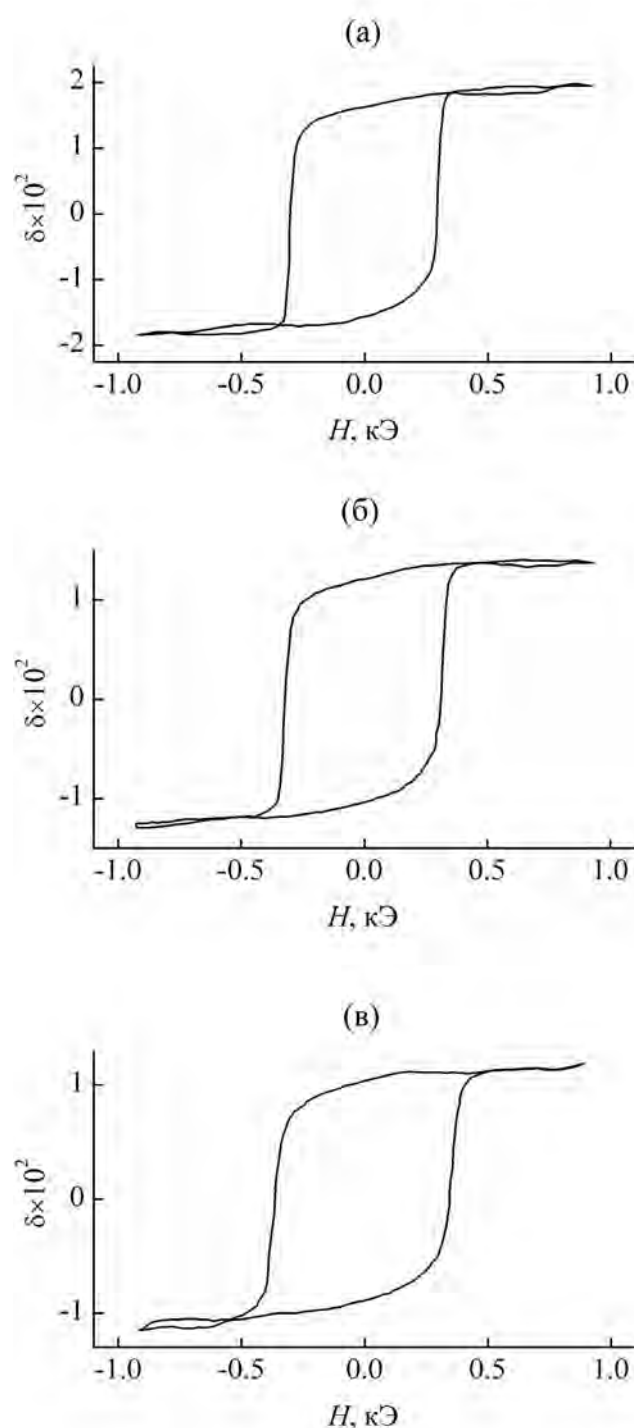
Результаты измерений удельного сопротивления  $\rho$  пленок W, осажденных при 300 К, приведены на рис. 6 и в табл. 2. Пленки W толщиной 30 нм, осажденные при температурах 573 и 773 К, имеют удельное сопротивление  $\rho = 133 \times 10^{-8}$  и  $29 \times 10^{-8}$  Ом·м соответственно.

Как показывают результаты измерений, влияние толщины пленки W и ее фазового состава сказываются наиболее существенно на транспортных свойствах носителей заряда (рис. 6) по сравнению с магнитооптическими характеристиками (рис. 5). Магнитооптические характеристики пленок Co толщиной 6 нм, нанесенных на пленки W, оказываются изотропными и практически не зависят от толщины пленок W и соотношения фаз W в пленке (рис. 5).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

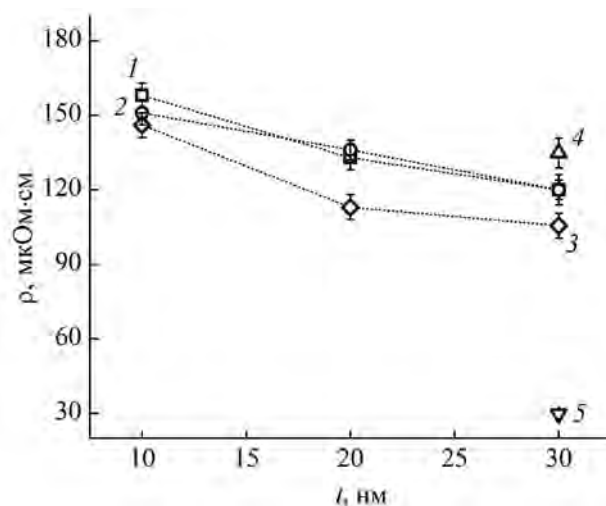
Основные характеристики металлов (проводимость, теплопроводность, магнитные свойства) обусловлены строением поверхностей Ферми. Представленная в научной литературе форма поверхности Ферми для  $\alpha$ -фазы W, Mo и Cr имеет одинаковую, достаточно сложную структуру [20]. При магнетронном осаждении пленки металлов поликристаллические, кроме того, могут содержать различные фазы нанесенного вещества, что также влияет на указанные физические свойства.

Как показывает настоящее исследование, пленки W состоят из различных фаз. Кристаллическая ОЦК-решетка  $\alpha$ -фазы W имеет постоянную  $a = 0.3159$  нм [20], число формульных единиц (в простых веществах число атомов, приходящих на элементарную ячейку) составляет  $Z = 2$  [21]. Фаза  $\beta$ -W имеет элементарную ячейку типа A15



**Рис. 5.** Магнитооптический экваториальный эффект Керра ( $\delta$ ) в системе Co(6 нм)/W/SiO<sub>2</sub>/Si для различных толщин пленки вольфрама: а – 10; б – 20; в – 30 нм.

[21, 22] с постоянной решетки  $a = 0.504$  нм [22, 23],  $Z = 8$  [23]. Ввиду большей плотности области  $\alpha$ -фазы выглядят как лакуны на фоне слоев  $\beta$ -фа-



**Рис. 6.** Удельное сопротивление  $\rho$  пленок W в зависимости от их толщины  $t$  для различных подложек: 1 – SiO<sub>2</sub>/Si; 2 – Si; 3 – стекло; 4, 5 – пленка толщиной 30 нм, осажденная на SiO<sub>2</sub>/Si при 573 и 773 K соответственно.

**Таблица 2.** Удельное сопротивление пленок W

Толщина пленки W, нм	10	20	30
$\rho(\text{W/стекло}), \text{ мкОм}\cdot\text{см}$	$146.0 \pm 1.7$	$113.0 \pm 0.7$	$105.6 \pm 1$
$\rho(\text{W/SiO}_2/\text{Si}), \text{ мкОм}\cdot\text{см}$	$158 \pm 5$	$133 \pm 5$	$120 \pm 4$
$\rho(\text{W/Si}), \text{ мкОм}\cdot\text{см}$	$151 \pm 5$	$136 \pm 4$	$120 \pm 6$

зы с большей постоянной решетки (рис. 3). В [23] отмечается, что имеют место четыре модификации W — помимо аморфной фазы существуют три модификации ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фазы), однако в настоящем исследовании надежно фиксируются только две из них, причем наиболее изучена  $\alpha$ -фаза. Отметим, что объемные кристаллические структуры различных модификаций W имеют достаточно низкие температуры Кюри ( $T_C$ ): для  $\alpha$ -фазы  $T_C \sim 15$  мК, для  $\beta$ -фазы  $T_C \sim 1\text{--}4$  К [24]. Для пленочных структур на основе W температуры Кюри могут существенно отличаться от параметров объемных кристаллов [24]. Таким образом, пленки W, состоящие из двух фаз с несоизмеримыми постоянными элементарных решеток, находятся в напряженном состоянии, т.е. в пленках имеют место дополнительные внутренние механические напряжения по сравнению с напряжениями в однородных по составу пленках [25]. Кроме того, внутренние механические напряжения при осаждении тонких пленок возникают также при коалесцентном ро-

сте кристаллитов согласно механизмам, описанным в [26]. Это приводит к наличию дислокаций и дополнительному рассеянию носителей заряда на них [27]. Наличие дислокаций и вакансий даже в чистом и подвергнутом длительному отжигу образце  $W$  отмечено в [23]. Указанные факты способствуют увеличению  $\rho$  пленок  $W$  при увеличении механических напряжений, что может, в частности, иметь место при наличии системы, состоящей из двух фаз с несоизмеримыми постоянными решетки, по сравнению с более однородными образцами, содержащими только  $\alpha$ -фазу [28]. Наличие внутренних механических напряжений влияет также на температуру перехода в сверхпроводящее состояние [29], что важно при создании чувствительных болометров, используемых в физике элементарных частиц и астрофизике [6]. Отметим также, что  $\rho$  пленочных структур в рассматриваемом случае более чем на порядок выше, чем  $\rho$  объемного материала. Как будет показано ниже, это объясняется транспортом носителей заряда через границы между зернами. В [28] были исследованы электрические свойства нанесенных методом магнетронного распыления пленок  $W$  в различных режимах и измерено их  $\rho$ . Проведенная последующая ионно-плазменная обработка образцов привела к уменьшению  $\rho$  вследствие фазового перехода [28]. Настоящее исследование основывается на полученных экспериментальных и теоретических результатах изучения  $\rho$  в тонких пленках.

Тонкопленочную структуру толщиной  $t \sim 10$  нм можно считать двумерной, если тепловая энергия носителя заряда ( $\sim k_B T$ ) меньше расстояния между ближайшими уровнями энергии частицы в квантовой яме ( $E = \hbar^2 n^2 / 8m^* t^2$ ,  $n = 1, 2, \dots$ ), т.е. выполняется следующее соотношение для нижних уровней:

$$T < \frac{\hbar^2}{8m^* t^2 k_B}, \quad (2)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m^*$  — эффективная масса носителя заряда,  $t$  — толщина пленки,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Это соотношение реализуется для температур  $T < 43$  К. Оно обеспечивает изолированность отдельных уровней энергии. При комнатной температуре исследуемую тонкопленочную структуру можно считать подчиняющейся закономерностям трехмерных систем. В случае двумерной структуры наблюдаются эффекты, связанные с особенностями плотности состояний носителей заряда, которые отражаются в частности и на характерной ступенчатой зависимости удельной проводимости от толщины проводящей пленки, а также на структуре энергетических спектров вследствие размерного эффекта [29].

Ниже показано, что проведенные теоретические оценки  $\rho$  свидетельствуют о хорошем согласии оценочных данных с табличными значениями объемной кристаллической  $\alpha$ -фазы  $W$ . Зависимость  $\rho$  пленок  $W$  от толщины, оцененная на основании экспериментальных данных [28], находится в хорошем согласии с теорией, развитой в [30], а также в [31, 32]. Проанализируем экспериментальные величины  $\rho$  пленок  $W$ , которые получены в различных режимах в [28], основываясь на нескольких подходах. Используем выражение для объемной проводимости [33]:

$$\sigma = \left[ e^2 v^2 \tau v(E) / 3 \right]_{E=\mu}, \quad (3)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $v$  — скорость электрона (для металла на поверхности Ферми, т.е.  $v_F$ ),  $\tau$  — время свободного пробега,  $v(E)$  — плотность состояний на поверхности Ферми,  $E$  — энергия электрона,  $\mu$  — энергия Ферми в кристалле ( $E_F$ ). Для кристаллического  $W$  на основании [34]  $v_F = 0.7 \times 10^6$  м/с,  $v(E) = 1.9 \times 10^{47}$  Дж $^{-1}$ ·м $^{-3}$ , как будет показано ниже,  $\tau \approx 2.5 \times 10^{-14}$  с. Поэтому получаем оценку для удельного сопротивления ( $\rho = \sigma^{-1}$ )  $\rho \approx 3.5 \times 10^{-8}$  Ом·м, что согласуется с табличными значениями для объемного кристаллического образца при температуре  $T = 300$  К  $\rho = 5.44 \times 10^{-8}$  Ом·м [35], а также с экспериментальными значениями из [36] ( $\rho = 5.28 \times 10^{-8}$  Ом·м).

Оценки объемной проводимости, проведенные по формуле Друде  $\sigma = e^2 n \tau / m^*$ , где  $n$  — концентрация электронов в металле ( $n \sim 5 \times 10^{28}$  м $^{-3}$ ),  $m^* = 0.83m$  — эффективная масса электрона в  $W$  [34],  $\tau = \lambda_0 / v_F$ ,  $\lambda_0$  — длина свободного пробега,  $m$  — масса свободного электрона, приводят к близкому результату для удельного сопротивления:  $\rho = 2.8 \times 10^{-8}$  Ом·м (для свободного электрона). Отметим, что эффективная масса носителей заряда в твердом теле является величиной анизотропной, поэтому в зависимости от взаимной ориентации плотности тока и осей симметрии кристалла масса носителей заряда может быть различной [34], и удельное сопротивление в этом случае может достигать значения  $\rho \approx 5 \times 10^{-8}$  Ом·м. Усредненная эффективная масса электрона в  $W$  [34] близка к массе свободного электрона, поэтому приведенная оценка для  $\rho$  справедлива. Таким образом, обе стандартные формулы для удельной проводимости, основанные на различных подходах, приводят к результатам, хорошо согласующимся с табличными значениями для объемного  $W$ .

Оценки времени свободного пробега основаны на вычислении времен релаксации импульса при рассеянии на неоднородностях кристалла различного вида [27, 33]. Оценки характерных времен

релаксации импульса для носителей заряда были проведены на основе результатов [27]. Согласно [27], рассеяние электронов в фермиевском газе на акустических фононах оценивается временем релаксации импульса в случае рассеяния в поле деформационного потенциала:  $\tau_{DA} \approx \omega_D^{-1}$ , где  $\omega_D$  — частота Дебая. Такое рассеяние всегда имеет место в твердом теле [27], особенно в случае монокристаллических веществ с одним сортом атомов в кристаллической ячейке при температурах ниже температуры Дебая. Для W температура Дебая  $\theta_D = 310$  K (для Mo  $\theta_D = 380$  K) [34], откуда согласно соотношению  $\omega_D = k_B T / \hbar$  получаем оценку  $\tau_{DA} \approx 2.5 \times 10^{-14}$  с для W ( $\tau_{DA} \approx 2 \times 10^{-14}$  с для Mo). Это значение дает для длины свободного пробега  $\lambda_0$  в W при рассеянии в поле деформационного потенциала величину порядка  $\lambda_0 = v_F \tau \approx 25 \times 10^{-9}$  м. Отметим, что скорость электрона в металле определяется для уровня Ферми. Для рассеяния электрона в равновесном электронном газе согласно [27] получаем оценку  $\tau_{el} \sim 5 \times 10^{-8}$  с.

Особого внимания требует оценка рассеяния электронов на дислокациях. На основе [27] оценка обратного времени релаксации импульса электрона при рассеянии на дислокациях  $\tau_{dis}^{-1}$  выражается формулой:

$$\tau_{dis}^{-1} = (Nd^2/8) |\Xi^*|^2 (m/\hbar^3 k_{\perp}^2), \quad (4)$$

где  $N$  — концентрация дислокаций в расчете на единицу площади,  $d$  — длина дислокации (длина вектора Бюргерса) порядка постоянной решетки  $a$ ,  $\Xi^* = \Xi(1 - 2\sigma^*)/(1 - \sigma^*)$  — эффективная константа деформационного потенциала, причем  $\Xi = e^2/a$  [27],  $\sigma^*$  — коэффициент Пуассона, для W  $\sigma^* = 0.28-0.3$  [31],  $k_{\perp}$  — проекция волнового вектора электрона на перпендикулярную оси дислокации плоскость,  $k_{\perp} \sim 1/\lambda_0$ ,  $\lambda_0$  — длина свободного пробега. Для концентрации дислокаций порядка  $N = 10^6$  см $^{-2}$  [24] в объемном  $\alpha$ -W получим оценку  $\tau_{dis} \approx 4.7 \times 10^{-12}$  с. Таким образом, в объемных монокристаллах W при концентрациях дислокаций  $N \geq 10^9$  см $^{-2}$  рассеяние будет целиком определяться дислокационным механизмом, а, следовательно, и вклад в  $\rho$  этого механизма будет преобладать. Подобные концентрации имеют место в тонких монокристаллических пленках после их проката, фольгах, стержнях, металлических опилках [23, 27]. Отметим, что чрезвычайно сложно провести точные измерения концентрации дислокаций в тонких пленках, в которых имеют место механические напряжения (например, [36]). В рассматриваемом случае имеют место тонкие пленки, полученные посредством магнетронного распыления вольфрама, для которых характерно

формирование мелкокристаллической структуры с размерами кристаллитов порядка 6–9 нм, как это следует из анализа рентгеновских дифрактограмм. Концентрация кристаллитов в этом случае имеет порядок  $10^{12}$  см $^{-2}$ , так что влияние рассеяния на границах кристаллитов будет преобладающим.

Наиболее наглядно закономерности, связанные с размерным эффектом при описании проводимости в тонких металлических пленках, можно описать, используя результаты одной из ранних работ [30]. Теория, объясняющая проводимость тонких пленок, берет свое начало в [30, 37–39]. Описание проблемы рассеяния носителей заряда в тонких пленках основывается на представлении неравновесной функции распределения, удовлетворяющей кинетическому уравнению Больцмана, в приближении времени релаксации с учетом граничных условий, которые могут быть различными на верхней и нижней границах пленки [31]. Для оценки размерного эффекта, т.е. зависимости  $\rho$  от толщины пленки, воспользуемся известной формулой Томсона для проводимости тонкой пленки [30, 31, 37]:

$$\sigma/\sigma_0 = (t/2\lambda_0) [\ln(\lambda_0/t) + 3/2], \quad (5)$$

где  $\sigma_0$  — проводимость в объеме образца,  $t$  — толщина пленки,  $\lambda_0$  — длина свободного пробега. Формула (5) корректна для тонких пленок, когда имеет место соотношение  $\lambda_0 > t$ . Как показывает сравнение полученных для  $\rho$  экспериментальных результатов ( $\rho = \sigma^{-1}$ ), даже в случае  $\alpha$ -фазы W значения  $\rho$  тонких пленок отличаются от теоретических значений для объемного материала в среднем на порядок. Удельные сопротивления  $\rho$  тонких пленок  $\beta$ -фазы и объемной  $\alpha$ -фазы различаются на два порядка [28]. По этой причине удобно выделить размерный эффект в чистом виде, исключив из рассмотрения объемную проводимость образца. Для этого сравним отношение проводимостей пленок различной толщины, выражаемое формулой:

$$\sigma_1/\sigma_2 = (t_1/t_2) [\ln(\lambda_0/t_1) + 3/2] / [\ln(\lambda_0/t_2) + 3/2], \quad (6)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2$  — значения проводимости для различных толщин пленок,  $t_1, t_2$  — толщины пленок. Заметим, что имеет место соотношение:  $\sigma_1/\sigma_2 = \rho_2/\rho_1$ .

Основываясь на формуле (6), приведем результаты сравнения теоретических оценок с экспериментальными данными (табл. 2). Полученные результаты представлены в табл. 3 и позволяют сделать вывод, что размерный эффект присутствует. Однако имеет место погрешность,

Таблица 3. Отношение удельных сопротивлений пленок W разной толщины

	Теория	Эксперимент		
		W/стекло	W/Si	W/SiO <sub>2</sub> /Si
$\rho(20 \text{ нм})/\rho(10 \text{ нм})$	0.7	0.77	0.9	0.84
$\rho(30 \text{ нм})/\rho(10 \text{ нм})$	0.61	0.72	0.77	0.76

связанная с различными аспектами, в частности, с наличием границ между отдельными кристаллитами, а также точностью измерений, что отражено в табл. 2.

Для сравнения приведем оценки на основе данных [28]. Используя формулу (6), получаем для  $\alpha$ -фазы W ( $\rho_{40}^{\alpha}/\rho_{20}^{\alpha})_{\text{теор}} = 0.62$ , а из экспериментальных данных [28] при комнатной температуре после ионно-плазменной обработки получаем ( $\rho_{40}^{\alpha}/\rho_{20}^{\alpha})_{\text{эксп}} = 0.82$ , где  $\rho_{20}^{\alpha}$  — удельное сопротивление пленки толщиной 20 нм  $\alpha$ -фазы W,  $\rho_{40}^{\alpha}$  — удельное сопротивление пленки толщиной 40 нм  $\alpha$ -фазы W. Аналогично для  $\beta$ -фазы W имеем ( $\rho_{10}^{\beta}/\rho_5^{\beta})_{\text{теор}} = 0.58$  и ( $\rho_{10}^{\beta}/\rho_5^{\beta})_{\text{эксп}} = 0.81$  для толщин пленок 5 и 10 нм соответственно при комнатной температуре. Для двухфазной пленки W при комнатной температуре получим ( $\rho_{40}^{\alpha+\beta}/\rho_{20}^{\alpha+\beta})_{\text{эксп}} = 0.7$ . Сравнивая представленные соотношения, приходим к выводу, что размерный эффект в тонких пленках W с разным фазовым составом для толщин в интервале 5–40 нм описывается формулой (6), однако имеет место и значительный вклад рассеяния на межкристаллитных границах.

Полученное в работе значение  $\rho = 29 \times 10^{-8}$  Ом·м для  $\alpha$ -фазы хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными значениями  $\rho$ , приведенными в [40] для пленок W, нанесенных в различных условиях. Удельное сопротивление пленок  $\alpha$ -W толщиной 70 нм, полученное из теоретических оценок, составляет  $34 \times 10^{-8}$  Ом·м, а экспериментальное значение составляет  $25 \times 10^{-8}$  Ом·м [40]. Согласно оценкам [40], размеры нанокристаллитов менее 20 нм, оценки в настоящей работе дают порядок 9 нм. Оценки [40] времен релаксации дают значение порядка  $3 \times 10^{-14}$  с, что также находится в хорошем согласии с оценками, приведенными выше.

Хотя используемые теоретические выражения для отношения удельных проводимостей (удельных сопротивлений) не содержат объемных характеристик (формула (6)), тем не менее  $\sigma_0$  пленочных структур разной толщины, нанесенных магнетронным способом, могут различаться,

что скажется на отношении соответствующих экспериментальных величин. Отметим, что полученные в настоящем исследовании экспериментальные значения  $\rho$  пленок, нанесенных магнетронным способом, более чем на порядок отличаются от значений для объемных кристаллов W [19, 36]. Этот факт требует специального исследования с использованием теории рассеяния носителей заряда на границах кристаллитов (например, [31]). Кроме того, оценки объемных удельных проводимостей однородных кристаллов, с одной стороны, свидетельствуют о корректности используемых теоретических подходов, а, с другой стороны, дают представление о разнице в порядках соответствующих величин в тонких пленках и о факторах, влияющих на эти величины. Отметим, что можно провести оценки по формулам [31, 32], учитывающим наличие границ между отдельными кристаллитами:

$$\rho_g/\rho_0 = 4\alpha/3, \quad (7)$$

причем  $\alpha = (\lambda_0/d)R/(1-R)$ ,  $\rho_g$  — удельное сопротивление поликристаллической пленки,  $\rho_0$  — удельное сопротивление объемного  $\alpha$ -W,  $\lambda_0$  — длина свободного пробега,  $d$  — размер кристаллита,  $R$  — коэффициент отражения электрона от границы кристаллита. Размер кристаллита можно принять равным области когерентного рассеяния ( $d \sim 6\text{--}9$  нм). Подстановка приведенных выше оценочных значений  $\rho_0 = 3.5 \times 10^{-8}$  Ом·м,  $d = 9 \times 10^{-9}$  м,  $\lambda_0 \approx 25 \times 10^{-9}$  м, а также  $\rho_g = 88 \times 10^{-8}$  Ом·м [28] в формулу (7) дает оценку коэффициента отражения  $R \approx 0.87$  от границы кристаллита W. Это согласуется с оценками в случае механизма туннелирования электрона через прямоугольный потенциальный барьер на границе раздела между кристаллитами шириной порядка  $w \sim 1\text{--}1.5$  нм, что составляет три–пять постоянных решетки  $\alpha$ -фазы ( $a = 0.316$  нм) и две–три постоянных решетки  $\beta$ -фазы ( $a = 0.504$  нм) [21–23, 41]. Действительно, в случае достаточно широкого прямоугольного барьера ( $kw \gg 1$ ) имеет место выражение [42] для коэффициента прохождения (прозрачности) через барьер  $D$ :

$$D \approx 16k^2\kappa^2 / (k^2 + \kappa^2)^2 \exp(-2\kappa w), \quad (8)$$

где  $k^2 = 8\pi^2 mE/h^2$ ,  $\kappa^2 = 8\pi^2 m(V_0 - E)/h^2$ ,  $w$  — ширина барьера,  $V_0$  — высота потенциального барьера. Для энергии  $E \sim E_F$  (0.498 Ry для W) и разности  $V_0 - E \sim 4.5$  эВ (порядка работы выхода для W) получим по формуле (8) оценку  $D \sim 0.13$ , причем  $R = 1 - D \approx 0.87$ , что соответствует приведенной выше оценке. Ширина туннельного барьера  $w \sim 10^{-9}$  м велика по сравнению с длиной волны де Бройля  $\lambda_D$  для электрона на уровне Ферми, так как  $\lambda_D \sim 0.6 \times 10^{-10}$  м. Неопределенность энергии электрона на временах пролета области отдельного кристаллита оценивается согласно выражению:  $\tau \Delta E < \hbar/2\pi$  [43] и составляет порядка 0.1 эВ для  $d = 9$  нм,  $v_F \sim 10^6$  м/с,  $\tau \sim d/v_F$ , где  $v_F$  — скорость электрона на уровне Ферми. Неопределенность значения энергии на исследуемых масштабах структур много меньше характерных величин энергии системы. Таким образом, одним из основных механизмов, дающих вклад в  $R$  пленок W толщиной порядка 10–40 нм, является преодоление границы раздела между кристаллитами посредством механизма туннелирования.

Отметим следующие трудно контролируемые с высокой точностью технологические факторы: разброс в размерах кристаллитов и толщинах границ зерен, химический состав границ кристаллитов (адсорбция, окисление). Перечисленные факторы, включая остаточные механические напряжения [44], типичны для методов осаждения пленок. Эти факторы обусловлены стохастической природой явлений, связанных с наличием большого числа объектов. Именно эти факторы связаны с проводимостью пленочных структур.

В заключение отметим, что имеет место связь между проводимостью и электронным вкладом в теплопроводность, выражаемая законом Видемана–Франца [45–47], который справедлив при температурах  $T > \theta_D$  [46, 47] ( $\theta_D = 310$  К — температура Дебая для W [34]). На основе анализа [48] вклада электронов (например, [45]) и фононов (например, [49]) в коэффициент теплопроводности W, состоящего из кристаллитов, можно сделать вывод, что в силу преобладания фононного механизма теплопереноса по сравнению с электронным границы кристаллитов являются решающим фактором в транспорте носителей заряда в W.

Подчеркнем, что размерный эффект, представленный формулами (5), (6) и на рис. 6, связан с рассеянием носителей заряда на границах тонких металлических пленок, а не с уширением расстояний между энергетическими уровнями. Послед-

нее обстоятельство отмечено в [50]. В [50] также указано, что одной из пионерских работ в области исследований закономерностей размерного эффекта является работа [51], в которой указано, что в металлических частицах с поперечными размерами менее 10 нм при низких температурах (порядка 5 К) удельная теплоемкость свободных электронов отличается от электронной теплоемкости объемного металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования получены следующие результаты. Как показали РЭМ-исследования поверхности нанометровых пленок W, нанесенных методом магнетронного распыления при 300 К, структура поверхности вольфрама носит островковый характер. Рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что тонкие пленки W состоят из двух различных фаз: стабильной  $\alpha$ -фазы и метастабильной  $\beta$ -фазы. Соотношение фаз в тонких пленках W зависит от технологических параметров формирования пленки при осаждении (температуры подложки, толщины пленки). С увеличением этих параметров растет доля  $\alpha$ -W по сравнению с  $\beta$ -W. При температуре 773 К формируется пленка  $\alpha$ -W. Магнитооптические свойства нанопленок кобальта Co, осажденного на W, магнитно изотропные и не зависят от толщины пленок W и материала подложки. Удельное сопротивление нанопленок W в диапазоне толщин от 10 до 40 нм демонстрирует размерный эффект. Основной вклад в сопротивление тонких пленок W вносят процессы преодоления потенциальных барьеров между кристаллитами посредством транспорта носителей заряда через границы кристаллитов.

Помимо областей микроэлектроники, физики конденсированного состояния вещества, астрофизики, физики элементарных частиц прикладное значение настоящего исследования обуславливает также тот факт, что W используют в качестве покрытия термоядерных реакторов (куполов, защитных экранов, перегородок) [48], а процессы проводимости, обусловленные электронами в металле, тесно связаны с электронным вкладом в теплопроводность посредством закона Видемана–Франца [45]. В случае использования W в термоядерных реакторах важным аспектом является исследование атомарной фракции в потоке десорбированных частиц в зависимости от условий на поверхности [52]. Поверхность W модифицируется при воздействии на нее потока быстрых ионов, что приводит к появлению различных механизмов удержания частиц плазмы поверхностью [53]. Важным моментом являет-



ся то, что фазовый состав пленок вольфрама влияет на их физические свойства, в частности, на транспортные характеристики носителей заряда, ответственные как за проводимость, так и за теплоперенос.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность И.И. Амирову за помощь в изготовлении структур, В.В. Наумову за нанесение магнитных нанослоев. Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (тема № FFNN-2022-0018 “Фундаментальные и поисковые исследования в области создания приборных структур и активных сред для хранения информации на основе элементов спинтроники и мемристорного эффекта”) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park Y.-K., Kim D.-Y., Kim J.-S., Nam Y.-S., Park M.-H., Choi H.-C., Min B.-C., Choe S.-B. // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. P. 995.  
<https://doi.org/10.1038/s41427-018-0090-x>
2. Topology in Magnetism / Ed. Zang J., Cros V., Hoffmann A. Cham: Springer, 2018. 416 p.
3. Guimaraes A.P. Principles of Nanomagnetism. Cham: Springer, 2017. 330 p.
4. Wang S.X., Taratorin A.M. Magnetic Information Storage Technology. London: Academic Press, 1999. 536 p.
5. Rotenberg E., Freelon B.K., Koh H., Bostwick A., Rossnagel K., Schmid A., Kevan S.D. // New J. Phys. 2005. V. 7. P. 114.  
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/7/1/114>
6. Abdelhameed A.H., Angloher G., Bauer P., Bento A., Bertoldo E., Canonica L., Fuchs D., Hauff D., Ferreira Iachellini N., Mancuso M., Petricca F., Probst F., Riesch J., Rothe J. // J. Low Temp. Phys. 2020. V. 199. P. 401.  
<https://doi.org/10.1007/s10909-020-02357-x>
7. Lita A.E., Rosenberg D., Nam S., Miller A.J., Balzar D., Kaatz L.M., Schwall R.E. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 3528.  
<https://doi.org/10.1109/TASC.2005.849033>
8. Mauskopf P.D. // Publ. Astron. Soc. Pac. 2018. V. 130. № 990. P. 082001.  
<https://doi.org/10.1088/1538-3873/aabaf0>
9. Abrue H., Anders J., Antel C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2023. V. 131. № 3. P. 031801.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.131.031801>
10. Abrue H., Mansour E.A., Antel C. et al. The FASER Detector.  
<https://arxiv.org/pdf/2207.11427.pdf>
11. Aoki S., Ariga A., Ariga T. et al. // J. High Energ. Phys. 2020. V. 2020. P. 33.  
[https://doi.org/10.1007/JHEP01\(2020\)033](https://doi.org/10.1007/JHEP01(2020)033)
12. Kulikova D.P., Sgibnev Y.M., Yankovskii G.M. et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13. P. 890.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-28204-z>
13. Васковский В.О., Волочаев М.Н., Горьковенко А.Н., Крацов Е.А., Лепаловский В.Н., Фещенко А.А. // ФТТ. 2021. Т. 63. Вып. 7. С. 915.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.07.51042.046>
14. Udvardi L., Szunyogh L. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. № 20. P. 207204.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.207204>
15. Zakeri Kh., Zhang Y., Prokop J., Chuang T.-H., Sakr N., Tang W. X., Kirschner J. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. № 13. P. 137203.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.137203>
16. Prokaznikov A.V., Paporkov V.A., Selyukov R.V., Vasilev S.V., Savenko O.V. // Russ. Microelectron. 2022. V. 51. № 6. P. 466.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739722700184>
17. Buchin E.Yu., Vaganova E.I., Naumov V.V., Paporkov V.A., Prokaznikov A.V. // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. № 7. P. 589.  
<https://doi.org/10.1134/S1063785009070025>
18. Paporkov V.A., Prokaznikov A.V. // Russ. Microelectron. 2019. V. 48. № 1. P. 43.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739719010086>
19. Prokaznikov A.V., Paporkov V.A. // Russ. Microelectron. 2020. V. 49. № 5. P. 358.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739720040071>
20. Mattheiss L.F. // Phys. Rev. 1965. V. 139. № 6A. P. A1893.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A1893>
21. Basaviah S., Pollak S.R. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 12. P. 5548.  
<https://doi.org/10.1063/1.1656012>
22. Morcom W.R., Worrell W.L., Sell H.G., Kaplan H.I. // Metall. Trans. 1974. V. 5. P. 155.  
<https://doi.org/10.1007/BF02642939>
23. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. New York: Springer, 1999. 422 p.
24. Li W., Fenton J.C., Wang Y., McComb D.W., Warburton P.A. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. № 9. P. 093913.  
<https://doi.org/10.1063/1.3013444>
25. Vink T.J., Walrave W., Daams J.L.C., Dirks A.G., Somers M.A.J., van den Aker K.J.A. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 2. P. 988.  
<https://doi.org/10.1063/1.354842>
26. Nix W.D., Clemens B.M. // J. Mater. Res. 1999. V. 14. № 8. P. 4367.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0468>
27. Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1984. 350 с.



28. Selyukov R.V., Amirov I.I., Naumov V.V. // Russ. Microelectron. 2022. V. 51. № 6. P. 488.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739722700081>
29. Sandomirskii V.B. // Sov. Phys. JETP. 1967. V. 25. № 1. P. 101.
30. Fuchs K. // Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 1938. V. 34. № 1. P. 100.  
<https://doi.org/10.1017/S0305004100019952>
31. Tellier C.R., Tesser A.J. Size Effect in Thin Films. Elsevier, New York. 1982. 310 p.
32. Mayadas A.F., Shatzkes M. // Phys. Rev. 1970. V. 1. № 4. P. 1382.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1382>
33. Абрикосов А.А. Основы теории металлов. М.: Наука. 1987. 520 с.
34. Boiko V.V., Gantmakher V.F., Gasparov V.A. // Sov. Phys. JETP. 1974. V. 38. № 3. P. 604.
35. Desai P.D., Chu T.K., James H.M., Ho C.Y. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 4. P. 1069.  
<https://doi.org/10.1063/1.555723>
36. Lee J.-S., Cho J., You C.-Y. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. № 2. P. 021502.  
<https://doi.org/10.1116/1.4936261>
37. Thompson J.J. // Proc. Cambridge Philos. Soc. 1901. V. 11. P. 120.
38. Sondheimer E.H. // Phys. Rev. 1950. V. 80. № 3. P. 401.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.401>
39. Sondheimer E.H. // Adv. Phys. 1952. V. 1. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1080/00018735200101151>
40. Watjen J.I., Bright T.J., Zhang Z.M., Muratore C., Voevodin A.A. // J. Heat Mass Transf. 2013. V. 61. P. 106.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.01.063>
41. Karabacak T., Mallikarjunan A., Singh J.P., Ye D., Wang G.-C., Lu T.-M. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 15. P. 3096.  
<https://doi.org/10.1063/1.1618944>
42. Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский В.Ч. Квантовая механика. М.: Наука, 1979. 528 с.
43. Воронцов Ю.И. // УФН. 1981. Т. 133. № 2. С. 351.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0133.198102f.035>
44. Shen Y. G., Mai Y. W., Zhang Q. C., McKenzie D. R., McFall W. D., McBride W. E. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 1. P. 177.  
<https://doi.org/10.1063/1.371841>
45. Маделунг О. Теория твердого тела. М.: Наука, 1980. 416 с.
46. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 1. М.: Наука, 1979. 458 с.
47. Hnsel H., Neumann W. Physik, eine Darstellung der Grundlagen. VII Festkörper. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1978. 333 s.
48. Fu B., Lai W., Yuan Y., Xu H., Liu W. // J. Nucl. Mater. 2012. V. 427. № 1–3. P. 268.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.05.015>
49. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978. 615 с.
50. Bawendi M. G., Brus L. E., Ekimov A. I. Quantum Dots — Seeds of Nanoscience. Kungl. VetenskapsAkademien, 2023. Specific Background to the Nobel Prize in Chemistry 2023. The Nobel Committee for Chemistry. P. 1–17.
51. Fröhlich H. // Physica. 1937. V. 4. № 5. P. 406.  
[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(37\)80143-3](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80143-3)
52. Кулагин В.В., Хомяков А.Ю., Гаспарян Ю.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 10. С. 102.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096022100090>
53. Бакаева А.М., Бакаев А.В., Терентьев Д.А., Дубинко А.В., Журкин Е.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 79.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352818020130>

## Peculiarities of Physical Properties of Film Structures Based on Tungsten Nanofilms with Various Phase Composition

A. V. Prokaznikov<sup>1,\*</sup>, R. V. Selyukov<sup>1</sup>, V. A. Paporkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl, 150067 Russia

<sup>2</sup>Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

\*e-mail: prokaznikov@mail.ru

The electrophysical properties of magnetron sputtered W thin films were studied depending on their thicknesses, substrate materials, phase compositions and structures. The results obtained indicated that W films were polycrystalline and contained two crystalline phases. Magneto-optical isotropy of Co thin films deposited on W was also observed. Dependencies of the resistivity on the W film thickness and substrate material was investigated experimentally and theoretically, which indicated the dominant contribution of charge carrier transport processes through crystallite boundaries.

**Keywords:** magnetron sputtering, thin films, cobalt, chromium, molybdenum, tungsten, magneto-optical Kerr effect, resistivity, X-ray diffraction.

УДК 533.924

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЙ–КРЕМНИЙ БОМБАРДИРОВКОЙ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ АРГОНА ПЛАЗМЫ ИНДУКЦИОННОГО ВЧ-РАЗРЯДА

© 2024 г. В. И. Бачурин<sup>a, \*</sup>, И. И. Амиров<sup>a</sup>, К. Н. Лобзов<sup>a, b</sup>, С. Г. Симакин<sup>a</sup>,  
М. А. Смирнова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150067 Россия

<sup>b</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

\*e-mail: vibachurin@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 16.06.2024 г.

Представлены результаты экспериментального исследования изменения химического состава и топографии поверхности двухкомпонентных тонких пленок AlSi с исходной концентрацией Si 1% при низкоэнергетическом ионно-плазменном распылении. Методами растровой электронной микроскопии, растровой электронной оже-спектроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии установлено, что при облучении ионами аргона с энергией 40–200 эВ в приповерхностном слое пленки более чем на порядок увеличивается концентрация Si. На поверхности формируются наноструктуры в виде холмов диаметром 20–50 нм и высотой 15–30 нм, которые можно идентифицировать как кремниевые. Причиной обогащения поверхности Si и формирования наноструктур могут быть различия в коэффициентах распыления и пороговых значениях энергии распыления компонентов пленки.

**Ключевые слова:** пленки AlSi, низкоэнергетическое ионно-плазменное распыление, наноструктурирование поверхности, наноточки.

**DOI:** 10.31857/S1028096024110034, **EDN:** REVPWT

### ВВЕДЕНИЕ

Ионно-плазменная обработка материалов широко используется для придания поверхности определенных функциональных свойств [1, 2], полировки наноразмерных поверхностных неоднородностей [3, 4] и других целей. В последнее время появилось большое количество работ по формированию ионной бомбардировкой на поверхности твердых тел таких наноструктур, как квантовые нити, квантовые точки. Размеры и форма топографических структур определяются параметрами облучения (энергией ионов, углом падения, флуенсом), которыми легко управлять. Достаточно подробный обзор экспериментальных и теоретических результатов по этой тематике можно найти в [5, 6]. В большинстве эксперимен-

тальных работ приводятся результаты исследований формирования наноструктур путем облучения поверхности полупроводниковых материалов пучками ионов инертных (Ar, Xe) и химически активных газов (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) с энергией более 1 кэВ. В [7, 8] наблюдалось формирование наноструктур на поверхности Si и Ge при облучении пучком ионов Ar<sup>+</sup> энергией 250 и 200 эВ соответственно. Ионы Ar<sup>+</sup> с такой энергией широко используют при ионно-плазменной обработке материалов в микроэлектронных технологиях [9]. Поэтому представлялось интересным рассмотреть возможность формирования наноструктур на поверхности образцов, облученных ионами плазмы. В [10] предложена линейная модель образования волнообразных структур на поверхности аморфных материалов ионной бомбардировкой, в которой

определяющую роль играет зависимость коэффициента распыления от локального угла падения ионного пучка. То есть различная скорость распыления точек поверхности может приводить к формированию микро- и наноразмерных структур. В [11] отмечается, что определяющим фактором различия коэффициентов распыления может быть изменение химического состава приповерхностного слоя образца при ионном облучении. В [12] показано, что причиной возникновения периодического рельефа на поверхности Si при облучении ионами  $\text{Ga}^+$  является образование преципитатов Ga в приповерхностном слое. В ряде работ (например, [13]) наноструктуры образуются на поверхности Si при одновременном осаждении на нее атомов металлов в процессе ионной бомбардировки. Показано, что наноструктуры формируются при осаждении металлов, которые могут образовывать силициды в приповерхностном слое. Различие коэффициентов распыления сформированных силицидов и чистой поверхности Si — причина появления на облучаемой поверхности наноструктур. В случае распыления двухкомпонентных материалов возможно изменение химического состава приповерхностного слоя из-за преимущественного распыления [14] и формирования топографических структур, что наблюдалось для некоторых полупроводниковых материалов  $A_3B_5$  [15].

В настоящей работе представлены результаты исследования модификации поверхности тонких пленок Al, содержащих 1% Si (AK1), ионами аргона плотной плазмы индукционного ВЧ-разряда. Выбор пленок AK1 в качестве образцов обусловлен тем, что такие пленки широко используют в качестве слоев металлизации в микроэлектронных технологиях. Кроме того, известно, что коэффициент распыления Al почти в два раза превышает коэффициент распыления Si [16]. Измерены скорости распыления пленок AK1, Al и Si и комплексно исследованы изменения топографии поверхности и химического состава приповерхностного слоя при бомбардировке образцов ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 40–200 эВ.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки толщиной 200 нм наносили на пластину окисленного монокристаллического кремния методом магнетронного распыления стандартных мишеней AK1, содержащих 1% кремния, на установке SCR 651 Tetra (Alcatel).

Распыление пленок проводили в реакторе индукционного ВЧ-разряда, созданного на основе установки RDE 300 [17]. В качестве плазмообра-

зующего газа использован Ar. Остаточное давление в реакторе составляло  $5 \times 10^{-4}$  Па. Условия распыления были следующими: расход газа  $Q_{\text{Ar}} = 10 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ , давление в камере  $P_{\text{Ar}} = 0.08 \text{ Па}$ , мощность высокочастотного ( $f = 13.56 \text{ МГц}$ ) разряда  $W_{\text{инд}} = 800 \text{ Вт}$ . Энергия бомбардирующих ионов определялась мощностью смещения  $W_{\text{см}}$ , подаваемой на водоохлаждаемый ВЧ-электрод (держатель образца). В зависимости от величины  $W_{\text{см}}$  на поверхности устанавливался потенциал самосмещения  $U_{\text{см}}$ , который определял среднюю энергию падающих ионов  $E_{\text{ион}} \sim eU_{\text{см}}$  [18]. Зависимость потенциала самосмещения от подаваемой мощности  $W_{\text{см}}$  была линейной. При увеличении  $W_{\text{см}}$  от 50 до 250 Вт средняя энергия ионов  $E_{\text{ион}}$  изменялась от 40 до 200 эВ. Зона генерации и распространения плазмы находилась в неоднородном магнитном поле, создаваемом электромагнитной катушкой. За счет изменения индукции магнитного поля появляется возможность управлять концентрацией ионов плазмы и плотностью ионного тока  $J$ , которая во всех экспериментах составляла  $6.2 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Скорость распыления пленок AK1, чистого Al и аморфного Si ионами  $\text{Ar}^+$  находили по времени удаления пленки определенной толщины, которую измеряли *in situ* методом лазерной рефлектометрии [19], она составляла от 0.1 до 2.2 нм/с. С помощью программы TRIDYN [20] рассчитана зависимость коэффициентов распыления Al и Si при изменении энергии ионов  $\text{Ar}^+$  от 10 до 100 эВ.

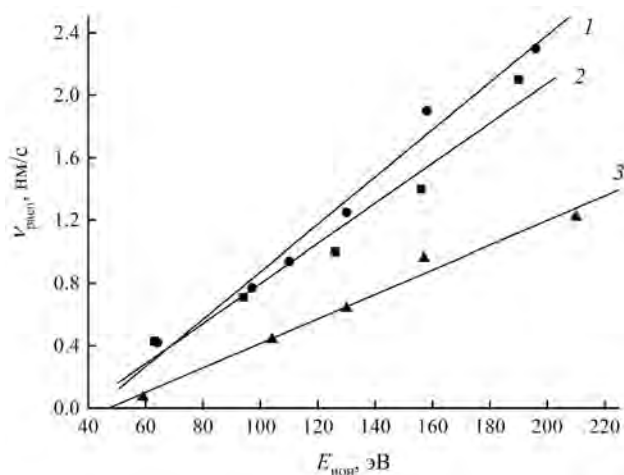
Морфологию поверхности изучали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) Supra 40. Использовали пучки электронов с энергией 20 кэВ. Угол падения пучка электронов относительно нормали к поверхности составлял  $0^\circ$  и  $70^\circ$ . Кроме того, топографию поверхности также исследовали в атомно-силовом микроскопе (АСМ) CMM-2000.

Химический состав поверхности исходных и распыленных пленок исследовали на установках растровой электронной оже-спектроскопии РН1 660 и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) TOF.SIMS5. При анализе поверхности методом оже-спектроскопии энергия пучка первичных электронов составляла 10 кэВ. В качестве анализирующего пучка ВИМС использовали пучок ионов  $\text{Bi}^+$  с энергией 25 кэВ. Регистрировали положительные вторичные ионы основных элементов пленки. Регистрация масс-спектров в статическом режиме работы прибора позволила получить изображения поверхности с использованием вторичных ионов  $\text{Al}^+$  и  $\text{Si}^+$ . Послойный анализ образцов проводили с помощью распыляющего пучка ионов  $\text{O}_2^+$  с энергией 500 эВ.

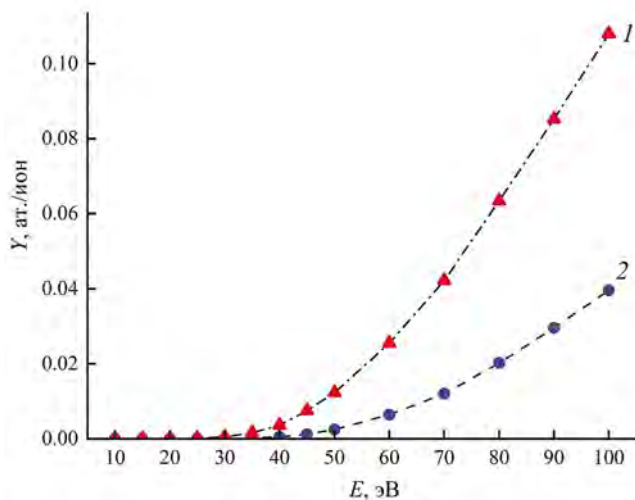
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Скорость распыления*

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости скоростей распыления пленок Al, Si и АК1, а на рис. 2 — энергетические зависимости коэффициентов распыления Al и Si вблизи пороговых значений распыления, полученные моделированием с помощью программы TRIDYN. Видно, что практически при всех значениях энергии ионов скорость распыления пленок Al превышает почти в два раза скорость распыления пленок Si. Для сравнения с литературными данными были вычислены коэффициенты распыления Si и Al при энергии ионов 100 эВ, которые составили  $Y_{Si} = 0.05$  и  $Y_{Al} = 0.13$  ат./ион. В результате моделирования



**Рис. 1.** Экспериментальные зависимости скорости распыления пленок Al (1), АК1 (2) и Si (3) от средней энергии ионов  $Ar^+$ .



**Рис. 2.** Энергетические зависимости коэффициентов распыления Al (1) и Si (2), полученные с помощью программы TRYDIN.

с помощью TRYDIN  $Y_{Si} = 0.04$  и  $Y_{Al} = 0.11$  ат./ион. Эти значения близки к  $Y_{Si} = 0.07$  и  $Y_{Al} = 0.11$  ат./ион [21, 22] и  $Y_{Si} = 0.05$  ат./ион [23]. В [21] сообщается о результатах измерения коэффициентов распыления 28 массивных образцов, в том числе Si и Al, ионами аргоновой плазмы с энергией от 50 до 600 эВ, которые хорошо аппроксимируются эмпирической формулой энергетической зависимости коэффициента распыления [22]. В [23] значение  $Y_{Si}$  получено методом молекулярно-динамического моделирования. Интерполяция экспериментальных зависимостей скоростей распыления в область низких энергий позволила определить пороговую энергию распыления. Она составила ~30 эВ для Al и ~40 эВ для Si. Полученные данные хорошо согласуются с данными моделирования.

Следует отметить, что при облучении образцов ионами плазмы ВЧ-разряда мощность смещения  $W_{см}$ , подаваемая на держатель образцов, определяет среднюю энергию бомбардирующих ионов  $E_{ион}$ . В [18, 24] показано, что энергетическое распределение ионов плазмы ВЧ-разряда на мишень является бимодальным, т.е. имеет два максимума. Поэтому может наблюдаться распыление образцов ионами плазмы со средней энергией, близкой к пороговым значениям [19].

*Топография поверхности*

Изучение топографии методом РЭМ показало, что исходные пленки АК1 имеют зернистую структуру со средним размером зерен порядка 80–85 нм, средняя шероховатость поверхности по данным АСМ составляет ~10 нм. Наблюдаются также отдельные участки размером ~100 нм, выступающие на поверхности в виде холмов или пирамид, высота которых составляет ~20 нм (рис. 3а). После полирующего распыления пленок АК1 на глубину 70–80 нм крупные зерна Al должны быть стравлены. На поверхности остаются островки трудно распыляемого кремния, которые проявляются в виде холмов диаметром 20–50 нм и высотой 15–30 нм (рис. 3б). При бомбардировке пленок АК1 ионами  $Ar^+$  с энергией, близкой к пороговым значениям распыления Si, плотность этих структур (наноточек) заметно возрастает. Таким образом, изменения топографии, вызванные ионной бомбардировкой, позволяют предположить, что за счет большей скорости распыления Al происходит полировка поверхности, а сформированные наноструктуры состоят из кремния, скорость распыления которого почти в два раза меньше алюминия.

Подтверждением этого предположения могут быть изображения исходной и обработанной в плазме поверхностей АК1, полученные методом



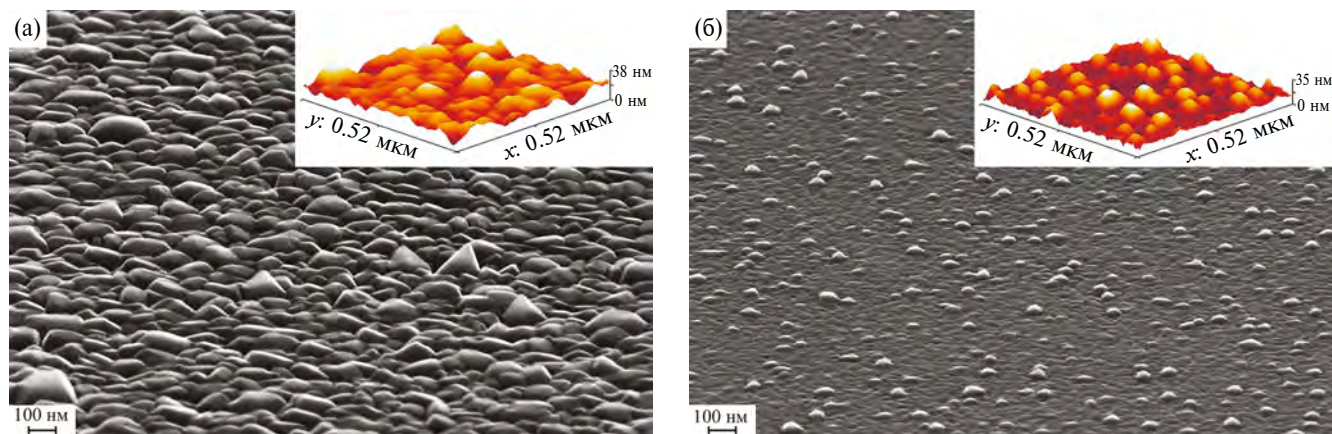


Рис. 3. РЭМ-изображения исходной пленки (а) и облученной ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 60 эВ (б). На вставках — изображения, полученные с помощью АСМ.

вторичной ионной масс-спектрометрии на установке IONTOF5 с использованием вторичных ионов  $\text{Si}^+$  и  $\text{Al}^+$  (рис. 4). Яркость полученных изображений пропорциональна регистрируемым токам вторичных ионов. На рис. 4а можно наблюдать отдельные яркие точки источников вторичных ионов  $\text{Si}^+$ . Поэтому можно предположить, что выделяющиеся холмы на рис. 3а являются зернами Si. Действительно, об этом свидетельствует возросшая яркость изображения поверхности, полученная с использованием вторичных ионов  $\text{Si}^+$  (рис. 4б). В исходной пленке АК1 отношение интегральных токов вторичных ионов  $\text{Si}^+$  к  $\text{Al}^+$  составляет  $0.7 \times 10^{-2}$ . После облучения ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 45 эВ в течение 6 мин оно стало (при

неизменном токе вторичных ионов  $\text{Al}^+$ )  $1.5 \times 10^{-1}$ . То есть ток вторичных ионов  $\text{Si}^+$  увеличился практически в 20 раз, что свидетельствует о значительном росте концентрации кремния на поверхности пленки. Более подробный анализ химического состава поверхности исходной и обработанных в плазме пленок был выполнен методами растровой электронной оже-спектроскопии и ВИМС. Однако увеличение плотности наноструктур на поверхности пленок и яркости изображения, полученного с использованием вторичных ионов  $\text{Si}^+$ , после ионно-плазменной обработки позволяет предположить, что эти холмы представляют собой выделившиеся преципитаты Si.

#### Химический состав поверхности

Послойный анализ исходной пленки АК1 методом ВИМС показал, что Si в пленке распределен практически равномерно. Отклонения от такого распределения наблюдаются вблизи поверхности и на границе пленка–подложка. Измерения всеми методами обработанной в плазме пленки проводили после распыления верхнего слоя исходной пленки толщиной 70–80 нм. Анализ химического состава поверхностей исходной и обработанной в плазме пленок, выполненный методами растровой электронной оже-спектроскопии и ВИМС, показывает, что содержание кремния вблизи поверхности возрастает почти на порядок после ионного облучения.

Методом оже-спектроскопии оценено отношение концентраций Al и Si по отношению величин высокоэнергетических оже-пиков этих элементов с учетом коэффициентов относительной чувствительности (рис. 5). Следует отметить, что толщина модифицированных слоев пленки не превышала нескольких нанометров, поэтому перед проведением оже-анализа поверхность

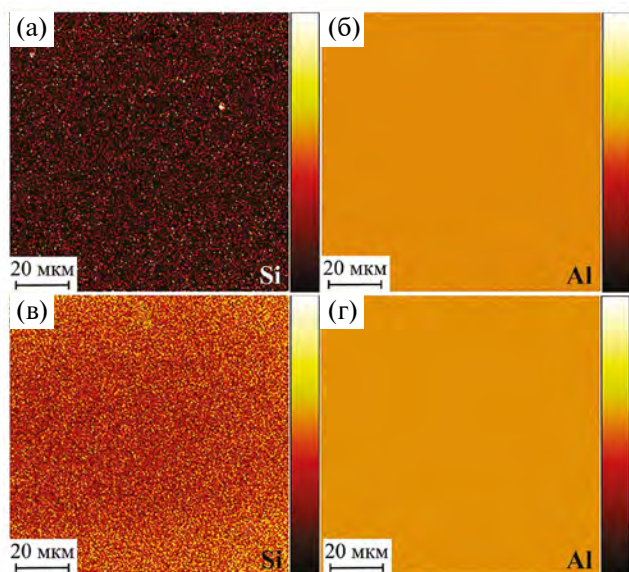
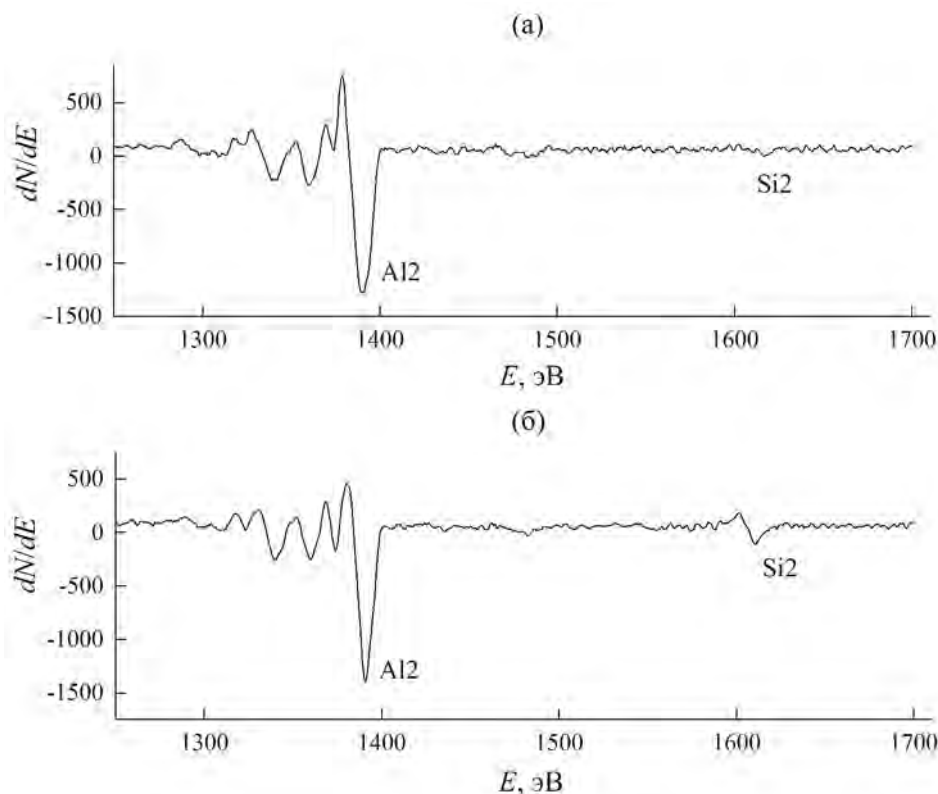


Рис. 4. Изображения поверхности исходной пленки (а, б) и после облучения ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 45 эВ (в, г), полученные с использованием вторичных ионов  $\text{Si}^+$  (а, в) и  $\text{Al}^+$  (б, г).

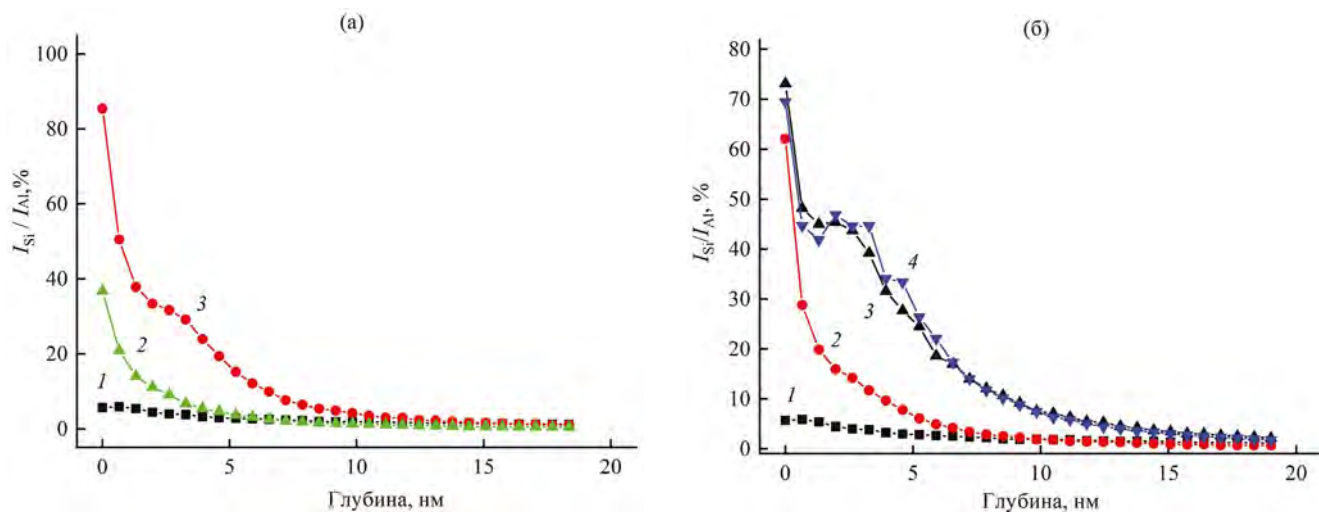
не очищали ионной бомбардировкой. По этой причине спектры содержали большие низкоэнергетические пики C, N, O, которые затрудняли выделение пика Si в этой области спектра. В исходных пленках отношение оже-сигналов  $I_{Al}/I_{Si} \sim 18-19$ , что соответствует концентрации Si на поверхности пленки менее 4%. После распыления

пленок ионами с энергией 60 эВ отношение  $I_{Al}/I_{Si}$  изменилось до  $\sim 4-5$ , что соответствует увеличению концентрации Si на поверхности до 20–25%.

Эти результаты хорошо согласуются с данными анализа методом ВИМС. На рис. 6 представлены зависимости послойного



**Рис. 5.** Элементы высокоэнергетической части оже-спектра поверхности исходной пленки АК1 (а) и после распыления ионами  $Ar^+$  с энергией 60 эВ (б).



**Рис. 6.** Распределение Si в приповерхностном слое: а — исходной пленки (1) и после распыления ионами  $Ar^+$  с энергией  $E = 100$  эВ в течение  $t = 2$  мин (2),  $E = 40$  эВ,  $t = 6$  мин (3); б — исходной пленки (1) и после распыления ионами  $Ar^+$  с энергией  $E = 45$  эВ в течение  $t = 4$  (2), 6 (3), 12 мин (4).

отношения токов вторичных ионов  $\text{Si}^+$  и  $\text{Al}_2^+$  для различной энергии ионов  $\text{Ar}^+$  (рис. 6а) и разного времени распыления (флуенса) (рис. 6б). Видно, что наблюдается тенденция увеличения отношения сигналов  $I_{\text{Si}}/I_{\text{Al}}$  при уменьшении энергии ионов плазмы. С ростом времени распыления пленок в плазме ионами одной энергии наблюдается незначительный рост пика вторичных ионов  $\text{Si}^+$  на поверхности и увеличение толщины приповерхностного слоя (до 5–10 нм) с повышенным содержанием кремния в пленке. Следует отметить, что средний пробег ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 100 эВ в пленке Al не превышает 1 нм. Увеличение толщины слоя Si в пленке АК1, возможно, связано с нагревом образцов при их облучении. Аналогичный эффект наблюдался в [25], где показано, что при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  пленки Ni на алюминиевой подложке при повышенных температурах образцов имеет место взаимное проникновение элементов пленки и подложки на глубины, почти на порядок превосходящие проективный пробег ионов.

Полученные результаты исследования изменения топографии и химического состава поверхности при облучении пленок АК1 низкоэнергетическими ионами  $\text{Ar}^+$  могут свидетельствовать о том, что ионно-плазменная обработка приводит к формированию на поверхности пленок АК1 наноточек Si. Увеличение концентрации кремния на поверхности образцов при ионной бомбардировке можно объяснить следующим образом. Измерение скорости распыления и моделирование с помощью программы TRIDYN показывают, что парциальный коэффициент распыления Al почти в два раза больше, чем Si, а пороговая энергия распыления кремния почти в 1.5 раза больше, чем для алюминия. С учетом этих факторов следует ожидать заметного увеличения кремния вблизи поверхности пленки, особенно при бомбардировке пленок ионами со средней энергией, близкой к пороговой (рис. 6а). Известно, что сплав AlSi в основном представляет собой твердый раствор при концентрации кремния менее 7%, а при 12% и выше он является смесью твердого раствора и включений Si [26]. Повышение концентрации Si в приповерхностном слое пленки за счет преимущественного распыления Al [14] ведет к образованию преципитатов Si вблизи поверхности размером порядка 20 нм, скорость распыления которых почти в два раза меньше скорости распыления пленки. В [27] показано, что при нормальном падении ионов на поверхность двухкомпонентных соединений с отличающимися значениями парциальных коэффициентов распыления элементов соединения должно наблюдаться формирование наноструктур.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально получены энергетические зависимости скорости и коэффициента распыления пленок Al, Si и AlSi (исходная концентрация кремния 1%) ионами  $\text{Ar}^+$  плотной плазмы ВЧ-разряда с энергией 40–200 эВ. Установлено, что скорость распыления пленок Al почти в два раза превышает скорость распыления пленок Si в рассмотренном диапазоне энергии. Этот результат подтверждают данные моделирования с помощью программы TRYDIN. Определены пороговые значения энергии распыления Al и Si, которые составили 30 и 40 эВ соответственно.

Методами РЭМ, растровой электронной оже-спектроскопии и ВИМС исследованы изменения топографии поверхности и химического состава приповерхностного слоя пленок после ионно-плазменной обработки. Установлено, что ионное облучение приводит к формированию на поверхности структур в виде холмов нанометрового размера. Анализ химического состава приповерхностных слоев пленки показал, что содержание Si вблизи поверхности при распылении возрастает более чем на порядок. Наибольшее увеличение наблюдается при энергии ионов, близкой к пороговой энергии распыления Si.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что при распылении поверхности пленок АК1 низкоэнергетическими ионами  $\text{Ar}^+$  из-за различия коэффициентов распыления компонентов пленки значительно увеличивается концентрация Si (особенно при энергии ионов, близкой к пороговым значениям энергии распыления) и выделяется Si в приповерхностном слое в виде преципитатов. Разница в скоростях распыления Al и Si приводит к формированию на поверхности пленок наноструктур в виде холмов нанометрового масштаба (наноточек).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Ярославскому филиалу Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН (тема FFNN-2022-0018) на оборудовании Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”. Авторы выражают благодарность В.В. Наумову и Л.А. Мазалецкому (Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН) за получение РЭМ-изображений приповерхностной области образца с использованием оборудования ЦКП “Диагностика микро- и наноструктур”.

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gabovich A.M., Semeniuk V.F., Semeniuk N.I.* // J. Phys. Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 255301.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abf0ee>
2. *Randel E., Bradley R.M., Menoni C.S.* // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. P. 125303.  
<https://doi.org/10.1063/5.0060699>
3. *Михайленко М.С., Пестов А.Е., Чернышев А.К., Зорина М.В., Чхало Н.И., Салащенко Н.Н.* // ЖТФ. 2022. Т. 92. С. 1219.  
<https://doi.org/10.21883/JTF.2022.08.52787.70-22>
4. *Михайленко М.С., Пестов А.Е., Чернышев А.К., Зорина М.В., Чхало Н.И., Салащенко Н.Н.* // ЖТФ. 2023. Т. 93. С. 1046.  
<https://doi.org/10.21883/JTF.2023.07.55767.114-23>
5. *Cuerno R., Kim J.-S.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. P. 180902.  
<https://doi.org/10.1063/5.0021308>
6. *Frost F., Ziberi B., Schindler A., Rauschenbach B.* // Appl. Phys. A. 2008. V. 91. P. 551.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-008-4516-0>
7. *Hofsäss H.* // Appl. Phys. A. 2014. V. 114. P. 401.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-013-8170-9>
8. *Erb D.J., Pearson D.A., Skere T., Engler M., Bradley M., Facsko S.* // Phys. Rev. B. 2024. V. 109. P. 045439.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.045439>
9. *Амиров И.И., Селюков Р.В., Наумов В.В., Горлачев Е.С.* // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 1. С. 3.  
<https://doi.org/10.31857/S0544126921010038>
10. *Bradley R.M., Harper J.M.* // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. 6. P. 2390.  
<https://doi.org/10.1116/1.575561>
11. *Shipman P.D., Bradley R.M.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 4161.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.003>
12. *Smirnova M.A., Bachurin V.I., Mazaletsky L.A., Pukhov D.E., Churilov A.B., Rudy A.S.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron, Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 150.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451022020380>
13. *Engler M., Frost F., Müller S., Macko S., Will M., Feder R., Spemann D., Hübner R., Facsko S., Michely T.* // Nanotechnology. 2014. V. 25. P. 115303.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/11/115303>
14. *Бетиц Г., Венер Г.* // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Т. 2. / Ред. Бериш Р.М.: Мир, 1986. С. 24.
15. *El-Atwani O., Norris S.A., Ludwig K., Gonderman S., Allain J.P.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 18207.  
<https://doi.org/10.1038/srep18207>
16. *Чичерская А.Л., Пуньшев А.А.* // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. С. 230.  
<https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.3.003>
17. *Amirov I.I., Izumov M.O., Naumov V.V.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron, Neutron Tech. 2016. V. 10. P. 855.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451016040236>
18. *Sobolewski M.A., Olthoff J.K., Wang Y.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 3966.  
<https://doi.org/10.1063/1.370298>
19. *Amirov I.I., Izumov M.O., Naumov V.V., Gorlachev E.S.* // J. Phys. D. 2021. V. 54. P. 065204.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abc3ed>
20. *Eckstein W.* Computer Simulation of Ion-Solid Interaction. Berlin: Springer, 1991. 279 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-73513-4>
21. *Laegreid N., Wehner G.K.* // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 365.  
<https://doi.org/10.1063/1.1736012>
22. *Yamamura Y., Tawara H.* // Atomic Data Nucl. Data Tables. 1996. V. 62. P. 149.  
<https://doi.org/10.1006/adnd.1996.0005>
23. *Сычева А.А., Воронина Е.Н.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 8. С. 61.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096020080166>
24. *Qin X.V., Ting Y.-H., Wendt A.E.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2010. V. 19. P. 065014.  
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/6/065014>
25. *Colligon J.S., Farrell G., Bachurin V.I., Yurasova V.E.* // Rad. Effects. 1996. V. 138. P. 195.  
<https://doi.org/10.1080/10420159608211522>
26. *Murray J.L., McAlister A.J.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. P. 74.  
<https://doi.org/10.1007/BF02868729>
27. *Shipman P.D., Bradley R.M.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 085420.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085420>



## Formation of Nanostructures on the Surface of Aluminium—Silicon Films by Bombardment with Low-Energy Argon Ions of Inductive RF Discharge Plasma

V. I. Bachurin<sup>1,\*</sup>, I. I. Amirov<sup>1</sup>, K. N. Lobzov<sup>1,2</sup>, S. G. Simakin<sup>1</sup>, M. A. Smirnova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl, 150067 Russia

<sup>2</sup>Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

\*e-mail: vibachurin@mail.ru

The results of an experimental study of changes in the chemical composition and surface topography of two-component AlSi thin films with an initial Si concentration of 1% under low-energy ion-plasma sputtering are presented. Using scanning electron microscopy, scanning electron Auger spectroscopy and secondary ion mass spectrometry, irradiation with argon ions with energies of 40–200 eV in the near-surface layer of the film was found to increase the Si concentration by more than an order of magnitude. Nanostructures in the form of hills with a diameter of 20–50 nm and a height of 15–30 nm are formed on the surface, which can be identified as silicon. The enrichment of the surface with Si and the formation of nanostructures can be caused by differences in the sputtering yields and threshold sputtering energies of the film components.

**Keywords:** AlSi films, low-energy ion plasma sputtering, surface nanostructuring, nanodots.

УДК 538.975

## УПРАВЛЯЕМОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ НАКЛОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. О. С. Трушин<sup>а,\*</sup>, И. С. Фаттахов<sup>а,б</sup>, М. М. Чебохин<sup>а,б</sup>, А. А. Попов<sup>а</sup>,  
Л. А. Мазалецкий<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150007 Россия

<sup>б</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150000 Россия

\*e-mail: otrushin@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 16.06.2024 г.

Методом электронно-лучевого испарения получены тонкие пленки различного состава (Al, Co, Ge, SiO<sub>2</sub>) на наклонных подложках из Si(001). Установлено, что при углах падения испаряемого материала на подложку более 70° (скользящее напыление) на поверхности подложки формируются массивы отдельно стоящих наклонных наноколонн с латеральными размерами от 10 до 100 нм и отношением длина/поперечный размер не менее 10. При включении вращения подложки в процессе роста пленки формируется массив наноспиралей, закрученных в одну сторону. Такие пленки представляют собой киральные метаматериалы и обладают выраженной оптической активностью. Моделирование процессов роста пленок в условиях наклонного напыления методом Монте-Карло показало хорошее качественное согласие с данными эксперимента. Установлено, что в основе наблюдаемых процессов наноструктурирования при наклонном напылении лежат универсальные механизмы конкуренции растущих кристаллических зерен в условиях затенения соседей. Это дает возможность получать в таких условиях наноструктурированные пленки различных материалов с требуемыми функциональными характеристиками.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, наноструктурирование, наклонное напыление, наноспирали, киральные метаматериалы, электронно-лучевое испарение, метод Монте-Карло, циркулярный дихроизм.

DOI: 10.31857/S1028096024110041, EDN: RETWFC

### ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в области микроэлектроники во многом обусловлен совершенствованием технологии получения тонких пленок. Управляя параметрами текстуры пленок в процессе их роста, можно направленно изменять их свойства, достигая тем самым требуемых функциональных характеристик. Перспективным методом формирования пленок с особыми свойствами является их наноструктурирование в процессе роста. Формирование однородных и хорошо упорядоченных массивов наноструктур на поверхности позволяет существенно изменять электрофизические, магнитные и оптические свойства пленок [1]. Одним из известных технологических приемов, позволяющих обеспечить

рост наноструктур, является напыление под углом. Это относительно недорогая технология, которая легко реализуется в условиях массового производства. Данный метод получения пленок вызвал в последние годы значительный интерес, и ему посвящено множество работ [2–4]. Известно, что этим методом можно получать наноструктуры разной формы и размера — от наклонных нанопроволок и наноспиралей до вертикальных наноколонн [4]. Установлено, что причиной наноструктурирования пленок в условиях наклонного напыления является эффект затенения, состоящий в том, что кристаллиты, получившие случайное преимущество в росте на начальных этапах, подавляют в дальнейшем рост соседей, перехватывая поток падающих на поверхность атомов и тем самым формируя поры. Этот эффект

убедительно воспроизводится в рамках компьютерного моделирования методами Монте-Карло [5–9] и молекулярной динамики [10–12].

Включение вращения подложки вокруг нормали к ее поверхности в процессе роста приводит к постепенному смещению области тени и формированию наноспиралей. Все наноспираль синхронно закручены в одну сторону, что придает свойство киральности всей метаповерхности. Изменяя скорость вращения подложки, можно менять геометрические размеры наноспиралей (шаг спирали, ее радиус). Кроме того, изменяя направление вращения подложки, можно изменять направление закручивания наноспиралей, т.е. знак киральности [4]. Такие киральные метаматериалы представляют в настоящее время значительный интерес как для фундаментальной науки (для выяснения механизмов взаимодействия света с веществом), так и для практических применений в области прикладной оптики.

Оптические свойства киральных метаматериалов на основе тонких пленок, получаемых методом наклонного напыления с вращением (GLAD), уже достаточно хорошо исследованы [13–18]. Показано, что такие материалы обладают выраженной оптической активностью. Наблюдаются резонансы спектральных характеристик на длинах волн, соответствующих геометрическим размерам наноструктур. Это явление в англоязычной литературе получило название “circular Bragg phenomenon” (циркулярный эффект Брэгга) [16]. В настоящее время киральные метаматериалы с высокими показателями оптической активности в основном изготавливают из диэлектрических материалов, так как у них выше необходимые функциональные оптические параметры (прозрачность, показатель преломления).

Однако металлические наноструктурированные пленки также проявляют киральные свойства. При взаимодействии света с металлическими наноструктурами возможно возбуждение плазмонных резонансов, когда геометрические размеры наноструктуры согласуются с длиной волны падающего излучения. В спирали возникает стоячая волна зарядовой плотности [17, 18]. В результате теоретического анализа показано, что плазмонные резонансы в наноспиральных по-разному взаимодействуют с правой и левой циркулярно-поляризованными волнами [18].

В предыдущих работах были продемонстрированы эффекты оптической асимметрии (разные характеристики отражения правого и левого циркулярно-поляризованного света) на образцах Co с различными геометрическими размерами

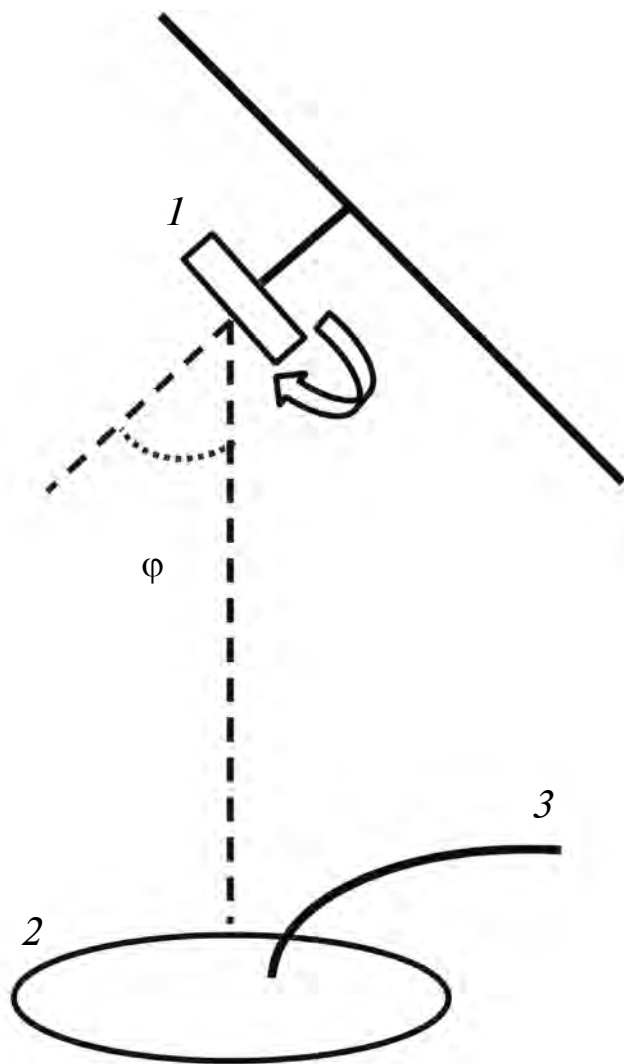
наноспиралей. Было показано, что величина этих эффектов зависит от шага наноспираль и от числа витков спирали на ее длине. Кроме того, проведенные эксперименты показали, что, меняя технологические условия напыления, можно управлять магнитной анизотропией пленки. Показано, что при существенном увеличении скорости вращения подложки (30 об./мин и более) шаг спирали уменьшается и формируются практически вертикальные колонны с уширением к верху. Магнитная легкая ось смещается к нормали к поверхности пленки.

Целью настоящей работы было проведение сравнительного анализа процессов роста пленок различных материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков) в условиях наклонного напыления на кремниевых подложках и нахождение оптимальных условий их наноструктурирования и формирования массивов нанокolonн с высоким отношением длина/поперечный размер. Кроме того, в рамках работы изучены условия получения массивов наноспиралей при включении вращения подложки в процессе роста.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Подходящей технологией для экспериментов по наклонному напылению является электронно-лучевое испарение. Этот метод сочетает достаточно высокий рабочий вакуум и однородный поток распыляемого материала. Упрощенная схема эксперимента представлена на рис. 1. Ранее этим методом были получены наноструктурированные пленки Al и Co на кремниевой подложке [19–21]. В настоящей работе эксперименты по напылению пленок различного состава на наклонную подложку проводили на установке электронно-лучевого испарения “Оратория-9”. Условия напыления были следующие: базовый вакуум  $4 \times 10^{-6}$  торр, напряжение и ток электронного луча для разных испаряемых материалов представлены в табл. 1.

В качестве подложки использовали кусок стандартной пластины монокристаллического кремния с ориентацией (001) со слоем термического оксида толщиной 300 нм прямоугольной формы размером  $20 \times 15$  мм. Чтобы обеспечить одинаковые условия напыления для разных углов наклона подложки, была изготовлена специальная оснастка, позволяющая одновременно располагать шесть образцов с варьируемыми углами наклона. Расстояние от испарителя до подложки составляло около 1 м. Такое значительное удаление от источника напыляемого материала обеспечивало высокий уровень однородности



**Рис. 1.** Схема эксперимента по наклонному напылению: 1 — подложка; 2 — испаряемая мишень; 3 — поток электронов, бомбардирующих мишень.

потока. За одно напыление были получены шесть образцов с разными углами напыления в диапазоне  $50^{\circ}$ – $85^{\circ}$ . Держатель также обеспечивал возможность вращения подложки вокруг оси, перпендикулярной ее поверхности, с варьируемыми скоростями. Все эксперименты проводили

при комнатной температуре. Время напыления для разных образцов указано в табл. 1. Получаемые в этих условиях пленки обладали хорошей адгезией и имели гладкую поверхность. Далее пленки подвергались различным видам анализов. Морфология и структура получаемых пленок была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп SUPRA-40).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

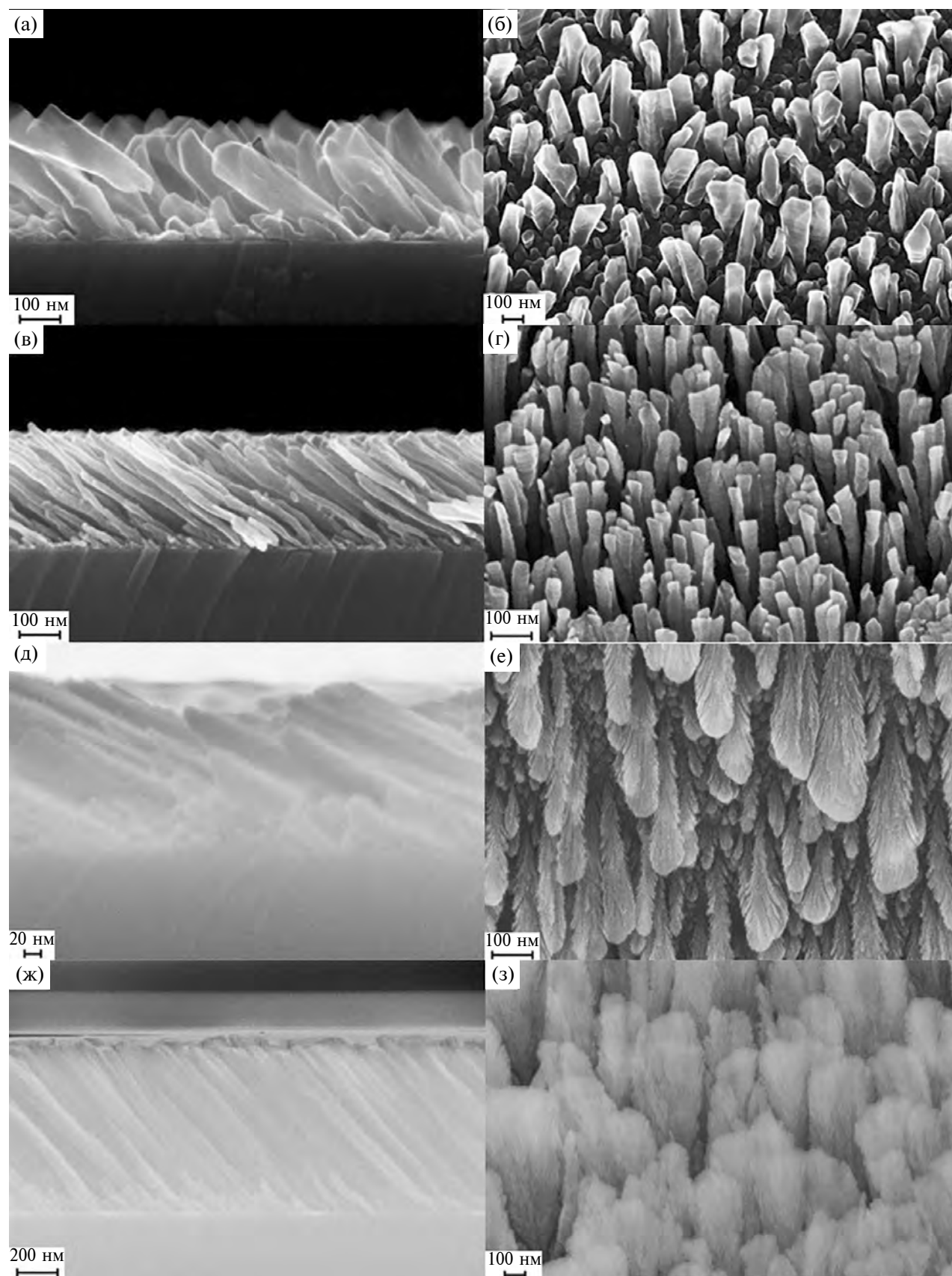
Проведенные исследования показали, что при углах наклона подложки выше  $70^{\circ}$  наблюдается процесс наноструктурирования пленки, сопровождаемый увеличением пористости. Степень пористости растет с увеличением угла наклона. Результаты проведенных экспериментов показывают, что с ростом угла наклона подложки уменьшается толщина пленки. Это можно объяснить снижением эффективной площади захвата напыляемого материала. С ростом наклона подложки угол наклона зерен также увеличивается и далее выходит на насыщение около  $60^{\circ}$ .

По результатам исследований установлено, что оптимальных условий наноструктурирования пленок можно достичь при максимальном угле наклона подложки  $85^{\circ}$  [19]. Оптимальными в данном контексте являются условия напыления, обеспечивающие наиболее четко выраженное наноструктурирование, когда пленка состоит из отдельных нановолокон, разделенных порами.

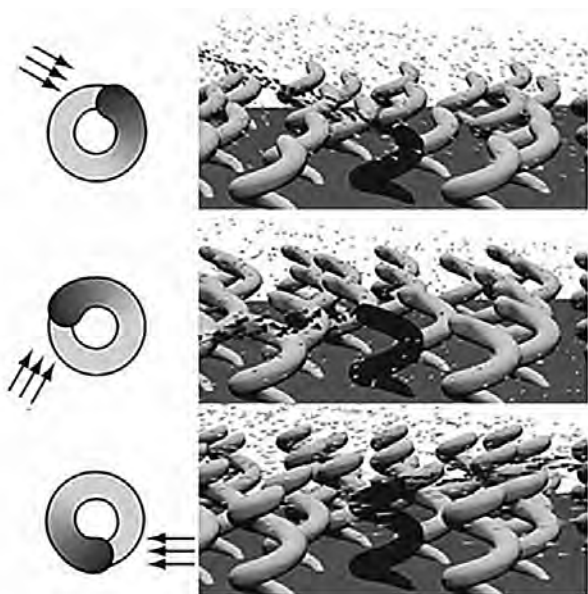
Полученные результаты показаны на рис. 2, где представлены микроскопические изображения пленок разного состава — виды поперечного среза и сверху. Видно, что в данных условиях формируется наклонная волокнистая структура, состоящая из наноколонн длиной несколько сотен нанометров и диаметром от 10 до 100 нм. Их наклон к плоскости подложки составляет около  $60^{\circ}$ . Эти наноколонны разделены большим объемом пор. Сравнение полученных картин для разных материалов показывает, что самые тонкие нановолокна (толщиной около 30 нм) формируются при напылении кобальта. При напылении

**Таблица 1.** Основные параметры процесса напыления пленок

Материал мишени	Напряжение электронного луча, кВ	Ток луча, А	Время напыления, мин
Al	8.0	1.2	5
Co	8.0	0.5	5
Ge	8.0	0.5	5
SiO <sub>2</sub>	4.0	0.2	10



**Рис. 2.** РЭМ-изображения пленок разного состава (поперечный срез (а, в, д, ж) и вид сверху (б, г, е, з)): а, б — Al; в, г, — Co; д, е — Ge; ж, з —  $\text{SiO}_2$ . Все пленки получены при оптимальном угле наклона  $85^\circ$ .



**Рис. 3.** Схематическое изображение механизма формирования наноспиралей при включении вращения подложки вокруг ее нормали к плоскости.

Al, Ge и  $\text{SiO}_2$  растут более широкие нановолокна (диаметром около 100 нм). В случае пленок Ge и  $\text{SiO}_2$  отчетливо выражен эффект уширения нановолокон с увеличением длины. Все эти наблюдения можно объяснить различием диффузионной подвижности атомов разных материалов.

Картина роста сильно изменится, если оставить тот же угол наклона подложки, но начать менять ее ориентацию по отношению к падающему на нее потоку вещества. Для этого необходимо включить вращение подложки вокруг ее нормали к плоскости. Схематическое изображение механизма формирования наноспиралей при включении вращения подложки вокруг ее нормали к плоскости представлено на рис. 3. Такие эксперименты по напылению пленок различных материалов на наклонную подложку с вращением были также проделаны. Картины роста пленок разного состава при скорости вращения подложки 0.6 об./мин и угле наклона  $\theta = 85^\circ$  можно проследить на РЭМ-изображениях (рис. 4).

Как видно из рисунков, при включении вращения подложки в процессе роста пленки формируется массив наноспиралей (геликонов). Проведенные эксперименты показали, что при изменении скорости вращения изменяется шаг спирали, ее радиус и число витков на ее длине. При низких скоростях вращения (0.2 об./мин) формируется один неполный виток. При высоких скоростях вращения (30 об./мин) растут практи-

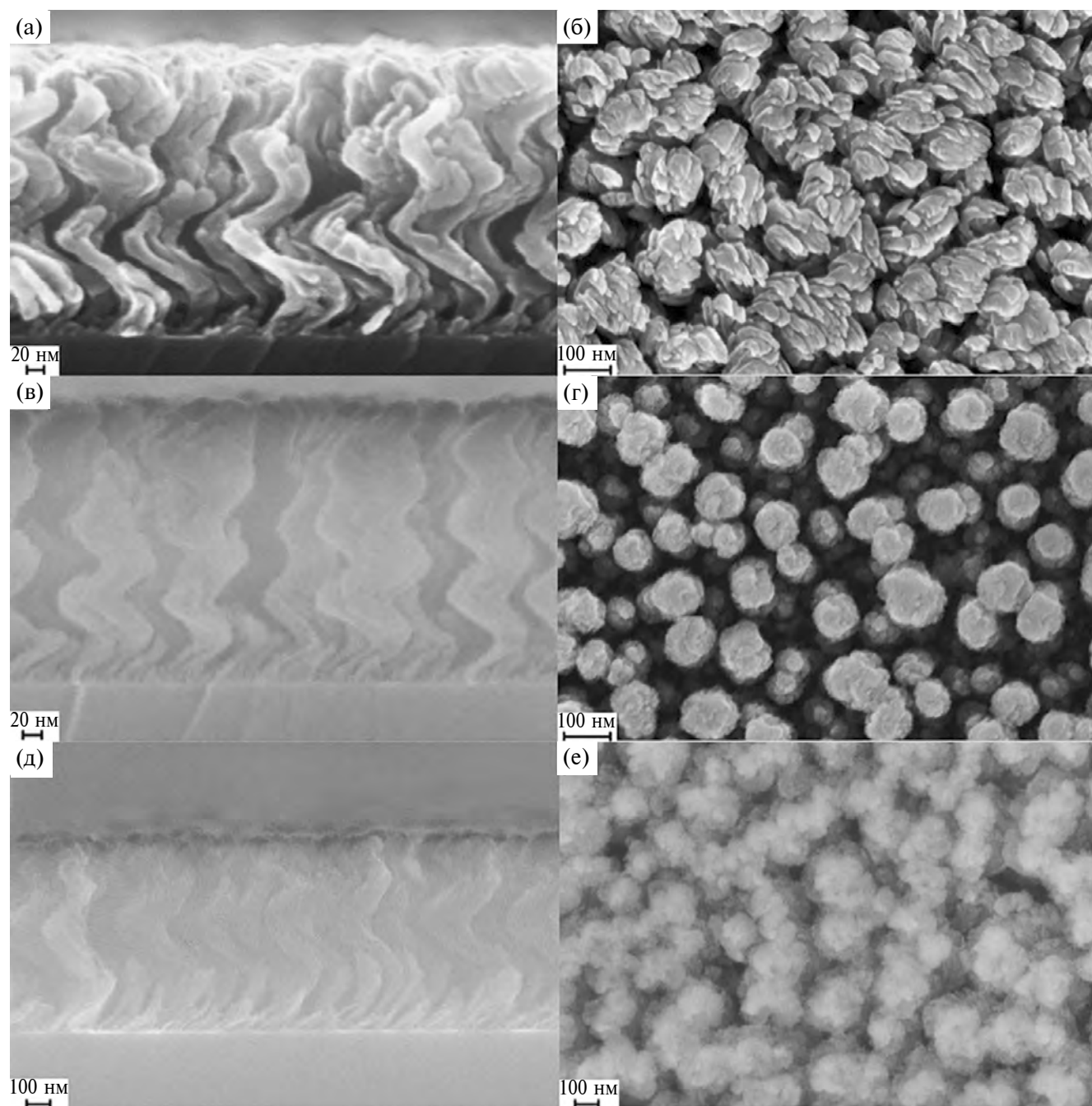
чески вертикальные нанокolonны с уширением кверху. Таким образом, данные эксперименты показывают возможность эффективно управлять текстурой роста путем изменения условий напыления.

## МОДЕЛЬ

Для интерпретации экспериментальных данных было проведено теоретическое исследование зависимости морфологии растущих пленок от условий напыления путем моделирования методом Монте-Карло. На основе принципов, изложенных в [7, 8], была создана программа на языке C++, реализующая модель роста тонких пленок. Как показано на рис. 5, область моделирования является пространственной решеткой, состоящей из кубических ячеек, каждая из которых может быть занята осажденной частицей. Размер частицы (длина ребра кубической ячейки) был принят равным 1 нм. Необходимо заметить, что рассматриваемая модель осаждения, как отмечается в [7, 8], не является атомистической. Отдельная кубическая частица представляет собой статистически усредненные траектории некоторого количества атомов.

Процесс осаждения состоит в следующем. Кубические частицы с произвольными начальными координатами ( $x-y$ ) в плоскости подложки последовательно отправляются по прямолинейной траектории под заданным углом  $\phi$ , отсчитываемом от нормали к поверхности. Начальную высоту (координату  $z$ ) каждой частицы устанавливают такой, чтобы она была только на несколько ячеек пространства моделирования больше, чем текущая максимальная высота пленки.

В реальном процессе напыления перед столкновением с поверхностью пленки осаждающаяся частица отклоняется от прямолинейной траектории в результате взаимодействия (например, посредством сил Ван-дер-Ваальса) с поверхностными атомами. В данной модели этот эффект не учитывается явно, и частица, двигаясь по прямой, останавливается возле ближайшей занятой ячейки на растущей поверхности. После присоединения частицы выполняется алгоритм, имитирующий ограниченную диффузию, соответствующую первой зоне структурной модели. Алгоритм диффузии основан на модели случайного блуждания и состоит из следующих шагов. Среди ближайших соседних ячеек, окружающих только что осевшую частицу, ведется поиск вакансий (пустых ячеек). Частица перескакивает в одну из вакансий. Затем вокруг нового положения частицы опять проводится поиск пустых ячеек, и частица снова



**Рис. 4.** РЭМ-изображения пленок разного состава (поперечный срез (а, в, д) и вид сверху (б, г, е)): а, б — Co; в, г — Ge; д, е —  $\text{SiO}_2$ . Все пленки получены при оптимальном угле наклона  $85^\circ$  и скорости вращения подложки 0.6 об./мин.

“перепрыгивает” в одну из них. Такие скачки повторяются несколько раз. Вероятность занятия вакансии частицей зависит от количества занятых ячеек, окружающих данную вакансию, поскольку энергия связи атома в реальной физической системе тем больше, чем больше количество его соседей. Максимальные геометрические размеры модели были ограничены: в плоскости подложки  $300 \times 300$  нм высота пленки до 200 нм. В процессе типичного расчета осаждалось до 10 миллионов

частиц. Для устранения влияния границ в модели введены периодические граничные условия.

Проведенные расчеты показали, что морфология растущей пленки в модели меняется с ростом угла падения частиц. При малых углах наклона растет в среднем сплошная пленка. При больших наклонах (более  $70^\circ$ ) наблюдается выраженное наноструктурирование пленки. Растут наклонные волокна диаметром несколько десятков наномет-



ров. Эти волокна имеют тенденцию уширения кверху. На рис. 6 представлена типичная форма роста, наблюдаемая в этих условиях модели. Необходимо отметить, что данная картина качественно согласуется с результатами экспериментов (рис. 2) и других групп [7–9]. При включении вращения подложки в рамках модели формируется массив наноспиралей, что также согласуется с экспериментом (рис. 4.)

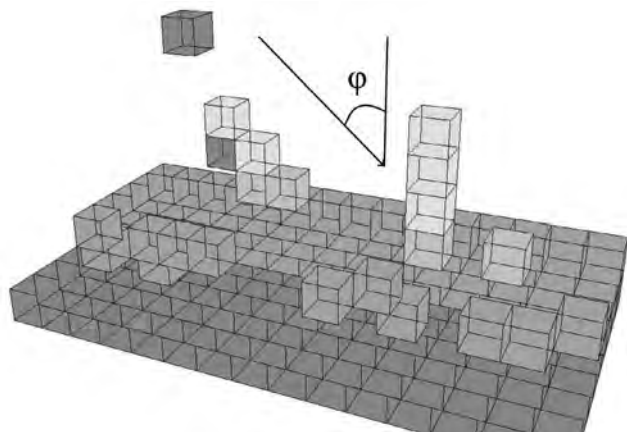


Рис. 5. Схема модели.

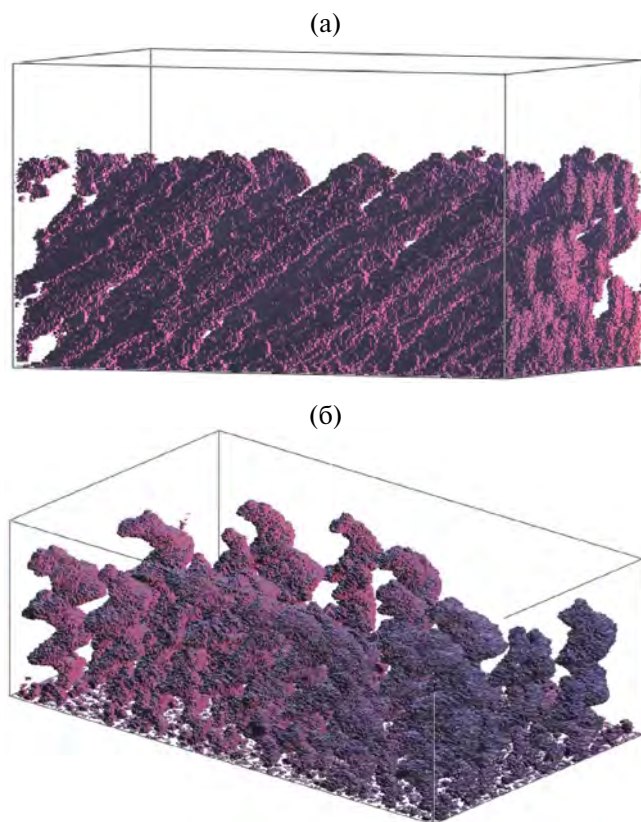


Рис. 6. Виды расчетной ячейки после напыления под углом  $85^\circ$ : а — без вращения; б — при включении вращения.

Анализ рисунков показывает в целом качественное согласие результатов моделирования и данных эксперимента. Таким образом, в основе наблюдаемых процессов наноструктурирования при наклонном напылении лежат универсальные механизмы конкуренции растущих кристаллических зерен в условиях затенения соседей. Это дает возможность получать наноструктурированные пленки различных материалов с требуемыми функциональными характеристиками.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что при больших углах наклона подложки (более  $70^\circ$ ) происходит наноструктурирование пленок различных материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков). Оптимальных условий наноструктурирования (когда нановолокна отчетливо разделены) достигают при угле наклона подложки  $85^\circ$ . Формируется наклонная волокнистая структура с латеральными размерами волокон до 100 нм.

Проведенные измерения магнитных характеристик пленок Со подтвердили тенденцию изменения ориентации легкой оси намагничивания с ростом угла наклона подложки. При больших углах наклона она ориентируется вдоль оси нановолокон, обеспечивая тем самым наклон вектора намагничивания к поверхности пленки.

При включении вращения подложки формируется массив наноспиралей. Варьируя скорость вращения подложки, можно получать наноспирали с разными геометрическими размерами (шаг закручивания, радиус спирали). Необходимо отметить, что все наноспирали закручены в одну и ту же сторону, что придает пленке свойства киральности. Процессы роста пленок в рассматриваемых условиях носят стохастический характер, поэтому формируемый массив наноспиралей характеризуется существенным разбросом размеров и форм. Однако суммарное действие большого числа наноспиралей создает эффект киральной среды и демонстрирует существенную асимметрию оптических характеристик получаемых пленок при отражении правого и левого циркулярно-поляризованного света. Для усиления наблюдаемых эффектов необходимо повысить регулярность расположения наноспиралей на поверхности пленки и уменьшить разброс их геометрических размеров и формы. Были проведены дополнительные исследования таких пленок, напыленных на прозрачную подложку,



в геометрии на просвет методом спектроскопии циркулярного дихроизма, которые подтвердили существенную оптическую активность этих структур. При условии дальнейших работ по оптимизации технологии и улучшению функциональных характеристик получаемых пленок данные эффекты могут быть использованы при создании оптических фильтров, поляризаторов и различных оптических сенсоров.

Эта морфология также может быть перспективной для применения в области наносенсорики и нанокатализа и в качестве среды высокоплотной магнитной записи информации.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных программ № FFNN-2022-0018 Министерства науки и высшего образования РФ на оборудовании центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амиров И.И., Селюков Р.В., Наумов В.В., Горлачев Е.С. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. 1. С. 3.
2. Hawkeye M.M., Brett M.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2007. V. 25. P. 1317.  
DOI: 10.1116/1.2764082
3. Barranco A., Borrás A., Gonzalez-Elise A.R., Palmero A. // Progress Mater. Sci. 2016. V. 76. P. 59.  
DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.06.003
4. Hawkeye M.M., Taschuk M.T., Brett M.J. Glancing Angle Deposition of Thin Films. London: John Wiley & Sons, Ltd, UK. 2014. 299 p.
5. Karabacak T., Singh J. P., Zhao Y.-P., Wang G.-C., Lu T.-M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 125408.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.68.125408
6. Bouaouina B., Mastail C., Besnard A., Mareus R., Nita F., Michel A., Abadias G. // Mater. Design. 2018. V. 160. P. 338.  
DOI: 10.1016/j.matdes.2018.09.023
7. Smy T., Vick D., Brett M. J., Dew S.K., Wu A.T., Sit J.C., Harris K.D. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. V. 18. № 5. P. 2507.  
DOI: 10.1116/1.1286394
8. Suzuki M., Taga Y. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 11. P. 5599.  
DOI: 10.1063/1.1415534
9. Belyaev B.A., Izotov A.V., Solovov P.N. // Russ. Phys. J. 2016. V. 59. № 2. P. 301.  
DOI: 10.1007/s11182-016-0771-2
10. Hubartt B.C., Liu X., Amar J.G. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 083517.  
DOI: 10.1063/1.4819446
11. Mes-adi H., Saadouni K., Mazroui M. // Thin Solid Films. 2021. V. 721. P. 13855.  
DOI: 10.1016/j.tsf.2021.138553
12. Grigoriev F.V., Sulimov V.B., Tikhonravov A.V. // J. Non-Crystalline Solids. 2019. V. 512. P. 98.  
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.016
13. Esposito M., Tasco V., Todisco F., Cuscunà M., Benedetti A., Scuderi M., Nicotra G., Passaseo A. // Nano Lett. 2016. V. 16. № 9. P. 5823.  
DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02583
14. Singh J.H., Nair G., Ghosh A., Ghosh A. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 7224.  
DOI: 10.1039/c3nr02666c
15. Gibbs J.G., Mark A.G., Eslami S., Fischer P. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 213101.  
DOI: 10.1063/1.4829740
16. Faryad M., Lakhtakia A. // Adv. Opt. Photon. 2014. V. 6. P. 225.  
DOI: 10.1364/AOP.6.000225
17. Gansel J.K., Thiel M., Rill M.S., Decker M., Bade K., Saile V., Freymann G., Linden S., Wegener M. // Science. 2009. V. 325. P. 1513.  
DOI: 10.1126/science.1177031
18. Schaferling M. Chiral Nanophotonics // Springer Ser. in Opt. Sci. Springer International Publishing Switzerland, 2017. P. 205.
19. Трушин О.С., Попов А.А., Пестова А.Н., Мазалецкий Л.А., Акулов А.А. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. Вып. 12. С. 31.  
DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51064.18748
20. Трушин О.С., Попов А.А., Пестова А.Н., Мазалецкий Л.А., Акулов А.А., Ломов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 650.  
DOI: 10.31857/S0367676522050283
21. Трушин О.С., Фаттахов И.С., Попов А.А., Мазалецкий Л.А., Ломов А.А., Захаров Д.М., Гайдукасов Р.А., Мяконьких А.В., Шендрикова Л.А. // ФТТ. 2023. Т. 65. Вып. 66. С. 996.  
DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55656.16H

## Controlled Nanostructuring of Thin Films by Oblique Deposition

O. S. Trushin<sup>1</sup>, I. S. Fattakhov<sup>1</sup>, M. M. Chebokhin<sup>1,2</sup>, A. A. Popov<sup>1</sup>, L. A. Mazaletsky<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl, 150007 Russia*

<sup>2</sup>*Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150000 Russia*

*\*e-mail: otrushin@gmail.com*

Using electron beam evaporation, thin films of various compositions (Al, Co, Ge, SiO<sub>2</sub>) were obtained on inclined Si(001) substrates. It was found that at angles of incidence of the evaporated material on the substrate of more than 70° (sliding deposition), arrays of free-standing inclined nanocolumns with lateral dimensions from 10 to 100 nm and an aspect ratio (length/transverse dimension) of at least 10 were formed on the substrate. When substrate rotation was switched on during film growth, an array of nanospirals twisted in one direction was formed. Such films are chiral metamaterials and have pronounced optical activity. Simulation of film growth processes under oblique deposition conditions using the Monte Carlo method showed good qualitative agreement with the experimental data. It was found that the observed processes of nanostructuring during inclined deposition are based on universal mechanisms of competition between growing crystalline grains under conditions of neighbor shading. This makes it possible to obtain nanostructured films of various materials with the required functional characteristics under such conditions.

**Keywords:** thin films, nanostructuring, oblique deposition, nanospirals, chiral metamaterials, electron beam evaporation, Monte Carlo method, circular dichroism.

УДК 538.971

## КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ $PbX$ ( $X = S, Se, Te$ ) С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ

© 2024 г. С. П. Зимин<sup>a, b, \*</sup>, И. И. Амиров<sup>a</sup>, Л. А. Мазалецкий<sup>a, b</sup>, Н. Н. Колесников<sup>c</sup>,  
А. В. Тимонина<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150007 Россия

<sup>b</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

<sup>c</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: zimin@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 16.06.2024 г.

Проведено исследование коэффициентов распыления для монокристаллов  $PbX$  ( $X = S, Se, Te$ ) с ориентацией (100) и монокристаллических пленок  $PbTe$  и  $PbSe$  с ориентацией (111) при ионно-плазменной бомбардировке ионами аргона. Монокристаллы  $PbX$  были выращены методом вертикальной зонной плавки и ориентированы вдоль оси роста [100]. Монокристаллические пленки халькогенидов свинца толщиной 2–4 мкм с ориентацией (111) относительно нормали к подложке сформированы методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевых подложках. Обработку поверхности осуществляли в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления при средней энергии ионов 50, 100, 150 и 200 эВ. На основании сравнительного анализа коэффициентов распыления показано, что в случае ориентации (100) коэффициенты распыления теллурида свинца меньше по сравнению с сульфидом свинца и селенидом свинца. Установлено, что коэффициенты распыления  $PbTe$  и  $PbSe$  в случае ориентации (111) выше по сравнению с ориентацией (100).

**Ключевые слова:** халькогениды свинца, ионно-плазменная обработка, скорость распыления, коэффициент распыления, кристаллографическая ориентация.

DOI: 10.31857/S1028096024110052, EDN: RESSJS

### ВВЕДЕНИЕ

Бинарные соединения халькогенидов свинца  $PbX$  ( $X = S, Se, Te$ ) занимают важное место в полупроводниковой электронике. Обладая при 300 К запрещенной зоной шириной 0.41 (PbS), 0.29 (PbSe) и 0.32 эВ (PbTe), материалы с середины прошлого века широко используются при изготовлении детекторов ИК-диапазона, газовых сенсоров, элементов фотовольтаики, термоэлектрических устройств [1–3]. Важным преимуществом соединений  $PbX$  является перспектива их использования в нанoeлектронных системах. Малые эффективные массы носителей заряда и высокая диэлектрическая проницаемость приводят к большим борновским радиусам экситона. Эти величины, рассчитанные для изотропного

случая, составляют 18 (PbS), 46 (PbSe) и 50 нм (PbTe), что позволяет реализовывать квантовые размерные эффекты в наночастицах достаточно больших размеров. В последние годы появилось большое количество работ, посвященных применению наноструктурированных объектов  $PbX$  в приборах опто- и нанoeлектроники [4–6], в солнечных элементах [7–9], в термоэлектрических системах [10–12].

Для создания приборных структур на основе  $PbX$  и эффективного наноструктурирования поверхности пленок и кристаллов халькогенидов свинца хорошо зарекомендовали себя методы ионно-плазменной обработки [13–15]. Взаимодействие ионов плазмы инертных газов с поверхностью приводит к распылению

приповерхностного слоя  $PbX$  и позволяет при помощи сухого травления удалять часть пленки и создавать мезоструктуры заданной геометрии. В результате активных процессов переосаждения распыленных атомов на поверхность при определенных режимах обработки в условиях высоких температур и ультрафиолетового излучения плазмы возможно обеспечить формирование нано- и микроструктур различной архитектуры. Первые наблюдения процессов взаимодействия ионов инертных газов с кристаллами сульфида свинца были описаны в 1958 г. К. Томменом [16]. В последующие годы активное изучение было продолжено [17–23]. В рамках этих исследований были показаны высокие скорости распыления халькогенидов свинца, их зависимости от энергии ионов, кристаллографической ориентации, отклонения от стехиометрии, плотности ионного потока, рельефа поверхности. В настоящее время отсутствует общая картина процессов распыления халькогенидов свинца в ряду  $PbS \rightarrow PbSe \rightarrow PbTe$  при варьируемой энергии ионов и заданной кристаллографической ориентации. Целью настоящей работы было экспериментальное исследование скоростей и коэффициентов распыления для монокристаллических образцов  $PbS$ ,  $PbSe$ ,  $PbTe$  с ориентацией (100) и (111) в интервале энергии ионов аргона 50–200 эВ в условиях идентичности режимов распыления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы  $PbS$ ,  $PbSe$ ,  $PbTe$  были выращены методом вертикальной зонной плавки в среде аргона при давлении 1.0–1.8 МПа и скорости перемещения зоны 2–3 мм/ч. Температурный градиент на фронте кристаллизации составлял  $30 \pm 5^\circ\text{C}$ . Рентгенодифракционный анализ показал, что кристаллы ориентированы вдоль оси роста [100]. Химический состав определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. Он практически стехиометрический, с небольшим (не более 1 ат. %) отклонением в сторону металла в  $PbS$  и  $PbTe$  и в сторону халькогена в  $PbSe$ . Слитки раскалывали перпендикулярно оси роста на пластины одинаковой толщины, поверхность которых подвергали механической полировке с последующей химической очисткой [23]. Геометрические размеры образцов разных составов были одинаковыми, высокое структурное совершенство кристаллов подтверждали малые концентрации носителей заряда, не превышающие при комнатной температуре для всех материалов  $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

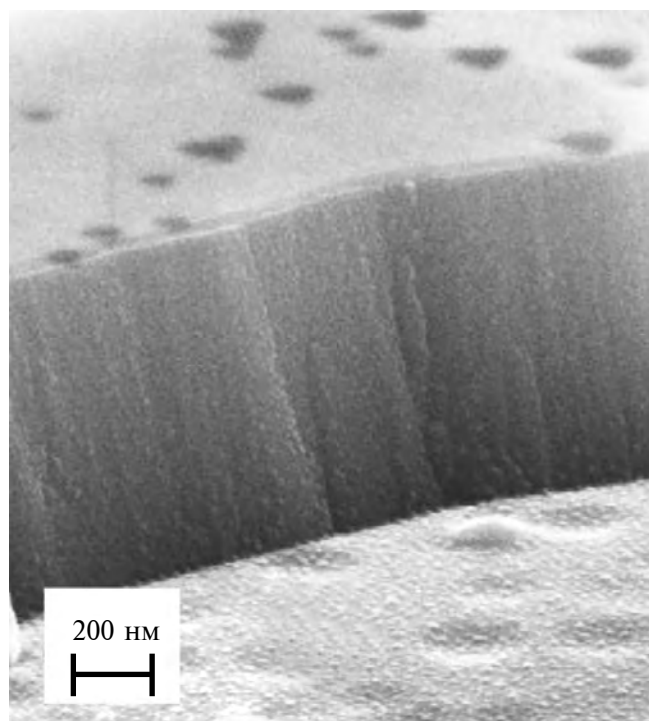
Монокристаллические пленки  $PbSe$ ,  $PbTe$  толщиной 2–4 мкм с ориентацией (111) были выра-

щены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевых подложках с подслоем  $\text{CaF}_2$  (2 нм) авторами [24]. Электрофизические параметры пленок халькогенидов свинца при 300 К были близки к соответствующим показателям описанных выше монокристаллов.

Ионно-плазменное травление осуществляли в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления. Режим обработки: расход аргона 20 см<sup>3</sup>/мин (при нормальных условиях), рабочее давление в реакторе 0.14 Па, ВЧ-мощность на индукторе 800 Вт. Мощность ВЧ-смещения на анодированном алюминиевом держателе подложки варьировали в диапазоне 60–250 Вт. Средняя энергия ионов  $\text{Ar}^+$  ( $E_i$ ), определяемая ВЧ-мощностью смещения, была в интервале 50–200 эВ. Плотность ионного тока  $J = 5.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Направление ионов соответствовало нормали к поверхности образцов. Продолжительность ионно-плазменной обработки составляла 60 с, обработку образцов всех составов осуществляли одновременно. Для определения скорости распыления формировали ступень травления на границе материала и накладной маски. Скорость распыления вычисляли как отношение высоты ступени ко времени обработки. Морфологию поверхности и геометрические высоты ступеней контролировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss) в режиме регистрации вторичных электронов (детектор InLens).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плазменная обработка монокристаллических образцов  $PbS$ ,  $PbSe$ ,  $PbTe$  в интервале энергии ионов аргона 50–200 эВ с применением накладных масок привела к формированию ступеней травления (рис. 1). Ступени имели четкий профиль, что позволяло определять их высоты с высокой точностью. Средние скорости распыления  $V$ , определенные в разных местах ступеней, для кристаллических образцов с ориентацией (100) и (111) при разной энергии ионов приведены в табл. 1. Дополнительные измерения, проведенные в интервале 20–40–60 с (доза до  $3.17 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), не выявили изменений (в рамках ошибки эксперимента) скоростей травления исследуемых образцов  $PbX$ . Анализ скоростей распыления показывает, что для каждого материала имеет место рост  $V$  при увеличении энергии ионов. Данные близки к ранее полученным результатам [20, 23] с учетом поправок на разные значения энергии ионов и плотности ионного тока.



**Рис. 1.** РЭМ-изображение ступени травления на примере монокристаллической пленки PbSe (111). Угол наклона образца при съемке 70°.

Для определения коэффициента распыления  $Y$  примем во внимание (табл. 2), что в халькогенидах свинца энергия атомизации кристаллического состояния превышает энергию атомизации молекул, которая, в свою очередь, превышает энергию сублимации. В результате процессы десорбции материала с поверхности при различных видах воздействия (электронная бомбардировка, нагрев при испарении) происходят преимущественно в виде молекул  $PbX$  [27, 28]. В [20, 29] такой подход был предложен для описания процессов ионной бомбардировки бинарных халькогенидов свинца и тройных твердых растворов на их основе. В этом случае классическая формула для определения коэффициента распыления [30] может быть записана в виде:

$$Y = \frac{V \rho_{PbX} e N_A}{J M_{PbX}}, \quad (1)$$

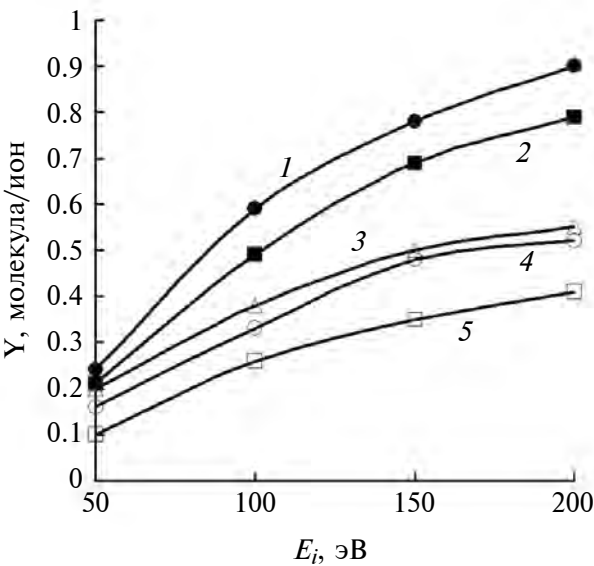
где  $\rho_{PbX}$  — плотность материала мишени,  $N_A$  — число Авогадро,  $e$  — заряд электрона,  $M_{PbX}$  — молярная масса материала мишени. Результаты вычисления коэффициента распыления сведены в табл. 1, а графические зависимости  $Y(E_i)$  для различных материалов и кристаллографических ориентаций показаны на рис. 2.

**Таблица 1.** Параметры процессов распыления монокристаллических образцов  $PbX$  с различной кристаллографической ориентацией при бомбардировке ионами аргона

$PbX$	$E_i = 50$ эВ		$E_i = 100$ эВ		$E_i = 150$ эВ		$E_i = 200$ эВ	
	$V$ , нм/с	$Y$ , мол./ион	$V$ , нм/с	$Y$ , мол./ион	$V$ , нм/с	$Y$ , мол./ион	$V$ , нм/с	$Y$ , мол./ион
PbS(100)	3.3	$0.20 \pm 0.02$	6.5	$0.38 \pm 0.02$	8.6	$0.50 \pm 0.02$	9.3	$0.55 \pm 0.02$
PbSe(100)	3.1	$0.16 \pm 0.02$	6.3	$0.33 \pm 0.02$	9.3	$0.48 \pm 0.02$	10.0	$0.52 \pm 0.02$
PbTe(100)	2.1	$0.10 \pm 0.02$	5.8	$0.26 \pm 0.02$	7.6	$0.35 \pm 0.02$	9.2	$0.41 \pm 0.02$
PbSe(111)	4.7	$0.24 \pm 0.02$	10.8	$0.59 \pm 0.02$	15.0	$0.78 \pm 0.02$	17.4	$0.90 \pm 0.02$
PbTe(111)	4.4	$0.21 \pm 0.02$	11.0	$0.49 \pm 0.02$	14.2	$0.69 \pm 0.02$	17.6	$0.79 \pm 0.02$

**Таблица 2.** Термодинамические параметры бинарных халькогенидов свинца

$PbX$	Энергия сублимации, ккал/моль [25]	Энергия атомизации для молекул, ккал/моль [26]	Энергия атомизации для кристаллических тел, ккал/моль [26]
PbS	56.3	80.5	136
PbSe	54.0	71.7	125
PbTe	53.6	58.3	111



**Рис. 2.** Зависимости коэффициентов распыления от энергии ионов аргона для монокристаллических образцов: PbSe(111) (1); PbTe(111) (2); PbS(100) (3); PbSe(100) (4); PbTe(100) (5).

Из рис. 2 следует, что кривые  $Y(E_i)$  имеют классический вид сублинейной зависимости, характерный для участков с малой энергией ионов [17, 31]. Анализ полученных результатов для ориентации (100) свидетельствует о том, что для всех значений энергии ионов аргона коэффициенты распыления PbS и PbSe с учетом ошибки эксперимента соответствуют друг другу, а в случае PbTe коэффициенты  $Y$  для разных значений энергии ионов занижены на 20–100% по отношению к сульфиду и селениду свинца. Так, для энергии ионов 200 эВ соотношение между экспериментальными коэффициентами распыления можно записать в виде  $Y_{\text{PbS}}:Y_{\text{PbSe}}:Y_{\text{PbTe}} = 1.34:1.26:1.00$ . Общий вид зависимости  $Y(E_i)$  одинаков для ориентаций (111) и (100). В интервале энергии ионов аргона 50–200 эВ соотношение коэффициентов распыления для селенида и теллурида свинца  $Y_{\text{PbSe}}:Y_{\text{PbTe}}$  не превышало значений 1.20:1.00. Важно отметить, что коэффициенты распыления для

ориентации (111) более высокие по сравнению с ориентацией (100).

Рассмотрим с теоретической точки зрения соотношение коэффициентов  $Y$  при вариации состава  $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSe} \rightarrow \text{PbTe}$  в случае модели распыления целых молекул при использовании обобщенных термодинамических параметров материалов. Для оценки применим формулу Зигмунда для малых энергий ионов при распылении аморфных и поликристаллических тел [32]:

$$Y \approx 0.3\alpha \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E_i}{U_0}, \tag{2}$$

где  $\alpha$  — фактор, зависящий от отношения масс атомов (молекул) мишени и иона,  $U_0$  — поверхностная энергия связи, которую часто принимают равной энергии сублимации,  $M_1$  и  $M_2$  — молярные массы молекул мишени и бомбардирующих ионов. Величины, использованные для расчетов, приведены в табл. 2 и 3. В табл. 3 параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  взяты для случаев упругого и неупругого столкновений. Результаты расчетов показали, что независимо от характера столкновений в рамках рассматриваемой теоретической модели должны наблюдаться практически одинаковые коэффициенты распыления (табл. 3) для исследуемых материалов PbS, PbSe и PbTe.

Таким образом, теоретические значения коэффициентов распыления халькогенидов свинца в рамках модели распыления целых молекул практически равны:  $Y_{\text{PbS}} \approx Y_{\text{PbSe}} \approx Y_{\text{PbTe}}$ . Однако экспериментальные данные (табл. 1) соответствуют соотношению  $Y_{\text{PbS}} \approx Y_{\text{PbSe}} > Y_{\text{PbTe}}$ . Экспериментально наблюдаемая особенность поведения коэффициента распыления PbTe по сравнению с теоретическими оценками может быть объяснена следующим образом. Для сульфида и селенида свинца (табл. 2) условие превышения энергии атомизации молекул над энергией сублимации выполняется достаточно хорошо (отношение составляет 1.3–1.4 раза). Для теллурида свинца энергия атомизации молекул и энергия сублимации практически одинаковы. Это приводит к тому,

**Таблица 3.** Теоретические соотношения коэффициентов  $Y$  при бомбардировке PbX ионами аргона

PbX	$\frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$	$\alpha_1$ [32]	$\alpha_2$ [33]	$Y_{\text{PbS}}:Y_{\text{PbSe}}:Y_{\text{PbTe}}$
PbS	0.123	0.95	0.53	для $\alpha_1$ 1.00 : 1.04 : 1.00 для $\alpha_2$ 1.00 : 1.05 : 1.02
PbSe	0.108	1.12	0.59	
PbTe	0.095	1.25	0.71	

что при распылении PbTe наряду с молекулами теллурида свинца будут более активно вылетать атомы металла и халькогена. Согласно [34] такой процесс должен приводить к возрастанию энергии сублимации по сравнению со значениями в справочной литературе, а значит, к увеличению величины  $U_0$  в (2) и к уменьшению коэффициента распыления PbTe по сравнению с сульфидом и селенидом свинца.

Из анализа табл. 1 вытекает еще одна важная закономерность. Коэффициенты распыления халькогенидов свинца в ориентации (111) оказались выше, чем в ориентации (100). Аналогичный результат наблюдался ранее в [35], где было показано, что для текстурированных пленочных структур теллурида свинца на различных проводящих подложках при бомбардировке ионами аргона с энергией ~200 эВ скорости распыления для ориентации (111) превышали (до 17%) показатели для ориентации (100).

Впервые результат  $Y_{\text{PbX}(111)} > Y_{\text{PbX}(100)}$  был описан в [16], где при бомбардировке кристаллов сульфида свинца ионами He, Ne, Ar, Kr, Xe с энергией 8 кэВ была разница в скоростях распыления в 1.7 раза при переходе от ориентации (111) к ориентации (100). Автор [16] связал такое поведение с эффектом каналирования, который уменьшает вероятность распыления на поверхности за счет более глубокого проникновения ионов. Роль эффектов каналирования для монокристаллических образцов с разным типом кристаллической решетки и различной ориентацией подробно рассмотрена в обзоре [36], где показано, что при энергии ионов менее 500 эВ этот эффект становится незначительным, а коэффициент распыления преимущественно определяется поверхностной энергией связи. Поскольку для бинарных халькогенидов свинца отсутствует информация о значениях поверхностной энергии связи для различных ориентаций, в качестве одного из объяснений экспериментальной закономерности  $Y_{\text{PbX}(111)} > Y_{\text{PbX}(100)}$  можно рассмотреть следующую гипотезу. Кристаллическая решетка PbX представляет собой простую кубическую решетку типа NaCl. В направлении [111] ее можно представить в виде чередующихся параллельных плоскостей двух видов, состоящих из атомов металла (одна плоскость) и атомов халькогена (другая плоскость). В [37, 38] показано, что расстояния между этими плоскостями в приповерхностном слое PbX(111) чередуются по принципу “большое—маленькое”, на основании чего авторы предложили модель описания приповерхностной области халькогенидов свинца в ориентации (111) при помощи бислоев Pb—X. Известно, что

в слоистых полупроводниках распыление характеризуется высокими скоростями [39] за счет меньшей энергии связи между слоями, что может объяснить наблюдаемую экспериментальную зависимость  $Y_{\text{PbX}(111)} > Y_{\text{PbX}(100)}$ . В процессе длительного распыления при удалении верхних слоев будет происходить реконструкция поверхности с параллельными процессами создания новых бислоев Pb—X и формирования поверхностного рельефа. В качестве дополнительных причин реализации соотношения  $Y_{\text{PbX}(111)} > Y_{\text{PbX}(100)}$  можно отметить разный рельеф поверхности, возникающий при обработке поверхностей (111) и (100), и различные условия изменения химического состава поверхности.

В рамках исследований было установлено, что процессы микро- и наноструктурирования поверхности бинарных халькогенидов свинца индивидуально зависят от энергии бомбардирующих ионов аргона и от кристаллографической ориентации. На рис. 3 в качестве примера приведена типичная морфология поверхности кристаллов PbSe(100) после ионно-плазменной обработки с энергией 50–150 эВ, которая характеризуется наличием высоких конусообразных структур, расположенных на фоне ансамбля полусферических нанокapель с латеральными размерами 10–25 нм. Природа появления таких конусов связана с эффектом микромаскирования мест выхода дислокаций и подробно рассмотрена в [23]. При более высокой энергии ионов на поверхности кристаллов и конусов формируются наноструктуры в форме одинаково ориентированных прямоугольных параллелепипедов, что особенно ярко проявляется в кристаллах теллурида свинца (рис. 4). На рис. 5 показаны различия в морфологии поверхности

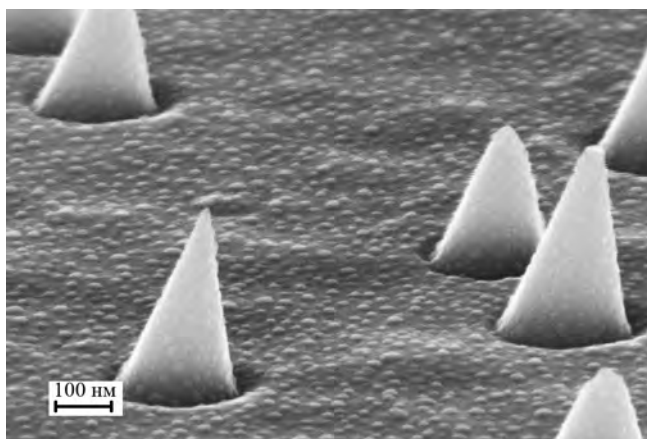
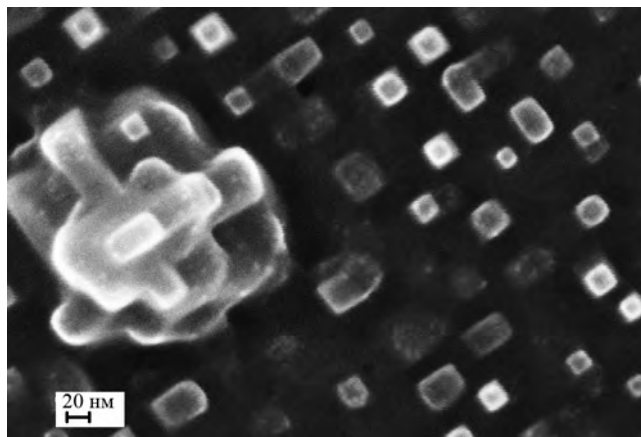
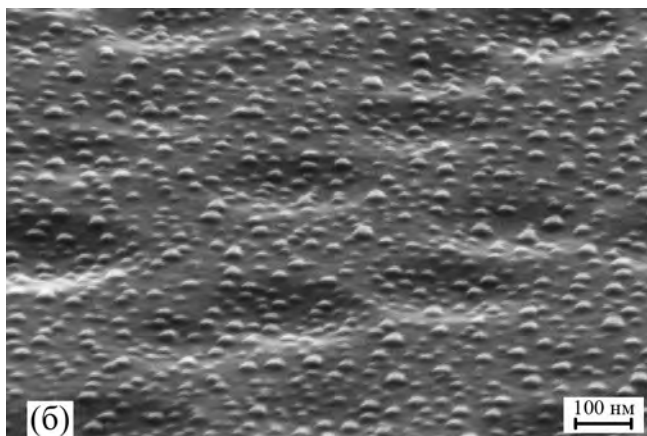
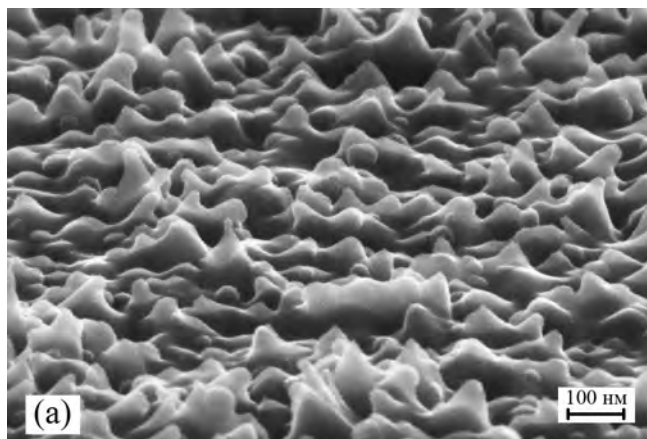


Рис. 3. Морфология поверхности кристаллов PbSe(100) после распыления ионами аргона с энергией 100 эВ в течение 60 с. Угол наклона образца при съемке 70°.





**Рис. 4.** Наноструктурирование поверхности кристаллов PbTe(100) после распыления ионами аргона с энергией 200 эВ в течение 60 с. Угол наклона образца при съемке 0°.



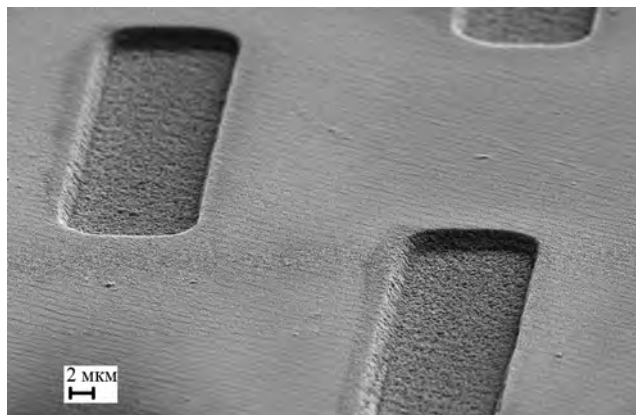
**Рис. 5.** РЭМ-изображение морфологии поверхности монокристаллических структур PbTe (а) и PbSe (б) с ориентацией (111) после обработки в аргоновой плазме ( $E_i = 200$  эВ,  $t = 60$  с).

PbTe(111) и PbSe(111) после обработки ионами с энергией 200 эВ в течение 60 с. Из сравнения изображений (рис. 5а, б) следует более активный

процесс наноструктурирования поверхности при плазменной обработке PbTe, что объясняется меньшими значениями поверхностной энергии для теллурида свинца [37, 38]. Сопоставление морфологии поверхности на рис. 4 и 5а показывает различный рельеф для PbTe(100) и PbTe(111), формирующийся в одинаковых условиях обработки. Анализ приведенных на рис. 3–5 изображений подтверждает возможность эффективного варьирования параметров нано- и микро рельефа поверхности монокристаллических структур PbX при ионно-плазменной обработке. Вопросы изменения морфологии поверхности бинарных халькогенидов свинца различных ориентаций будут детально рассмотрены в следующей публикации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что в процессе плазменной обработки поверхности кристаллических образцов PbX ( $X = S, Se, Te$ ) возможно формирование рельефа в виде ступеней и канавок заданной геометрии (рис. 6). При энергии ионов аргона 50–200 эВ определены коэффициенты распыления халькогенидов свинца PbS, PbSe и PbTe для кристаллографической ориентации (100) и коэффициенты распыления теллурида и селенида свинца для ориентации (111). Важно отметить, что эти значения получены в условиях параллельно протекающих процессов переосаждения продуктов реакции и эффективного наноструктурирования поверхности. Установлено, что для теллурида свинца с ориентацией (100) коэффициенты  $Y$  меньше по сравнению с сульфидом и селенидом свинца. В ходе исследований изучено влияние кристаллографической ориентации на величину коэффициентов рас-



**Рис. 6.** Формирование ямок травления размерами  $20 \times 10$  мкм на поверхности эпитаксиальных пленок теллурида свинца с ориентацией (111) методом ионно-плазменного распыления.

пыления, и для низких значений энергии ионов определено соотношение  $Y_{\text{Pb}\chi(111)} > Y_{\text{Pb}\chi(100)}$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (тема FFNN-2022-0017) и государственного задания ИФТТ РАН. Авторы признательны Хансу Цогу (H. Zogg, ETH, Zurich) за предоставленные пленки.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 383 с.
2. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^4B^6$ . М.: Наука, 1975. 195 с.
3. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. СПб: Технолит, 2008. 240 с.
4. Зимин С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: Изд-во ЯрГУ, 2011. 232 с.
5. Babaev A.A., Skurlov I.D., Timkina Y.A., Fedorov A.V. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. P. 1797. <https://doi.org/10.3390/nano13111797>
6. Zhao X., Ma H., Cai H., Wei Z., Bi Y., Tang X., Qin T. // *Materials*. 2023. V. 16. P. 5790. <https://doi.org/10.3390/ma16175790>
7. Ahmad W., He J., Liu Z., Xu K., Chen Z., Yang X., Li D., Xia Y., Zhang J., Chen C. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1900593. <https://doi.org/10.1002/adma.201900593>
8. Mao X., Yu J., Xu J., Zhou J., Luo C., Wang L., Niu H., Xu J., Zhou R. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 505. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05344A>
9. Singh J., Singh S., Srivastava V., Sadanand, Yadav R.K., Lohia P., Dwivedi D.K. // *Phys. Stat. Sol. A*. 2023. V. 220. P. 2300275. <https://doi.org/10.1002/pssa.202300275>
10. Shtern Yu., Sherchenkov A., Shtern M., Rogachev M., Pepelyaev D. // *Mater. Today: Commun.* 2023. V. 37. P. 107083. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107083>
11. Lavrentev M.G., Voronov M.V., Ivanov A.A., Panchenko V.P., Tabachkova N.Yu., Tapero M.K., Yarkov I.Yu. // *Modern Electron. Mater.* 2023. V. 9. P. 185. <https://doi.org/10.3897/j.moem.9.4.116423>
12. Su Ch.-H. // *Progress Cryst. Growth Charact. Mater.* 2019. V. 65. Iss. 2. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2019.04.001>
13. Tavakoli Dastjerdi H., Tavakoli R., Yadav P., Prochowicz D., Saliba M., Tavakoli M.M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 26047. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08466>
14. Yang G., Weng B. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2021. V. 124. P. 105596. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105596>
15. Zimin S., Gorlachev E., Amirov I. // *Encyclopedia of Plasma Technology* / Ed. Shohet J.L. New York: Taylor and Francis Group, CRC Press, 2017.
16. Thommen K. // *Z. Physik*. 1958. V. 151. P. 144. <https://doi.org/10.1007/BF01344211>
17. Comas J., Burleigh Cooper C. // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. P. 2820. <https://doi.org/10.1063/1.1782130>
18. Wilson I.H. // *Surf. Interface Analysis*. 1993. V. 20. P. 637. <https://doi.org/10.1002/sia.740200805>
19. Schwarzl T., Heiß V., Kocher-Oberlehner G., Springholz G. // *Semicond. Sci. Technol.* 1999. V. 14. P. L11. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/14/2/003>
20. Zimin S.P., Amirov I.I., Gorlachev E.S. // *Semicond. Sci. Technol.* 2011. V. 26. P. 055018. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/5/055018>
21. Толпин К.А., Бачурин В.И., Юрасова В.Е. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 11. С. 101.
22. Zayachuk D.M., Slynko V.E., Csik A. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. V. 88. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.07.037>
23. Zimin S.P., Kolesnikov N.N., Amirov I.I., Naumov V.V., Gorlachev E.S., Kim S., Kim N.-H. // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 111. <https://doi.org/10.3390/cryst12010111>
24. Rahim M., Khair A., Felder F., Fill M., Chapuis D., Zogg H. // *Phys. Procedia*. 2010. V. 3. Iss. 2. P. 1145. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.01.153>
25. Термические константы веществ. Т. 4. / Ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1971. 571 с.
26. Бацанов С.С. // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. № 8. С. 1307.
27. Springholz G., Bauer G. // *Phys. Stat. Sol. B*. 2007. V. 244. P. 2752. <https://doi.org/10.1002/pssb.200675616>
28. Боряняк Л.А., Величко А.А., Илюшин В.А., Остертак Д.И., Пейсахович Ю.Г., Филимонова Н.И. // Микроэлектроника. 2008. Т. 37. С. 169. (Borynyak L.A., Velichko A.A., Ilyushin V.A., Ostertak D.I., Peisakhovich Yu.G., Filimonova N.I. // *Russian Microelectronics*. 2008. T. 37. № 3. C. 146. 28. Borynyak L.A., Velichko A.A., Ilyushin V.A., Ostertak D.I., Peisakhovich Yu.G., Filimonova N.I. // *Russian Microelectronics*. 2008. T. 37. № 3. C. 146). <https://doi.org/10.1134/S1063739708030025>
29. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Zogg H., Abramof E., Rappl P.H.O. // *Semicond. Sci. Technol.* 2011. V. 26. Iss. 10. P. 105003. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/10/105003>

30. *Harper J.M.E.* // Plasma Etching: An Introduction / Ed. Manos D.M., Flamm D.L. San Diego: Academic Press, 1989. 476 p.
31. *Brault P., Thomann A.-L., Cavarroc M.* // Eur. Phys. J. D. 2023. V. 77. P. 19.  
<https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-023-00592-x>
32. *Sigmund P.* // Phys. Rev. 1969. V. 184. P. 383.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.383>
33. *Winterbon K.B.* Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions. Vol. 2. New York–London: Plenum Press, 1975. 341 p.
34. *Nanda K.K.* // Phys. Lett. A. 2020. V. 384. Iss. 26. P. 126645.  
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126645>
35. *Зимин С.П., Горлачев Е.С., Дубов Г.А., Амиров И.И., Наумов В.В.* // Тр. VIII междунар. науч. конф. “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах”. Томск, 2012. С. 148.
36. Sputtering by Particle Bombardment I. Physical Sputtering of Single-Element Solids / Ed. Behrisch. Berlin–Heidelberg–New York: Springer, 1981. 281 p.
37. *Deringer V.L., Dronskowski R.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 24455.  
<https://doi.org/10.1021/jp408699a>
38. *Deringer V.L., Dronskowski R.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 8813.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02173>
39. *Зимин С.П., Амиров И.И., Тиванов М.С., Колесников Н.Н., Королик О.В., Ляшенко Л.С., Жигулин Д.В., Мазалецкий Л.А., Васильев С.В., Савенко О.В.* // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. Вып. 4. С. 692.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2023.04.55310.21>

## Sputtering Yields for Single Crystal Samples of PbX ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) with Different Crystallographic Orientations

S. P. Zimin<sup>1,2,\*</sup>, I. I. Amirov<sup>1</sup>, L. A. Mazaletskiy<sup>1,2</sup>, N. N. Kolesnikov<sup>3</sup>, A. V. Timonina<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl, 150007 Russia*

<sup>2</sup>*Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

\*e-mail: [zimin@uniyar.ac.ru](mailto:zimin@uniyar.ac.ru)

A study was carried out on sputtering yields for PbX ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) single crystals with (100) orientation and PbTe and PbSe single-crystal films with (111) orientation under ion-plasma bombardment with argon ions. The PbX single crystals were grown by the vertical zone melting method and oriented along the [100] growth axis. Single-crystal films of lead chalcogenides 2–4  $\mu\text{m}$  thick with an orientation [111] relative to the normal to the substrate were formed by molecular beam epitaxy on silicon substrates. The surface treatment was carried out in a high-density argon plasma reactor of a high-frequency inductive discharge (13.56 MHz) of low pressure at an average ion energy of 50, 100, 150 and 200 eV. Based on the comparative analysis of sputtering rates, it was shown that for the (100) orientation, the sputtering yields for lead telluride were lower compared to lead sulfide and lead selenide. The sputtering yields for PbTe and PbSe for the (111) crystallographic orientation was found to be higher compared to (100) orientation.

**Keywords:** lead chalcogenides, ion plasma treatment, sputtering rate, sputtering yield, crystallographic orientation.

УДК 621.377.622

## МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ ОТКРЫТЫХ “СЭНДВИЧ”-СТРУКТУР МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ

© 2024 г. В. М. Мордвинцев<sup>а, \*</sup>, Е. С. Горлачев<sup>а</sup>, С. Е. Кудрявцев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИИ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150067 Россия

\*e-mail: Mordvintsev-Viktor@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 12.06.2024 г.

Принята к публикации 12.06.2024 г.

“Сэндвич”-структуры металл–диэлектрик–металл с открытой в газовую среду поверхностью торца пленки диэлектрика (изолирующей щелью) изготавливали по тонкопленочной технологии. Электроформовка, состоящая в подаче напряжения по определенному алгоритму, вызывает образование частиц проводящей фазы за счет деструкции органических молекул, адсорбированных на открытой поверхности диэлектрика, электронным ударом при прохождении тока. Накопление частиц приводит к возникновению связанного проводящего кластера — углеродистой проводящей среды — и формированию в изолирующей щели проводящей наноструктуры, обладающей свойствами мемристора. Практическое использование таких структур лимитируется низкой эффективностью электроформовки: относительно большими временами процесса (порядка нескольких секунд) и повышенной вероятностью возникновения электрического пробоя структуры. Приведены несколько способов повышения эффективности процесса электроформовки. Во-первых, использование правильной полярности напряжения в открытой “сэндвич”-структуре  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$ , когда W должен быть анодом, что резко уменьшает вероятность пробоя. Во-вторых, применение двухстадийной электроформовки: сначала зарождение каналов проводимости в “безмасляном” вакууме после отжига в нем, при этом напряжение может подаваться параллельно на большое число структур, а затем — в “масляном” вакууме, содержащем органические молекулы, при значительно меньших напряжениях и экспозициях. В-третьих, замена вольфрамового анода на молибденовый, что, при сохранении достоинств вольфрама, приводит к увеличению начальной проводимости открытой “сэндвич”-структуры ( $\text{TiN-SiO}_2\text{-Mo}$ ) на несколько порядков, а значит, к ускорению процесса электроформовки и уменьшению используемых напряжений.

**Ключевые слова:** МДМ-структуры, поверхность торца, изолирующая щель, электроформовка, импульс напряжения, вольт-амперная характеристика, проводящая среда, проводящая наноструктура, электрический пробой, мемристор.

**DOI:** 10.31857/S1028096024110068, **EDN:** RERRXZ

### ВВЕДЕНИЕ

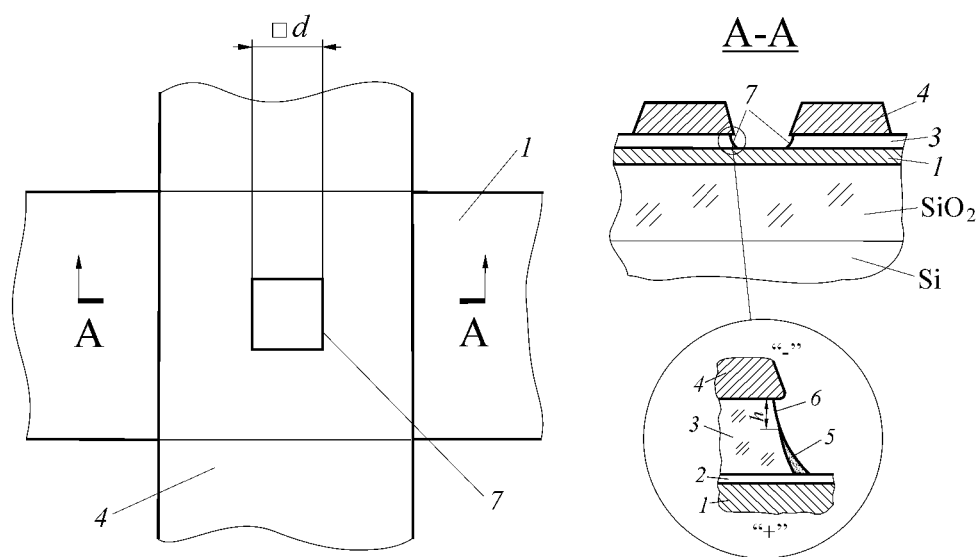
Одним из многообещающих типов приборов для создания энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти являются мемристоры [1–5]. В последнее время мемристоры рассматривают в качестве перспективной элементной базы для нейросетей нового поколения [6–8]. Под мемристорным эффектом понимают изменение сопротивления материала, поме-

щенного между электродами, под воздействием электрического напряжения. Возникающие состояния и с высокой, и с низкой проводимостью сохраняются неограниченно долго при отключенном питании. Мемристорный эффект наблюдается в самых разных материалах [9–15], в том числе он возможен в структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ), в которых роль диэлектрика выполняют оксиды кремния ( $\text{SiO}_x$ ) [16–19]. Их используют в виде тонких пленок с толщи-

нами порядка нескольких десятков нанометров. Дополнительное преимущество таких структур состоит в хорошем согласовании их конструкции со стандартной кремниевой технологией, применяемой в микроэлектронике. Если в качестве диэлектрика служит стехиометрический диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), то для функционирования такого мемристора необходимо наличие свободной поверхности торца пленки  $\text{SiO}_2$  [20, 21], расположенного между металлическими электродами и открытого в газовую среду — его можно назвать изолирующей щелью. Все процессы, приводящие к изменению сопротивления структуры, происходят на открытой поверхности  $\text{SiO}_2$  в изолирующей щели. Электроформовка таких открытых “сэндвич”-МДМ-структур, которая состоит в приложении напряжения амплитудой около 10 В в соответствии с определенным алгоритмом, приводит к их бистабильности. Существенной особенностью электроформованных структур является то, что, обладая всеми достоинствами мемристоров, они способны функционировать в униполярном режиме, т.е. все управляющие импульсы напряжения могут иметь одну полярность, отличаясь только амплитудой и длительностью. Ограничением для практического использования таких элементов является низкая эффективность (скорость и надежность) процесса их электроформовки. В настоящей работе обсуждаются методы повышения эффективности этого процесса.

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВКИ

Открытые “сэндвич”-МДМ-структуры (рис. 1) изготавливали по тонкопленочной технологии. В качестве тонкого (около 20 нм) слоя диэлектрика 3 служил диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), нижний электрод 1 обычно изготавливали из нитрида титана (TiN), а верхний 4 — из вольфрама (W) или молибдена (Mo). Открытые структуры формировали из обычных “сэндвич”-МДМ-структур путем локального травления двух верхних слоев: металла 4 и тонкого диэлектрика 3, что приводило к образованию свободной поверхности торца 7 диэлектрической пленки, открытого в газовую фазу, который выполняет функцию изолирующей щели между двумя электродами. Ширина изолирующей щели определяется толщиной диэлектрика. Толщины слоев верхнего и нижнего металлических электродов составляли 50–120 нм. Структуры размещали на толстом (около 0.6 мкм) слое диоксида кремния, получаемом термическим окислением кремниевой пластины, служившей подложкой. Все остальные слои осаждали методом магнетронного распыления (в вакууме либо в атмосфере азота или кислорода соответственно). На поверхности нижнего электрода присутствовал слой “естественного” оксида 2 толщиной 1–3 нм, образующийся при экспозиции структуры в кислородной плазме перед осаждением



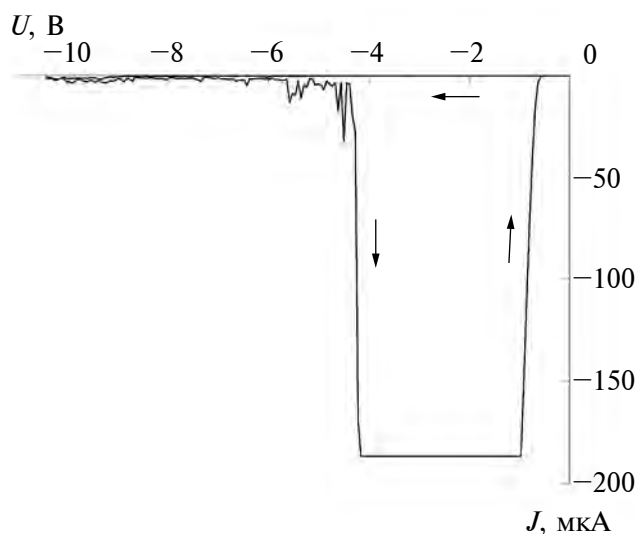
**Рис. 1.** Схематическое изображение открытой “сэндвич”-МДМ-структуры после электроформовки: 1 — нижний электрод из TiN (анод); 2 — слой “естественного” оксида на поверхности нижнего электрода ( $\text{TiO}_2$ ); 3 — слой  $\text{SiO}_2$  толщиной около 20 нм; 4 — верхний электрод из W или Mo (катод); 5 — проводящая наноструктура; 6 — изолирующая щель с переменной шириной  $h \approx 1$  нм; 7 — изолирующая щель.

тонкого  $\text{SiO}_2$ . Толщина слоя естественного оксида зависела от параметров плазмы и температуры подложки. Рисунок во всех слоях создавали с помощью контактной фотолитографии и последующего жидкостного травления. Изолирующая щель в плане представляла собой квадрат со стороной  $d = 8$  мкм, ее формировали с помощью прецизионного травления  $\text{SiO}_2$  с контролем *in situ* адмитанса системы электролит– $\text{SiO}_2$ –нижний электрод [22]. Это обеспечивало приемлемую воспроизводимость формы изолирующей щели в нанометровом масштабе. Проводящие дорожки (на рис. 1 не показаны) к электродам открытой “сэндвич”-структуры и контактные площадки к чипу выполняли в виде пленки алюминия толщиной около 0.6 мкм.

После изготовления структур кремниевую пластину скрайбировали и разделяли на чипы, которые приклеивали и разваривали в круглые металlostеклянные корпуса. На каждом чипе располагалось до 12 структур. Корпуса не герметизировали, что позволяло в дальнейшем размещать структуры в газовой среде вакуумной установки. Структуры хранили на воздухе под защитным слоем фоторезиста, который удаляли непосредственно перед электроформовкой, представлявшей собой последнюю технологическую операцию в процессе их изготовления.

Электроформовка включала помещение структур в высокий вакуум (с остаточным давлением менее  $10^{-2}$  Па, поскольку наличие кислорода в газовой среде при больших давлениях подавляет процесс электроформовки) и подачу на их электроды напряжения по определенному алгоритму. Использовали как “масляный” вакуум, создаваемый механическим и паромасляным насосами, так и “безмасляный”, получаемый с помощью турбомолекулярного насоса. На структуры подавали треугольный импульс напряжения (применяли прибор ИППП-1/2, управляемый персональным компьютером) с амплитудой 10–15 В и скоростью изменения напряжения около 2 В/с. Одновременно фиксировали вольт-амперную характеристику (ВАХ), что позволяло контролировать процесс электроформовки. Чтобы минимизировать вероятность пробоя структуры при резком нарастании тока, ток ограничивали на уровне 60–200 мкА с помощью внешней схемы. Типичная ВАХ процесса электроформовки показана на рис. 2. Резкий скачок тока происходит на обратном ходе напряжения, кривая становится N-образной, после чего структура остается в высокопроводящем состоянии (участок вблизи вертикальной оси).

На молекулярном уровне процесс электроформовки включает следующие стадии [20]:



**Рис. 2.** Типичная ВАХ ( $U$  — напряжение между электродами, “минус” на верхнем W электроде,  $J$  — ток через структуру) процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  в “масляном” вакууме. Параметры треугольного импульса напряжения: амплитуда 10.5 В, скорость изменения напряжения 2 В/с. Ограничение тока на уровне 190 мкА.

образование частиц проводящей фазы за счет деструкции исходно диэлектрического материала на поверхности изолирующей щели в результате электронного удара при прохождении тока; накопление частиц проводящей фазы, сопровождающееся постепенным и относительно небольшим увеличением проводимости структуры; образование из частиц связанного проводящего кластера (проводящей среды) в изолирующей щели, что проявляется в резком и значительном, на несколько порядков, увеличении проводимости структуры; формирование проводящей наноструктуры 5 (рис. 1), отделенной от катода изолирующим зазором с переменной шириной  $h \sim 1$  нм, при этом наноструктура прилегает непосредственно к аноду. Понятно, что при таком механизме электроформовки важна начальная проводимость структуры, т.е. появление потока электронов вдоль поверхности изолирующей щели, который и приводит к деструкции исходно диэлектрического материала и образованию частиц проводящей фазы. Поэтому в изолирующей щели должно быть электрическое поле с высокими значениями напряженности. В [23] показано, что фактически таким материалом становятся органические молекулы, адсорбированные на открытой поверхности  $\text{SiO}_2$ . Поэтому в качестве частиц проводящей фазы выступают продукты деструкции органических молекул, обогащенные углеродом,

а в качестве проводящей среды — углеродистая проводящая среда. Органические молекулы могут попадать на поверхность изолирующей щели либо в ходе изготовления структуры (например, при контакте с фоторезистом), либо из газовой фазы “масляного” вакуума, содержащего органические молекулы вакуумных масел, при электроформовке. Величина  $h$  зависит от приложенного напряжения и сохраняется (“замораживается”) при резком снятии напряжения из-за инерционности процесса накопления частиц проводящей фазы. Она определяет проводимость всей структуры, которая может меняться на несколько порядков. Все это позволяет ей выполнять функции мемристора. После электроформовки структура может функционировать в газовой среде, не содержащей органических молекул.

Успешность выполнения электроформовки определяется двумя критериями. Во-первых, появлением N-образной ВАХ (рис. 2). Во-вторых, возникшее высокопроводящее состояние должно “отключаться” коротким, обычно около 100 нс (но можно и  $\sim 10$  нс), импульсом напряжения (он формировался генератором WW2572A) с амплитудой 6–10 В без ограничения тока. Структура должна переходить в низкопроводящее состояние. Когда это не удается, т.е. структура оказывается пробитой, дальнейшее ее использование невозможно. Если оба условия выполняются, то повторное “включение” структуры, т.е. переход в высокопроводящее состояние, осуществляет импульс напряжения с амплитудой, превышающей пороговое напряжение ( $U_{th} \approx 3$  В) образования частиц проводящей фазы после электроформовки [20], и длительностью более 10 мкс [21]. Такие переключения могут быть многократными, а указанные параметры импульсов “отключения” и “включения” определяют режимы функционирования мемристоров на основе электроформованных открытых “сэндвич”-МДМ-структур.

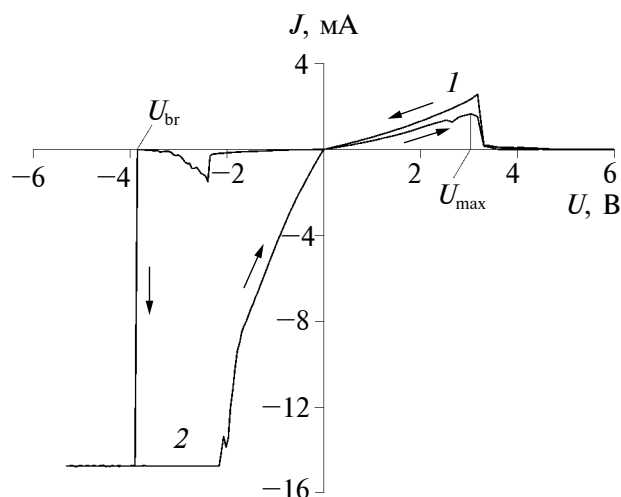
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Критичным условием для практического использования памяти на основе электроформованных открытых “сэндвич”-МДМ-структур является эффективность процесса электроформовки, которая определяется следующими факторами. Во-первых, напряжение, необходимое для электроформовки, достаточно высокое (около 10 В), что приводит к конечной вероятности электрического пробоя структуры во время резкого скачка тока при увеличении ее проводимости. Поэтому надо, с одной стороны, по возможности уменьшать максимальное напряжение, используемое при электроформовке, а с другой стороны, найти

такие условия и алгоритмы ее выполнения, при которых вероятность электрического пробоя была бы минимальна. Использование очевидного средства — внешнего, ограничивающего ток последовательного сопротивления — дает свой эффект, но, как показала практика, это не гарантирует отсутствие электрического пробоя, поскольку паразитных локальных емкостей, включенных параллельно проводящей наноструктуре, достаточно для поддержания высоких значений тока и ее пробоя. Во-вторых, даже при использовании больших напряжений для успешной электроформовки требуется время порядка нескольких секунд (рис. 2), необходимое в основном для первичного образования и накопления частиц проводящей фазы. Несмотря на то, что это надо сделать только один раз — при изготовлении мемристора, для большой размерности матрицы памяти время этой операции может быть критичным. Возможное решение этой проблемы — распараллеливание электроформовки, т.е. ее выполняет один импульс напряжения сразу для нескольких параллельно включенных структур. Однако при этом возрастает вероятность электрического пробоя, поскольку электроформовка будет проходить не синхронно для всех подключенных структур, и те из них, которые уже перешли в высокопроводящее состояние, тоже окажутся под высоким напряжением. Тем не менее, как будет показано ниже, существуют методы, которые позволяют заметно увеличить эффективность выполнения электроформовки.

Среди них прежде всего надо отметить правильный выбор полярности прикладываемого напряжения, а также материала анода, которые, как оказалось, могут существенно влиять на характер процесса электроформовки и дальнейшее поведение структур. Наибольший объем экспериментальных данных был получен для открытых “сэндвич”-структур  $TiN-SiO_2-W$ . Было обнаружено, что вероятность электрического пробоя при “плюсе” на верхнем W электроде на порядок меньше, чем для обратной полярности. Кроме того, после электроформовки структуры демонстрируют принципиально различные квазистатические (скорость изменения напряжения  $\sim 1$  В/с) ВАХ при разной полярности напряжения (рис. 3). В случае “плюса” на W получаются относительно гладкие N-образные кривые с большими значениями тока, который не требует искусственного внешнего ограничения — электрический пробой и так не происходит. Значение  $U_{max} \approx U_{th} \approx 3$  В. Такие ВАХ могут быть прорисованы многократно. В случае “минуса” на W при напряжениях  $U_{br}$ , тоже близких к пороговому напряжению  $U_{th}$





**Рис. 3.** Типичные квазистатические ВАХ открытых “сэндвич”-структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W в “масляном” вакууме после электроформовки. Скорость изменения напряжения 2 В/с. Полярность напряжения  $U$ : 1 — “плюс” на W; 2 — “минус” на W.

образования частиц проводящей фазы, имеет место резкий скачок тока, который приводит к гарантированному пробоя в отсутствие искусственного ограничения тока при значениях меньше 0.1–0.3 мА. Аналогичное поведение структур и при электроформовке, и при снятии ВАХ после ее выполнения говорит о том, что в обоих случаях работает один и тот же фактор.

В [24] было показано, что такое поведение структур определяется именно материалом анода вне зависимости от его положения (нижний или верхний электрод в структуре (рис. 1)) и может быть объяснено электрическими характеристиками тонких слоев оксидов, присутствующих на поверхности TiN и W электродов. TiO<sub>2</sub> — это хороший диэлектрик, а WO<sub>3</sub> имеет относительно высокую удельную проводимость. Поэтому в случае с W анодом последовательно к проводящей наноструктуре 5 (рис. 1) подключено локальное активное сопротивление. Оно действительно может эффективно ограничивать ток даже при наличии значительных паразитных емкостей, включенных параллельно структуре. В случае с анодом из TiN фактически к проводящей наноструктуре последовательно подключается конденсатор. Проводимость диэлектрика (TiO<sub>2</sub>) определяется механизмом лавинного пробоя, который может быть причиной резкого уменьшения сопротивления диэлектрического слоя. Поэтому он не может достаточно эффективно ограничивать ток через структуру. Предложенный механизм должен одинаково работать как при электроформовке, так и после нее при снятии квазистатических ВАХ,

что и наблюдается экспериментально. Таким образом, использование именно W анода в открытой “сэндвич”-структуре позволяет значительно повысить эффективность ее электроформовки за счет резкого уменьшения вероятности электрического пробоя.

Еще одним универсальным методом повышения эффективности процесса электроформовки является применение двухстадийного способа. Его идея состоит в следующем. Как показали эксперименты [23], электроформовка в чистом от органики “безмасляном” вакууме происходит иначе, чем в “масляном”. Без предварительного отжига структур в чистом вакууме ВАХ процесса электроформовки аналогична рис. 2, обычно и последующее функционирование сформированного мемристора. Однако, если образец предварительно отжечь в чистом вакууме (обычно обработка при 200°C в течение 1 ч), то электроформовка перестает развиваться. Наблюдается некоторое увеличение проводимости структуры (рис. 4) (т.е. образуются частицы проводящей фазы и формируются соответствующие локальные проводящие пути в изолирующей щели), но резкого, на несколько порядков, ее скачка (ему соответствует образование проводящего кластера из частиц проводящей фазы) не происходит. Более того, возникшая на первом проходе (кривая 1) повышенная проводимость даже уменьшается на последующих проходах (кривая 2). Токи остаются малыми даже при напряжениях, значительно превышающих требуемые для нормальной электроформовки. Аналогичный отжиг в “масляном” вакууме никак не сказывается на обычном характере (рис. 2) процесса.

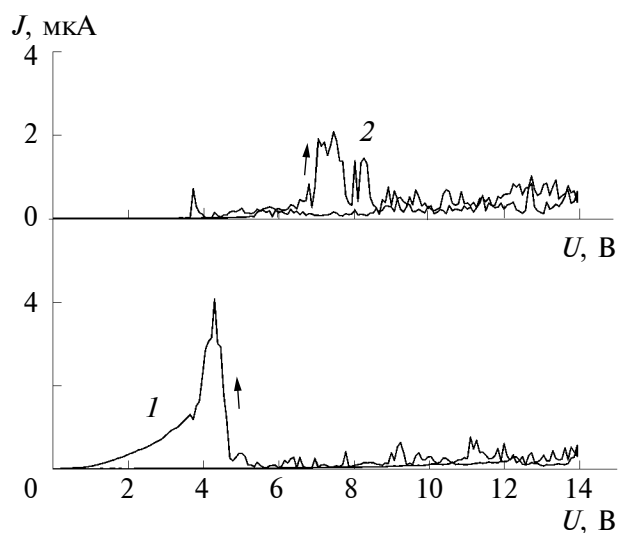
Эти результаты могут быть объяснены следующим образом. При электроформовке в чистом вакууме без предварительного отжига частицы проводящей фазы образуются из органических молекул, адсорбированных на поверхности изолирующей щели в ходе изготовления открытых “сэндвич”-структур (нанесение фоторезиста, обработка в органических растворителях). Отжиг в “безмасляном” вакууме приводит к удалению большей части органики адсорбированного слоя, а поскольку вакуум чистый, в дальнейшем органические молекулы из газовой фазы не поступают на поверхность образца. Соответственно, отсутствует источник накопления частиц проводящей фазы и образования из них проводящего кластера. В “масляном” вакууме такой источник в виде органических молекул вакуумных масел, поступающих из газовой среды, присутствует постоянно, поэтому отжиг образца не меняет существенно состояние поверхности изолирующей щели, и электроформовка развивается обычным образом.

Все это дает возможность использовать двухстадийный способ электроформовки. В соответствии с ним [25] на первой стадии образцы помещают в чистый вакуум, проводят отжиг, удаляющий адсорбированный слой органики, и на электроды открытых “сэндвич”-структур подают напряжение. Это может быть треугольный импульс (рис. 4) либо постоянное напряжение, равное амплитуде такого импульса. Она может быть значительно больше обычно используемых 10 В, поскольку большие токи в каждой структуре не возникают, что защищает их от развития пробоя (электрический пробой в объеме диэлектрика “сэндвич”-структур при таких толщинах пленки  $\text{SiO}_2$  происходит при напряжениях около 20 В). Это позволяет, во-первых, уменьшить время экспозиции структуры под напряжением, поскольку первичное образование частиц проводящей фазы, а значит, и локальных зародышей с повышенной проводимостью, при больших напряжениях будет происходить быстрее. Во-вторых, напряжение можно подавать параллельно сразу на большое число структур, поскольку каждой из них гарантировано отсутствие пробоя.

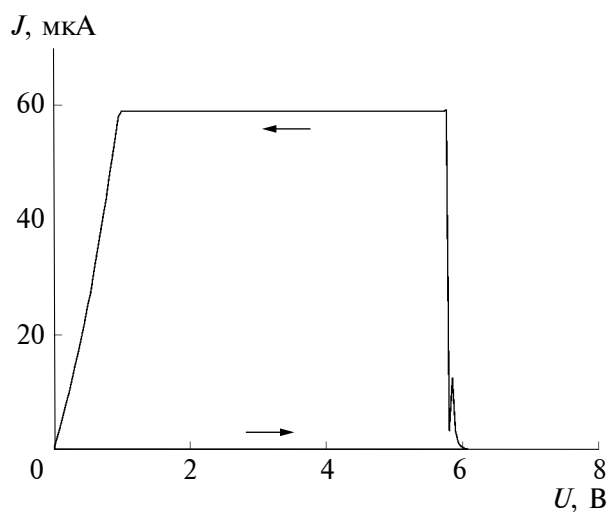
На второй стадии образец помещают в вакуум, содержащий органические молекулы в газовой фазе, например, “масляный” вакуум, что обеспечивает поступление органики (материала для образования углеродистой проводящей среды) на поверхность изолирующей щели. Затем на каждую структуру подают импульс напряжения

с амплитудой, несколько превышающей пороговое напряжение  $U_{th}$  образования частиц проводящей фазы. Появляющийся при этом ток через сформированные на первой стадии локальные зародыши повышенной проводимости вызывает быстрое накопление частиц проводящей фазы, образование проводящего кластера и формирование проводящей наноструктуры. Такой импульс нужно подавать отдельно на каждую структуру, т.е. параллельное их соединение использовать нельзя, чтобы исключить возможные пробои структур, прошедших электроформовку первыми. Импульс может быть и прямоугольным, однако использование треугольного импульса позволяет одновременно снимать ВАХ и контролировать процесс электроформовки (рис. 5). Существенно, что, во-первых, амплитуда импульса может быть значительно меньше обычных 10 В (практически хватало значений 5–7 В), что дополнительно уменьшает вероятность электрического пробоя. Во-вторых, длительность импульса может быть значительно меньше, чем на первой стадии, поскольку токи здесь на несколько порядков больше, а значит, накопление частиц проводящей фазы будет происходить заметно быстрее. Это, по крайней мере, частично компенсирует невозможность параллельного соединения структур на второй стадии.

Таким образом, использование двухстадийного способа позволяет повысить эффективность электроформовки как за счет использования



**Рис. 4.** Характерные квазистатические ВАХ открытых “сэндвич”-структур  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  в “безмасляном” вакууме после их отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 60 мин в “безмасляном” вакууме, первая стадия электроформовки). Скорость изменения напряжения 2 В/с. Проходы напряжения до 14 В: 1 — первый; 2 — третий.



**Рис. 5.** Типичная ВАХ процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры  $\text{TiN-SiO}_2\text{-W}$  в “масляном” вакууме после ее отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 60 мин в “безмасляном” вакууме) и одного прохода напряжения до 14 В (аналогично кривой 1 на рис. 4) в “безмасляном” вакууме (вторая стадия электроформовки). Скорость изменения напряжения 2 В/с.

повышенного напряжения и параллельного соединения структур на первой стадии, так и за счет пониженного напряжения и уменьшения длительности их экспозиции на второй стадии.

Дальнейшие эксперименты показали, что W хотя и обеспечивает очевидные достоинства, не является оптимальным материалом для анода открытой “сэндвич”-структуры при ее электроформовке. Замена W на его физико-химический аналог — молибден — дала дополнительный положительный эффект [26]. Как и в случае изготовления анода из W, структуры с анодом из Mo после электроформовки демонстрировали плавные N-образные ВАХ типа кривых 1 на рис. 3, т.е. основное достоинство W сохранялось. Основным отличием структур TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo от обычных структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W была их более высокая начальная проводимость, что проявлялось и в особенностях последующей электроформовки. Начальная проводимость характеризовалась ВАХ в диапазоне напряжений 0–3 В, когда эффекты образования частиц проводящей фазы еще невозможны в любой газовой среде (для этого напряжение не должно превышать пороговое значение  $U_{th} \approx 3$  В), либо и при больших напряжениях, если токи через структуру не превышали 10 нА (когда начинают образовываться частицы проводящей фазы, токи возрастают до значений порядка 1 мкА). Как видно из рис. 6, после изготовления и до электроформовки токи в структурах TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo на три–четыре порядка превышают токи в структурах TiN–SiO<sub>2</sub>–W. В [26] показано, что в конечном итоге это отличие может быть связано с более высокой химической активностью Mo. При формировании изолирующей щели путем травления слоя SiO<sub>2</sub> на основе плавиковой кислоты ионы Mo легче, чем W, переходят в раствор и переносятся затем на открывающуюся поверхность торца SiO<sub>2</sub>, формируя на ней дополнительные центры для прыжковой проводимости по изолирующей щели.

Из самых общих соображений ясно, что избыточная прыжковая проводимость по поверхности изолирующей щели должна дополнительно стимулировать и процесс электроформовки, поскольку вначале он лимитируется именно слишком малыми токами вдоль открытого торца SiO<sub>2</sub>. Это позволяло надеяться на облегчение электроформовки, в частности, на увеличение ее скорости и уменьшение напряжения для ее выполнения, что означало бы дополнительное повышение ее эффективности. Эксперименты полностью подтвердили правильность такого предположения (рис. 7). Обычные для структур

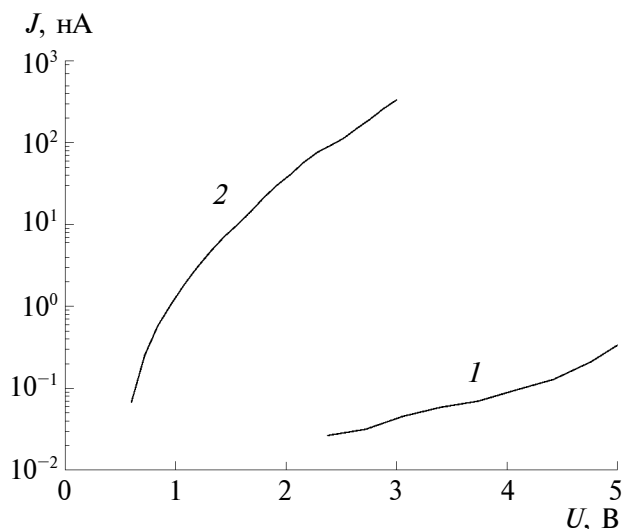


Рис. 6. Характерные начальные токи (до образования частиц проводящей фазы) в открытых “сэндвич”-структурах: 1 — TiN–SiO<sub>2</sub>–W; 2 — TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo. Скорость изменения напряжения 2 В/с.

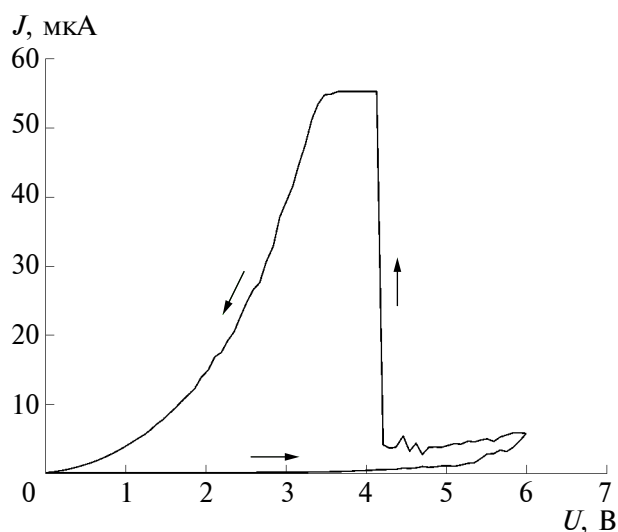


Рис. 7. Типичная ВАХ процесса электроформовки открытой “сэндвич”-структуры TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo в “безмасляном” вакууме (без предварительного отжига и прохода напряжения). Скорость изменения напряжения 2 В/с.

TiN–SiO<sub>2</sub>–W амплитуды треугольного импульса напряжения 10–12 В, необходимые для выполнения электроформовки, удалось уменьшить до 6–7 В. Дальнейшее уменьшение оказалось невозможным, очевидно, из-за наличия порогового напряжения  $U_{th}$  и для исходной деструкции органических молекул электронным ударом при электроформовке, которое в случае структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W составляло 8.5 В [27].

Таким образом, изготовление анода открытой “сэндвич”-структуры из Мо позволяет дополнительно повысить эффективность процесса электроформовки за счет его ускорения и уменьшения напряжения почти в два раза. В то же время необходимо отметить, что если для структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W ранее были получены удовлетворительные результаты по стабильности характеристик, ресурсу переключений, скорости переключений [20, 21] и они не зависели от особенностей метода электроформовки, то в случае структур TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo в связи с использованием нового материала электрода необходимы дополнительные исследования этих параметров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования процесса электроформовки открытых “сэндвич”-МДМ-структур TiN–SiO<sub>2</sub>–W и TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo при изготовлении мемристоров на их основе показали, что существует несколько методов, позволяющих заметно повысить ее эффективность. Среди них: выбор правильной полярности напряжения, подаваемого на электроды структуры, когда анодом должен быть вольфрам; изготовление анода из молибдена (вместо первоначально используемого вольфрама), что позволяет увеличить начальные токи на несколько порядков; применение двухстадийного способа с выполнением отдельных стадий в различных газовых средах и с различными алгоритмами подачи напряжений. Повышение эффективности процесса электроформовки связано с уменьшением вероятности электрических пробоев структур, возможностью распараллеливания при подаче напряжения на структуры в определенных условиях, уменьшением времени их экспозиции под напряжением.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность за участие в изготовлении экспериментальных образцов открытых “сэндвич”-МДМ-структур В.В. Наумову, Л.В. Левиной, Д.Н. Сергушову, А.А. Хребтюгову, А.И. Якубинской, А.А. Курзину. Работа выполнена в рамках государственного задания Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН (тема № FFNN-2022-0018 “Фундаментальные и поисковые исследования в области создания приборных структур и активных сред для хранения информации на основе элементов спинтроники и мемристорного эффекта”).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chua L. // Appl. Phys. A. 2011. V. 102. P. 765. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6264-9>
2. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. // Nat. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 13. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.240>
3. Abunahla H., Mohammad B. Memristor Technology: Synthesis and Modeling for Sensing and Security Applications. Cham: Springer, 2018. 106 p.
4. Sun W., Gao B., Chi M., Xia Q., Yang J.J., Qian H., Wu H. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 3453. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11411-6>
5. Фадеев А.В., Руденко К.В. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 5. С. 347. <https://doi.org/10.31857/S0544126921050021>
6. Sung C., Hwang H., Yoo I.K. // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 151903. <https://doi.org/10.1063/1.5037835>
7. Ielmini D., Wang Z., Liu Y. // APL Mater. 2021. V. 9. P. 050702. <https://doi.org/10.1063/5.0047641>
8. Huang Y., Kiani F., Ye F., Xia Q. // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. P. 110501. <https://doi.org/10.1063/5.0133044>
9. Kumar D., Aluguri R., Chand U., Tseng T.Y. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. S547. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.289>
10. Prasad O.K., Chandrasekaran S., Chung C.-H., Chang K.-M., Simanjuntak F.M. // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 121. P. 233505. <https://doi.org/10.1063/5.0123583>
11. Koroleva A.A., Kuzmichev D.S., Kozodaev M.G., Zabrosae I.V., Korostylev E.V., Markeev A.M. // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. P. 022905. <https://doi.org/10.1063/5.0138218>
12. Ielmini D. // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 063002. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/6/063002>
13. Исаев А.Г., Пермякова О.О., Рогожин А.Е. // Микроэлектроника. 2023. Т. 52. № 2. С. 127. <https://doi.org/10.31857/S0544126923700242>
14. Liu P., Luo H., Yin X., Wang X., He X., Zhu J., Xue H., Mao W., Pu Y. // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 121. P. 233501. <https://doi.org/10.1063/5.0127880>
15. Wen X., Tang W., Lin Z., Peng X., Tang Z., Hou L. // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. P. 173301. <https://doi.org/10.1063/5.0147149>
16. Mehonic A., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J. // Adv. Mater. 2018. P. 1801187. <https://doi.org/10.1002/adma.201801187>
17. Wang Y., Chen Y.-T., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., Fowler B., Lee J.C. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 083502. <https://doi.org/10.1063/1.3687724>
18. Захаров П.С., Итальянцев А. Г. // Труды МФТИ. 2015. Т. 7. № 2. С. 113.

19. Тихов С.В., Горшков О.Н., Антонов И.Н., Касаткин А.П., Королев Д.С., Белов А.И., Михайлов А.Н., Тетельбаум Д.И. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 107. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43081>
20. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 174.
21. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 183.
22. Мордвинцев В.М., Шумилова Т.К. // Микроэлектроника. 1999. Т. 28. № 2. С. 122.
23. Мордвинцев В.М., Горлачев Е.С., Кудрявцев С.Е. // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 4. С. 304. <https://doi.org/10.31857/S0544126922040093>
24. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Наумов В.В., Горлачев Е.С. // Микроэлектроника. 2023. Т. 52. № 5. С. 431. <https://doi.org/10.31857/S0544126923700515>
25. Патент № 2769536 (РФ). Способ электроформовки при изготовлении элемента памяти / ФТИАН РАН. Мордвинцев В.М., Горлачев Е.С., Кудрявцев С.Е. // Официальный бюлл. “Изобретения. Полезные модели” Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент). 2022. № 10.
26. Горлачев Е.С., Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е. // Микроэлектроника. 2024. Т. 53. № 1. С. 74.
27. Мордвинцев В.М., Кудрявцев С.Е., Левин В.Л. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 11. С. 1681. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.11.46630.2551>

## Methods for Increasing the Efficiency of the Electroforming Process of Open Metal–Insulator–Metal Sandwich Structures

V. M. Mordvintsev<sup>1,\*</sup>, E. S. Gorlachev<sup>1</sup>, S. E. Kudryavtsev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150067 Russia

\*e-mail: Mordvintsev-Viktor@yandex.ru

The metal–insulator–metal sandwich structures with the end surface of the insulator film (insulating slit) open to the gas environment were manufactured using thin-film technology. Electroforming, which consists of applying voltage according to a specific algorithm, causes the formation of conductive phase particles due to the destruction of organic molecules adsorbed on the open surface of the insulator by electron impact during the electric current flow. The accumulation of particles leads to the growth of a linked conductive cluster (a conductive carbon medium) and the formation of a conductive nanostructure with the memristor properties in the insulating slit. The practical use of such structures is limited by the low efficiency of electroforming: relatively long process times (on the order of several seconds) and an increased probability of electrical breakdown of the structure. Several ways to improve the efficiency of the electroforming process are presented. Firstly, the use of the correct voltage polarity for the open TiN–SiO<sub>2</sub>–W sandwich structure, when W should be the anode, which sharply reduces the probability of breakdown. Secondly, the use of two-stage electroforming: first, the formation of conductive channels in an “oil-free” vacuum after annealing in it, when the voltage can be applied in parallel to a large number of structures, and then in an “oil” vacuum containing organic molecules, at significantly lower voltages and exposures. Thirdly, replacing the tungsten anode with a molybdenum one, which, while maintaining the advantages of tungsten, leads to an increase in the initial conductivity of the open sandwich structure (TiN–SiO<sub>2</sub>–Mo) by several orders of magnitude, and therefore to an acceleration of the electroforming process and a decrease in the applied voltages.

**Keywords:** MIM structures, end surface, insulating slit, electroforming, voltage pulse, current–voltage characteristic, conductive medium, conductive nanostructure, electrical breakdown, memristor.

УДК 537.226

## АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ФОРМ КОМПОЗИТА СОПОЛИМЕРА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С НАНОГРАФИТОМ

© 2024 г. В. И. Бачурин<sup>а, \*</sup>, Н. Г. Савинский<sup>а</sup>, А. П. Храмов<sup>б, \*\*</sup>, М. А. Смирнова<sup>а</sup>,  
Р. В. Селюков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150007 Россия

<sup>б</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

\*e-mail: vibachurin@mail.ru

\*\*e-mail: artem.khramov.99.99@mail.ru

Поступила в редакцию: 11.04.2024 г.

После доработки: 17.06.2024 г.

Принята к публикации: 17.06.2024 г.

Изучено влияние условий кристаллизации сополимера винилиденфторида (ВДФ) с тетрафторэтиленом (ТФЭ) (Ф-42) из апротонных растворителей диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФ) в изотермических условиях при температуре 60, 90, 150°C на фазовый состав пленок. Исследовано содержание кристаллических фаз в пленках Ф-42 методами ИК-фурье-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгенофазового анализа. Изучено влияние наполнения пленок сополимера нанографитом на фазы кристалличности. Наполнение нанографитом изменяет кристаллическую структуру пленок полимерного пьезоэлектрика и их пьезоэлектрические свойства, формируя электроактивные β- и γ-фазы с высоким содержанием при кристаллизации из 5 мас. % растворов апротонных растворителей. Установлены некоторые особенности анализа содержания кристаллических аллотропных фаз указанными методами. Общее содержание кристаллических электроактивных фаз сополимера ВДФ/ТФЭ при изотермической кристаллизации из ДМСО и ДМФ составило 96–98%, тогда как содержание β-фазы 75–80%.

**Ключевые слова:** сополимер Ф-42 винилиденфторида и тетрафторэтилена, нанографит, апротонные растворители, ИК-фурье-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгенофазовый анализ, электроактивные полукристаллические полимеры.

DOI: 10.31857/S1028096024110075, EDN: REPWFG

### ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является одним из наиболее интересных полукристаллических полимеров из-за его высокой биосовместимости, пленкообразующей способности, низкой стоимости, отличной химической стабильности и хороших электроактивных характеристик, включая пьезо-, пироэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Он часто используется в датчиках исполнительных механизмов, устройствах для сбора энергии [1, 2]. Примечательно, что новые полимерные композиты на основе

ПВДФ могут эффективно получать энергию от органических систем и деятельности человека, таких как движение тела и даже дыхание. Кроме того, отличная биосовместимость полимеров на основе ПВДФ делает их востребованными для применения в гибких мембранах, датчиках энергии, электронных оболочках для сбора энергии (e-skins) и даже в имплантируемых устройствах и искусственных протезах [3]. Однако у них все еще есть некоторые недостатки, такие как низкая ионная проводимость, низкая кристалличность и практически отсутствие функциональных реакционноспособных групп. Особенно низкая

кристалличность может ограничивать их пьезоэлектрические свойства, подвижность заряда и диэлектрическую проницаемость.

Взаимопревращение электрической и механической энергии имеет решающее значение для сегнетоэлектриков, что позволяет использовать их в преобразователях, исполнительных механизмах и датчиках [4]. Сегнетоэлектрические полимеры демонстрируют очень большую деформацию, вызванную электрическим полем (более 4.0%), что заметно превышает напряжение срабатывания (не более 1.7%) пьезоэлектрической керамики и кристаллов. Однако их нормализованные плотности упругой энергии остаются на порядки меньше, чем у пьезоэлектрической керамики и кристаллов, что серьезно ограничивает их практическое применение в мягких приводах. Наконец, тенденцию развития гибких электромеханических устройств на основе ПВДФ рассматривают, например, для использования пьезоэлектрических свойств биокристаллов, улучшения биосовместимости и для разработки бионических устройств [5, 6]. К настоящему времени обнаружено, что ПВДФ существует в виде трех основных полукристаллических полиморфов:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Среди них  $\alpha$ -фаза (конформация транс-гош TGTG) не является электроактивной,  $\beta$ -фаза (конформация TTTT) обладает наиболее сильным пьезоэлектричеством, а электроактивная  $\gamma$ -фаза имеет конформацию  $T_3GT_3G'$ . Поперечный пьезоэлектрический коэффициент ПВДФ с низким содержанием  $\beta$ -фазы составляет приблизительно 20–30 пКл/Н [5]. А, например, сополимер ПВДФ–трифторэтилен обладает продольным пьезоэлектрическим коэффициентом 63.5 пКл/Н, превосходящим показатели современных пьезоэлектрических полимеров [6]. Следовательно, увеличение содержания  $\beta$ -фазы ПВДФ принципиально важно для повышения механических характеристик преобразования электрической энергии. Одним из способов улучшить пьезоэлектрические свойства ПВДФ и изменить кристаллическую структуру является введение в полимер наноматериалов [6]. В качестве наполнителей используют углеродные наноструктуры, титанат цирконата, титанат бария и оксид цинка, обладающие высокой пьезоэлектрической проницаемостью [7]. В [8] наполненный двуокисью титана композит ПВДФ демонстрирует деформацию более 8% и выходную плотность механической энергии 11.3 Дж/см<sup>3</sup> в электрическом поле напряженностью 40 МВ/м в композите, что превосходит показатели эталонных монокристаллических сегнетоэлектриков-релаксаторов (в которых фазовый переход сильно размыт по температуре). Такой подход позволяет преодо-

леть компромисс между механическим модулем и электрическими деформациями в обычных пьезоэлектрических полимерных композитах и открывает возможности для создания высокоэффективных сегнетоэлектрических приводов. Тем не менее сегнетоэлектрический фазовый переход в ПВДФ происходит в высоких электрических полях (более 500 МВ/м), что представляет большое неудобство для практического применения [8, 9]. В настоящей работе исследована эволюция кристаллических фаз сополимера ПВДФ–ТФЭ (тетрафторэтилен — фторопласт-42 марки В), в том числе наполненных нанографитом, при различных условиях кристаллизации из растворов апротонных растворителей: диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер Ф-42 (ПВДФ–ТФЭ) — это кристаллический полимер с температурой плавления кристаллитов 155–160°C, имеющий химическую формулу  $[(\text{CF}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_m]_k$  и содержащий 71 мол. % винилидендифторида (ВДФ) ( $n$ ) и 29 мол. % ТФЭ ( $m$ ). Особенностью Ф-42 является склонность к сшиванию с частичной или полной потерей растворимости при радиационном облучении или при температуре, превышающей температуру плавления кристаллитов. Электрохимически эксфолиированный нанографит был получен в двухэлектродной ячейке при потенциале 10 В в 0.6 М водном растворе сульфата пероксида аммония с использованием графитовой фольги Graftex. Размер кристаллита эксфолиированного нанографита: толщина  $L_c = 14.86$  нм; число слоев  $N_c = 44$ ; размер в базальном плане  $L_a = 17.08$  нм,  $N_a = 69$ . Более подробную информацию можно найти в [10]. Суспензию порошка эксфолиированного нанографита готовили диспергированием в апротонных растворителях ДМСО или ДМФ с использованием установки FSH-2A при 2000 об./мин в течение 1 ч, затем подвергали воздействию ультразвуком в установке PS-30A при мощности 180 Вт в течение 8 ч.

Растворы полимера 5 мас. % Ф-42 в ДМСО и ДМФА были получены растворением соответствующей навески на магнитной мешалке при температуре 70°C. Для подготовки образцов полимеров, наполненных нанографитом, раствор полимера смешивали в необходимых объемах с суспензией нанографита на магнитной мешалке так, чтобы образцы содержали 5 мас. % полимера при соотношении Ф-42/нанографит 95/5 мас. %. Далее растворы Ф-42 подвергались кристаллизации из ДМСО и ДМФ в изотермических условиях при 60°C в течение 72 ч, 90°C в течение 24 ч и 150°C в течение 24 ч. Были приготовлены 12 образцов в виде свободных пленок (табл. 1).



Таблица 1. Состав кристаллических фаз Ф-42, полученный по данным ИК-фурье-спектроскопии (ИК), спектроскопии КРС (КР), РФА (РД) при кристаллизации Ф-42 из растворов ДМФ и ДМСО

№	Растворитель	Температура	Кристаллин- ность	Электроактивная фаза, % $F_{\text{EA}}$			$\beta$ -фаза, % $F(\beta)$			$\gamma$ -фаза, % $F(\gamma)$			$\alpha$ -фаза, % $F(\alpha)$		
				ИК*	РД	КР	ИК	РД	КР	ИК	РД	КР	ИК	РД	КР
1	ДМСО	60	99.98	98.47 ± 0.36	96.1		75.02 ± 4.22	75		23.44 ± 1.22	21.1		1.53 ± 0.06	3.8	
2	ДМСО	60*	85.9	94.72 ± 0.34	92.3	71	75.77 ± 4.26	58.7	32.0	18.94 ± 1.06	33.6	39.0	5.28 ± 0.20	7.7	29.0
3	ДМФ	60	89.3	98.56 ± 0.14	90.8		60.93 ± 1.50	73.7		37.63 ± 0.92	17.1		1.44 ± 0.06	9.1	
4	ДМФ	60*	75.0	96.54 ± 0.14	96.3		62.66 ± 1.44	81		33.92 ± 0.84	15.3		3.46 ± 0.14	3.7	
5	ДМСО	90	95.3	98.86 ± 0.36	94.8	67.0	71.18 ± 4.00	72	44.0	27.68 ± 1.56	22.8	24.0	1.14 ± 0.04	5.7	32.0
6	ДМСО	90*	97.5	95.01 ± 0.34	95.7		63.36 ± 3.56	79		31.67 ± 1.78	16.7		4.99 ± 0.20	4.35	
7	ДМФ	90	96.0	97.79 ± 0.14	97.8		45.70 ± 1.12	47		52.08 ± 1.28	23		2.21 ± 0.08	30	
8	ДМФ	90*	94.5	96.56 ± 0.14	94.5	69.1	59.42 ± 1.46	70.3	49.5	37.14 ± 0.92	24.2	19.6	3.44 ± 0.14	5.5	32.5
9	ДМСО	150	90.5	97.74 ± 0.36	91.0		70.21 ± 3.94	60		27.5 ± 1.54	31		2.26 ± 0.08	9.0	
10	ДМСО	150*		97.37 ± 0.36			84.67 ± 4.76			12.70 ± 0.72			2.63 ± 0.10		
11	ДМФ	150	80.0	98.25 ± 0.14	73		62.05 ± 1.52	54		36.20 ± 0.9	19		1.75 ± 0.06	27	
12	ДМФ	150*	64.0	96.28 ± 0.14	74		72.21 ± 1.78	43		24.07 ± 0.6	31		3.72 ± 0.14	26	
13	—**	По- ро- шок	91.9	98.45 ± 0.14	98.7	57.2	93.3 ± 2.22	79.5	57.2	7.9 ± 0.2	19.2		1.55 ± 0.06	1.1	42.8

Примечание. \* — наполнение Ф-42 5 мас. % наногرافита по отношению к массе полимера. Согласно расчетам погрешностей интегральных интенсивностей, относительная погрешность всех данных РД и КР ~11%.

Полученные полимерные пленки Ф-42 и композита Ф-42 с 5% наногорюфита толщиной 50–450 мкм были исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (спектрометр EnSpectr R532), ИК-фурье-спектроскопии (спектрометр Perkin-Elmer-TWO), рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН 3М), растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп Supra-40).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Три кристаллографические модификации ПВДФ ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) имеют дипольный момент ячейки, отличный от нуля, формирующий сегнетоэлектрические структуры. Фазы названы буквами греческого алфавита согласно порядку их открытия [11]. В полностью трансизомерной структуре все ее диполи расположены в одном направлении, перпендикулярном оси цепи. Таким образом, можно ожидать, что конформация ТТТТ ( $\beta$ -фаза) — конформация с самым большим дипольным моментом в ПВДФ ( $7 \times 10^{-30}$  м<sup>3</sup> на повторяющуюся единицу — мономерное звено). Эти полярные конформации определяют сегнетоэлектрические свойства. Однако ПВДФ кристаллизуется в наиболее термодинамически устойчивой конформации —  $\alpha$ -фазе, которая не полярная и не пьезоэлектрическая. Поэтому для преобразования  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу требуются различные технологические операции, такие как отжиг, растяжение, поляризация, добавление наполнителей. В случае отжига  $\alpha$ -фазы и перехода в  $\beta$ -фазу барьеры для вращения одинарных связей в молекуле ПВДФ относительно высоки, полимерные цепи могут быть стабилизированы в благоприятных конформациях ТТТТ или  $T_3GT_3G'$ , отличных от конформаций с наименьшей энергией TGTG'.

### Анализ ИК-фурье-спектров Ф-42

Одним из наиболее распространенных методов исследования кристаллической структуры ПВДФ является ИК-фурье-спектроскопия [12, 13]. В настоящей работе в качестве материала для кристаллизации из раствора применяли сополимер Ф-42. Чередувание мономерных звеньев этого полимера известно из данных ЯМР. Методом ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  установлено строение промышленного сополимера Ф-42 и порядок чередования мономерных звеньев ТФЭ и ВДФ в полимерной макромолекуле и ее брутто-состав: 71 моль. % ВДФ, 29 моль. % ТФЭ [14].

Результаты ИК-фурье-спектроскопии также широко используют для количественной оценки содержания электроактивной фазы в ПВДФ.

Методика расчета содержания кристаллических фаз основана на законе Бугера—Ламберта—Бера. Для образцов полимеров дополнительно вводят коэффициент  $\cdot$  — мольное содержание каждой определенной кристаллической фазы в образце:

$$A_{\alpha} = \lg \frac{I_{\alpha}^0}{I_{\alpha}} = K_{\alpha} C \chi_{\alpha} l, \quad (1)$$

$$A_{\beta} = \lg \frac{I_{\beta}^0}{I_{\beta}} = K_{\beta} C \chi_{\beta} l, \quad (2)$$

$$A_{\gamma} = \lg \frac{I_{\gamma}^0}{I_{\gamma}} = K_{\gamma} C \chi_{\gamma} l, \quad (3)$$

где  $A$  — оптическая плотность полосы поглощения в ИК-спектре,  $I_0$  — интенсивность падающего светового потока,  $I$  — интенсивность прошедшего света,  $K$  — коэффициент поглощения светового потока,  $C$  — молярная концентрация поглощающего вещества [моль/л],  $\chi$  — мольное содержание фазы,  $l$  — толщина поглощающего слоя [см]. Молярная концентрация поглощающего вещества  $C_i$  будет выражаться как число молей в единице объема:

$$C_i = n/V = (m/M_i)/(m/\rho), \quad (4)$$

где  $n$  — число молей,  $M_i$  — молекулярная масса звена сополимера Ф-42 (71 г/моль) (для ПВДФ 64 г/моль),  $\rho$  — плотность кристаллографической формы. Кристаллические плотности фаз ПВДФ по данным [15] равны:  $\rho_{\alpha} = 1.925$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho_{\beta} = 1.973$  г/см<sup>3</sup>. Плотность Ф-42 составляет 1.9–2.0 г/см<sup>3</sup> в пределах значений для чистого ПВДФ. Для расчета концентрации используют среднюю плотность с учетом фазового состава полимера. Мольное содержание фаз ВДФ и ТФЭ в сополимере Ф-42 согласно [14] составляет 0.71 и 0.29 соответственно. Рассчитанная таким образом мольная концентрация Ф-42 составляет 0.0275 моль/см<sup>3</sup>. Мольная концентрация гомополимера ПВДФ составляет 0.0305 моль/см<sup>3</sup> [14–19]. Значение  $K_{\alpha}$  для ПВДФ было рассчитано по образцу, кристаллизованному при 160°C, в котором присутствовала только  $\alpha$ -фаза. Для оценки значения  $K_{\beta}$  использовали образец, кристаллизованный при 60°C, который содержал только  $\beta$ -фазу [15]. Согласно методике, предложенной в [15], относительная доля  $\beta$ -фазы в образце ПВДФ, содержащем только  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазы, выражается в виде:

$$F_{\beta} = \frac{I_{840}(\beta)}{\left(\frac{K_{840}(\beta)}{K_{766}(\alpha)}\right) I_{766}(\alpha) + A_{840}(\beta)} \times 100\%, \quad (5)$$

где  $F_{\beta}$  — содержание  $\beta$ -фазы,  $I_{\alpha}$  и  $I_{\beta}$  — интенсивность пиков поглощения на волновых числах 766 и 840  $\text{см}^{-1}$ ,  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta}$  — коэффициенты поглощения при соответствующих волновых числах, значения которых равны  $6.1 \times 10^4$  и  $7.7 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$  соответственно. С учетом мольной фазы коэффициенты поглощения в уравнении (5) составят следующие значения:

$$K_{\Phi-42}^i = 1.585 K_{\text{ПВДФ}}^i. \quad (6)$$

Тогда  $K_{\beta\Phi-42}^{840} = 12.21 \times 10^4 \text{ моль}/\text{см}^2$ ,  $K_{\alpha\Phi-42}^{766} = 9.67 \times 10^4 \text{ моль}/\text{см}^2$ .

Определение фазового состава было основано на следующих уравнениях расчета содержания электроактивной фазы  $F_{EA}$ , полярных  $\beta$ -фазы  $F(\beta)$  и  $\gamma$ -фазы  $F(\gamma)$  [20]:

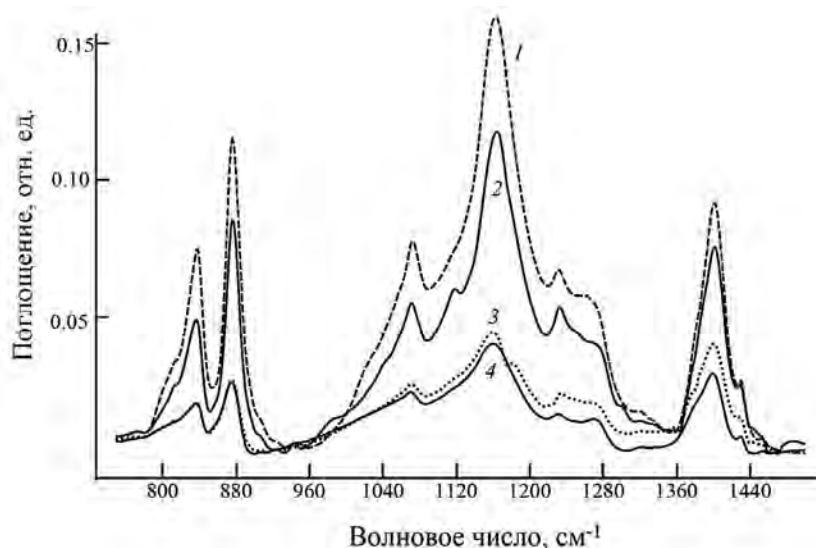
$$F_{EA} = \frac{I_{EA}}{\left(\frac{K_{840}}{K_{763}}\right) I_{763} + I_{EA}} \times 100\%, \quad (7)$$

$$F(\beta) = F_{EA} \left( \frac{A_{\beta'}}{A_{\beta'} + A_{\gamma'}} \right) \times 100\%, \quad (8)$$

$$F(\gamma) = F_{EA} \left( \frac{A_{\gamma'}}{A_{\beta'} + A_{\gamma'}} \right) \times 100\%, \quad (9)$$

где  $I_{EA}$  — абсолютная интенсивность пика поглощения при 840  $\text{см}^{-1}$ ,  $I_{763}$  — абсолютная интенсивность пика поглощения при 763  $\text{см}^{-1}$ ,  $K_{840}$  и  $K_{763}$  — коэффициенты поглощения на соответствующих частотах поглощения, равные  $7.7 \times 10^4$  и  $6.1 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$  соответственно,  $A_{\beta'}$  и  $A_{\gamma'}$  — оптические плотности полосы поглощения, выраженные не как интенсивности в максимуме поглощения, а как интегральные площади под пиком поглощения 1275  $\text{см}^{-1}$ , соответствующим  $\beta$ -фазе  $\Phi$ -42, и пиком 1234  $\text{см}^{-1}$ , соответствующим  $\gamma$ -фазе  $\Phi$ -42, в спектральном интервале 1200–1300  $\text{см}^{-1}$  после процедуры разделения пиков с использованием программы ACDLABS.

Расчеты проводили для образцов, приготовленных из 5 мас. %  $\Phi$ -42 при разных температурах кристаллизации (60, 90, 150 $^{\circ}\text{C}$ ) в растворах ДМСО, ДМФ и наполненных нанографитом. На рис. 1 изображены спектры образцов, полученных при температуре кристаллизации 60 $^{\circ}\text{C}$ . Стоит отметить, что интенсивный пик  $\alpha$ -фазы при 763  $\text{см}^{-1}$  проявляется в образцах ДМСО и ДМФ, наполненных нанографитом при температуре 60 $^{\circ}\text{C}$ . Во всех остальных образцах пики  $\alpha$ -фазы достаточно малы. В табл. 1 приведены результаты расчетов содержания кристаллических фаз на основе данных ИК-фурье-спектроскопии с использованием методики [20, 21] для всех изготовленных пленок.



**Рис. 1.** ИК-фурье-спектры образцов  $\Phi$ -42, кристаллизованных при 60 $^{\circ}\text{C}$  из раствора: ДМСО/ $\Phi$ -42 (1); ДМФ/ $\Phi$ -42 (2); ДМФ/ $\Phi$ -42–нанографит (3); ДМСО/ $\Phi$ -42–нанографит (4).

**Таблица 2.** Основные фоновые моды ПВДФ для кристаллических фаз [27]

Тип	Волновые числа, см <sup>-1</sup>								
$\beta$	445 w	845 vs			886 s	1078 m	1175 w	1283 m	1400 w
$\gamma$	766 w	843 vs	841 m	876 s	885 s	1270 m	1397 w	1434 vs	3020 vs
$\alpha$	766 w	800 vs	841 m	876 s	885 s	1296 m	1430 s	2990 s	

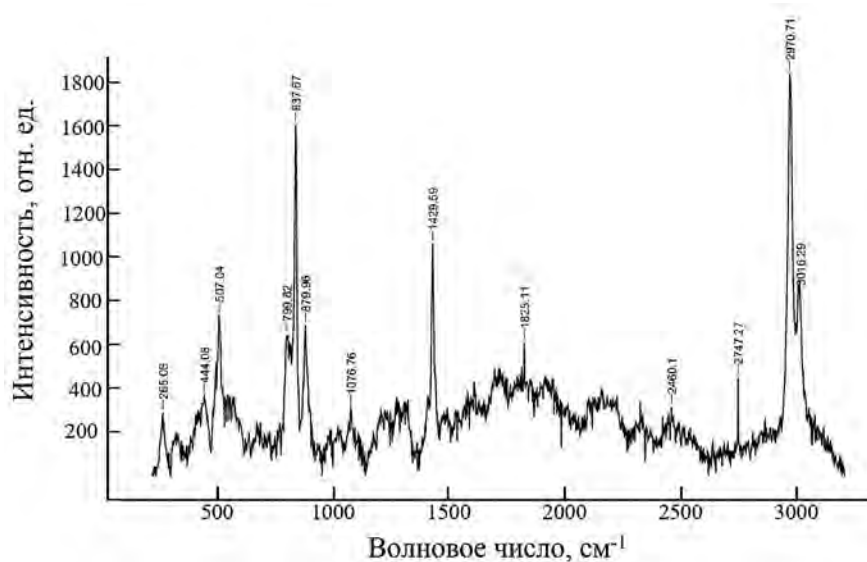
Относительная интенсивность: vs — очень сильная; s — сильная; m — средняя; w — слабая; vw — очень слабая.

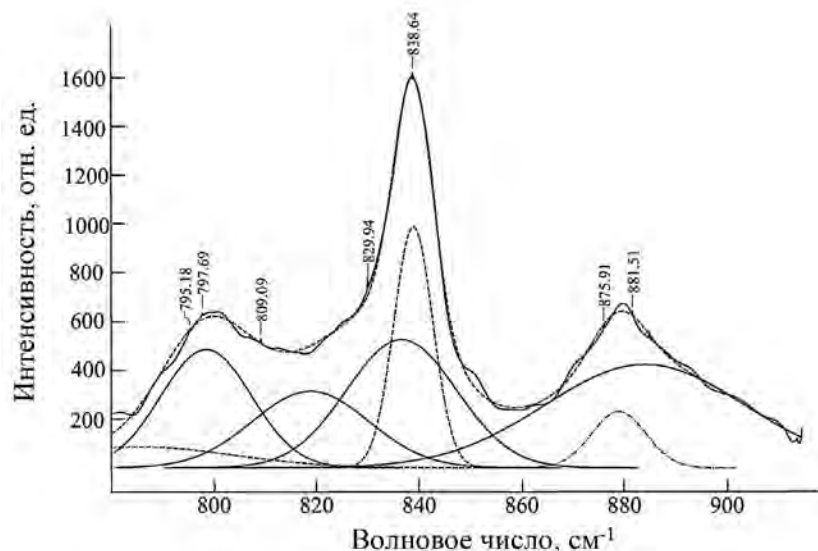
### Спектроскопия КРС

ПВДФ широко исследовали методами спектроскопии КРС [22–29]. В табл. 2 отражены основные фоновые моды ПВДФ в диапазоне 200–3000 см<sup>-1</sup> [27–30]. Данные таблицы позволяют определить индивидуальные аналитические полосы для кристаллической  $\alpha$ -фазы — это область в районе 800 см<sup>-1</sup>. Для остальных форм “чистых” аналитических полос нет. Если в спектре КРС преобладает полоса при 839 см<sup>-1</sup>, которая является общей для  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз, то очень сильной она становится только для  $\beta$ -фазы. Более того, появление характерной для  $\gamma$ -формы слабой полосы при 811 см<sup>-1</sup> указывает на присутствие значительного количества последовательностей T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G', т.е.  $\gamma$ -фаз. Очень сильная полоса при 795 см<sup>-1</sup> для  $\alpha$ -фазы наблюдается только в виде плеча. Оно показывает, что последовательности TGTG, не обладающие дипольным моментом и не являющимися полярными, дают очень незначительный вклад в полимерную структуру.

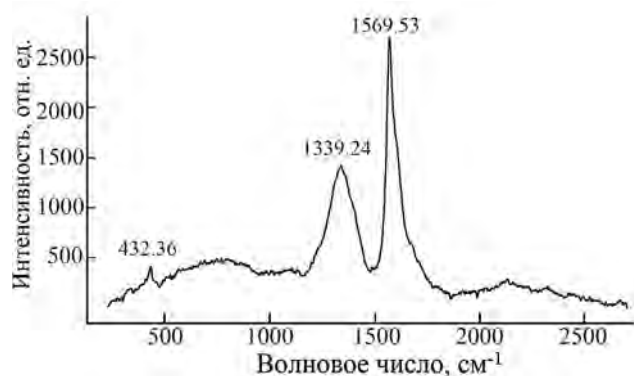
На рис. 2 представлен спектр КРС пленки Ф-42, кристаллизованного из 5% Ф-42 в ДМСО

с добавлением 5% наногрфита при 60°C в течение 72 ч. Три основных пика комбинационного рассеяния при 798, 812 и 839 см<sup>-1</sup> характерны для ПВДФ. Для этих фоновых мод была использована функция разделения спектрального отклика (рис. 3). Пик низкой интенсивности при 798 см<sup>-1</sup> указывает на присутствие  $\alpha$ -фазы в ПВДФ [22–24]. Пик при 839 см<sup>-1</sup> указывает на присутствие  $\beta$ -фазы. Полоса при 812 см<sup>-1</sup> соответствует  $\gamma$ -фазе. Пики при 484 и 512 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазам соответственно. Пики комбинационного рассеяния при 610 и 411 см<sup>-1</sup> соответствуют  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазам [27–30]. Пик при 284 см<sup>-1</sup> соответствует  $\beta$ -фазе ПВДФ. Широкий пик при 881 см<sup>-1</sup> отражает все три фазы ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ). Полосы КРС, возникающие в диапазоне от 1074 до 1095 см<sup>-1</sup>, могут быть отнесены к комбинации как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -фазы. Полосы в области 1330–1590 см<sup>-1</sup> отнесены к наногрфиту. На рис. 4 представлен спектр КРС обратной поверхности пленки Ф-42 с 5% наногрфита, в которых полностью преобладают характерные полосы наногрфита D

**Рис. 2.** Спектр КРС порошка Ф-42.



**Рис. 3.** Спектр КРС пленки Ф-42, кристаллизованной из 5 мас. % Ф-42 в ДМСО с добавлением 5 мас. % наногрфита при 60°C в течение 72 ч после процедуры разделения спектрального отклика.



**Рис. 4.** Спектр КРС нижней стороны образца пленки, кристаллизованной из 5 мас. % Ф-42, наполненного 5 мас. % наногрфита, при 60°C в течение 72 ч из раствора ДМСО. В спектре наблюдаются два пика *D* (полоса около 1340 см<sup>-1</sup>) и *G*-полоса около 1570 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 5.** РЭМ-изображение поверхности образца пленки Ф-42, наполненного 5 мас. % наногрфита.

~1340 и *G* ~1570 см<sup>-1</sup>. То есть большая часть кристаллов наногрфита осаждается в нижней части пленки Ф-42 во время кристаллизации, о чем свидетельствуют РЭМ-изображения не лицевой стороны пленки композита (рис. 5). Рассчитанное содержание кристаллических фаз Ф-42 на основании спектров КРС приведено в табл. 1.

#### *РФА кристаллических фаз Ф-42*

Метод рентгеновской дифракции позволяет фиксировать изменение ориентации осей элементарной ячейки и позволяет установить содержание и состав как кристаллической, так и аморфной фазы полимера. При совместном присутствии α- и β- фаз в образце ПВДФ на дифрактограмме будет наблюдаться интенсивный сложный пик в области  $2\theta \approx 20.00^\circ$ . β-фаза проявляется в виде плеча пика при более высоких значениях  $2\theta$ , а также дополнительного пика при  $2\theta = 36.30^\circ$ . Как правило, возникают сложности с идентификацией γ-фазы, особенно при ее совместном содержании с α-фазой. Положение γ-фазы представляет собой суперпозицию пиков 020 и 002 при  $2\theta = 18.5^\circ$  и  $19.2^\circ$  соответственно, и более интенсивный пик 100 может быть обнаружен при  $2\theta = 20.04^\circ$ . Подобно α-фазе, γ-фазе соответствует более слабый пик 022 в области  $2\theta = 26.8^\circ$ . Таким образом, часть пиков γ-фазы совпадает или близка с α-фазой, а часть — с β-фазой. Все фазы проявляют интенсивный пик около  $20^\circ$ , но только α- и γ-фазы показывают другие пики, близкие к  $18^\circ$ , что относительно легко отличает их от β-фазы. На дифрактограммах исходного порошка Ф-42 присутствуют основной дифрак-

ционный пик при  $20.45^\circ$  и рефлексы при  $35.74^\circ$  и  $41.01^\circ$ , соответствующие  $\beta$ -фазе в ПВДФ, которые приписывают отражениям от плоскостей (200), (020), (310), (111), (201) ромбической фазы. В то же время положение дифракционного пика при  $2\theta = 18.4^\circ$  близко к отражениям 020 и 100  $\alpha$ -фазы.

На рис. 6 представлена дифрактограмма образца пленки Ф-42, кристаллизованного при  $90^\circ\text{C}$  из ДМСО с 5% наногرافита, с разделением на рефлексы кристаллической и аморфной фаз. Метод рентгеновской дифракции позволяет определять степень кристалличности по формуле:

$$\varphi_{X\text{-ray}}^c = \frac{S_c}{S_c + S_{am}} \times 100\%, \quad (10)$$

где  $\varphi_{X\text{-ray}}^c$  — степень кристалличности,  $S_c$  — интегральная интенсивность рефлексов кристаллической фазы,  $S_{am}$  — интегральная интенсивность рефлексов аморфной фазы [31]. Формирование аморфной фазы можно связать с гало в области углов  $2\theta \sim 18^\circ$ , как это принято для сополимеров ВДФ с ТФЭ [31]. Особенность упомянутого гало в сополимере Ф-42 заключается в том, что оно оказывается уже, чем в ПВДФ [32]. Другое отличие заключается в том, что в рассматриваемом сополимере аморфное гало существенно смещается по сравнению с гомополимером ( $2\theta = 18.7^\circ$ ) к меньшим значениям ( $2\theta = 17.4^\circ$ ). В табл. 1 представлены данные о содержании кристаллической фазы в образцах Ф-42 и состав этих фаз на основе данных РФА.

#### *Анализ экспериментальных данных о содержании кристаллических фаз, полученных методами ИК-фурье-спектроскопии, КРС и РФА*

Экспериментальные результаты представлены в табл. 1. Можно видеть, что содержание электроактивных  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз во всех образцах весьма велико — от 95 до почти 99%. Содержание полярной  $\beta$ -фазы с большим дипольным моментом достигает 75%. Здесь необходимо отметить, что данные ИК-фурье-спектроскопии хорошо коррелируют с данными РФА, но значительно отличаются от результатов КРС, особенно при определении электроактивных фаз. Здесь необходимо уточнить, что в случае спектроскопии КРС невозможно точно рассчитать количество кристаллических фаз вследствие наличия неразделенного пика в области  $880\text{ см}^{-1}$ , где присутствует информация обо всех трех кристаллических фазах. По сравнению с ИК-фурье-спектроскопией РФА демонстрирует меньшее суммарное содержание электроактивных фаз. При кристаллизации в исследуемом температурном интервале из растворов как ДМСО, так и ДМФ при наполнении нанографитом уменьшается общая кристалличность всех образцов, кроме образца 6 (табл. 1). Вероятно, это статистическая погрешность анализа. Для образцов, полученных при температурах  $60$  и  $90^\circ\text{C}$  в растворителях ДМСО и ДМФ, содержание  $\beta$ -фазы при введении наногرافита увеличивается на 10–20% по данным РФА и остается неизменным или незначительно изменяется в пределах 10% по данным ИК-фурье-спектроскопии. При повышении температуры кристаллизации до  $150^\circ\text{C}$  эта тенденция сохраняется, что достаточно необычно для гомополимера ПВДФ, который при этих температурах практически пере-

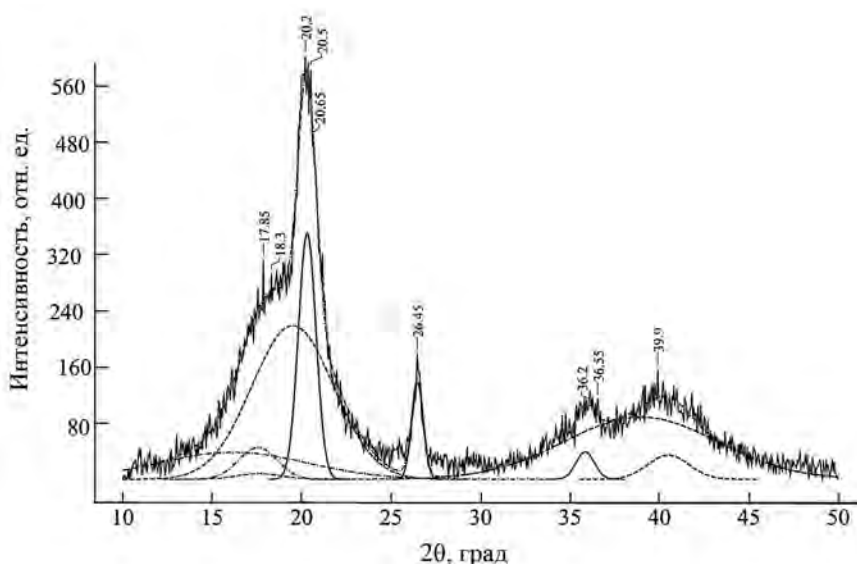


Рис. 6. Дифрактограмма образца исходного порошка Ф-42 после процедуры разделения пиков.

ходит в  $\alpha$ -фазу. Ее отсутствие при 150°C указывает скорее на влияние температуры растворителя, чем на влияние состава растворителя ДМСО на содержание  $\beta$ -фазы. Влияние наполнения сополимера Ф-42/нанографит на условия кристаллизации вследствие малого объема информации оценить сложно. РФА позволил определить степень кристалличности. Она в исходном порошке Ф-42 довольно высокая — 92%, что на 10–15% выше по сравнению с данными [33–35]. Предельно высокая (99.9%) она в ненаполненном образце, кристаллизованным из ДМСО при 60°C; наполненный 5 мас. % нанографита образец демонстрирует 86% кристалличности. В целом ДМСО — предпочтительный растворитель для получения сополимера с максимальным содержанием электроактивной кристаллической  $\beta$ -фазы.

В [21, 22] обсуждено влияние температуры кристаллизации на содержание фаз в целом. В [21] установлено увеличение концентрации  $\beta$ -фазы при наполнении графитом, однако только за счет увеличения кристалличности образцов в целом, что не наблюдается в настоящем исследовании. Определенно, преждевременно говорить о существовании однозначных зависимостей, необходимы более широкие исследования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе уравнений (5), (7)–(9) для метода ИК-фурье-спектроскопии и (10) для РФА были определены общая кристалличность, относительная доля электроактивных  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз в образцах. Относительно высокие доли  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз (96–98%) были получены для образцов Ф-42, кристаллизованных из растворов ДМСО и ДМФ в изотермических условиях при температурах 60, 90 и 150°C. Содержание  $\beta$ -фазы в этих условиях составило 75–80%. Эти результаты показывают, что при некоторой обработке материалов Ф-42 можно получить высокоэффективные пленки с хорошей долей электроактивных кристаллических фаз для различных применений.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (тема № FFNN-2022-0017) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”. Авторы выражают благодарность А.С. Даниловой за помощь в интерпретации данных ИК-спектроскопии.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумова О.В., Генералов В.М., Зайцева Э.Г., Латышев А.В., Асеев А.Л., Пьянков С.А., Сафатов А.С. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. С. 166.  
<https://doi.org/10.31857/S0544126921030066>
2. Weinhold S., Litt M.H., Lando J.B. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. P. 1178.  
<https://doi.org/10.1063/1.327425>
3. Bužarovska A., Kubin M., Makreski P., Zaroni M., Gasperini L., Selli G., Gualandini C. // *J. Polymer Res.* 2022. V. 29. № 7. P. 272.  
<https://doi.org/10.1007/s10965-022-03133-z>
4. Singh P., Borkar H., Singh B.P., Singh V.N., Kumar A. // *AIP Adv.* 2014. V. 4. № 8. P. 4.  
<https://doi.org/10.1063/1.4892961>
5. Guo S., Duan X., Xie M., Aw K.C., Xue Q. // *Micromachines*. 2020. V. 11. P. 1076.  
<https://doi.org/10.20944/preprints202011.0262.v1>
6. Liu Y., Aziguli H., Zhang B., Xu W., Lu W., Bernholc J., Wang, Q. // *Nature*. 2018. V. 562. № 7725. P. 96.  
<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0550-z>
7. Ramaiah N., Raja V., Ramu C. // *Oriental J. Chem.* 2021. V. 37. № 5. P. 1.  
<https://doi.org/10.13005/ojc/370513>
8. Guo S., Duan X., Xie M., Aw K.C., Xue Q.G. // *Micromachines*. 2020. V. 11. P. 1076.  
<https://doi.org/10.3390/mi11121076>
9. Davis G.T., McKinney J.E., Broadhurst M.G., Roth S. // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 4998.  
<https://doi.org/10.1063/1.324446>
10. Grushevski E., Savelev D., Mazaletski L., Savinski N., Puhov D. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. V. 2086. P. 012014.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2086/1/012014>
11. Furukawa T. // *Phase Transitions: A Multinational J.* 1989. V. 18. P. 143.  
<https://doi.org/10.1080/01411598908206863>
12. Живулин В.Е., Хайранов Р.Х., Злобина Н.А., Песин Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2020. № 11. С. 36.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096020110175>
13. Живулин В.Е., Евсюков С.Е., Чалов Д.А., Морилова В.М., Андрейчук В.П., Хайранов Р.Х., Марга-



- мов И.Г., Песин Л.А. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 9. С. 3.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096022090217>
14. Тарасов А.В. Взаимодействие фторполимера (сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида) с переходными металлами (Ta, Nb, Ti, W, Mo, Re): Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. М.: ИОНХ, 2010. 119 с.  
<https://doi.org/10.1002/polb.1994.0903205>
15. Gregorio J.R., Cestari M. // J. Polymer Sci. B. 1994. V. 32. № 5. P. 859.  
<https://doi.org/10.1002/polb.1994.0903205>
16. Benz M., Euler W.B. // J. Appl. Polymer. Sci. 2003. V. 89. P. 1093.  
<https://doi.org/10.1002/app.12267>
17. Shaik H., Rachith S.N., Rudresh K.J., Sheik A.S., Raman K.H.T., Kondaiah P., Mohan G. // J. Polym. Res. 2017. V. 24. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/s10965-017-1191-x>
18. Li X., Wang Y., He T., Hu Q., Yang Y. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2019. V. 30. P. 20174.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02400-y>
19. Li Y., Xu J.Z., Zhu L., Zhong G.J., Li Z.M. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 14951.  
<https://doi.org/10.1021/jp3087607>
20. Cai X., Lei T., Sun D., Lin L. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 15382.  
<https://doi.org/10.1039/c7ra01267e>
21. Li X., Wang Y., He T., Hu Q., Yang Y. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2019. V. 30. P. 20174.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02400-y>
22. Chen C., Cai F., Zhu Y., Liao L., Qian J., Yuan F.G., Zhang N. // Smart Mater. Struct. 2019. V. 28. P. 065017.  
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab15b7>
23. Vasic N., Steinmetz J., Görke M., Sinapius M., Hühne C., Garmweitner G. // Polymers. 2021. V. 13. P. 3900.  
<https://doi.org/10.3390/polym13223900>
24. Boccaccio T., Bottino A., Capannelli G., Piaggio P. // J. Membrane Sci. 2002. V. 210. P. 315.  
[https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(02\)00407-6](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(02)00407-6)
25. Simoes R.D., Job A.E., Chinaglia D.L., Zucolotto V., Camargo-Filho J.C., Alves N., Constantino C.J.L. // J. Raman Spectrosc. 2005. V. 36. P. 1118.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.1416>
26. Ueda A., Ali O., Zavalin A., Avanesyan S., Collins W.E. // Biosensors and Bioelectronics Open Access. 2018. V. 2018. P. BBOA-111.  
<https://doi.org/10.29011/BBOA-111.100011>
27. Kobayashi M., Tashiro K., Tadokoro H. // Macromolecules. 1975. V. 8. P. 158.  
<https://doi.org/10.1021/ma60044a013>
28. Miranda T., Riosbaasa V., Lohb K.J., O'Bryanc G., Loyola B.R. // Proc. SPIE. 2014. V. 9061. P. 235.  
<https://doi.org/10.1117/12.2045430>
29. Chapron D., Rault F., Talbourdet A., Lemort G., Cochrane C., Bourson P., Devaux E., Campagne C. // J. Raman Spectrosc. 2021.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.6081>. HAL Id: hal-03163716.  
<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-03163716>
30. Job A.E., Simoes R.D., J.A. Giacometti J.A., Zucolotto V., Oliveira O.N., Gozzi J.G., Chinaglia D.L., Constantino C.J.L. // Appl. Spectrosc. 2005. V. 59. P. 275.  
<https://doi.org/10.1366/000370205358533>
31. Кочервинский В.В., Сульянов С.Н. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 1016. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3441>
32. Кочервинский В.В., Малышкина И.А., Воробьев Д.В., Бессонова Н.П. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1841. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1979>
33. Кочервинский В.В. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 865.  
<https://doi.org/10.1070/RC1996v065n10ABEH000328>
34. Кочервинский В.В., Мурашева Е.М. // Высоком. соединения. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2096.
35. Кочервинский В.В., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Павлов А.С., Козлова Н.В., Шмакова Н.А. // Высокомол. соединения. А. 2014. Т. 56. С. 53.  
<https://doi.org/10.7868/S2308112014010064>

## Analysis of Crystalline Phases of Electroactive Forms of Copolymer Composite of Polyvinylidene Fluoride and Tetrafluoroethylene with Nanographite

V. I. Bachurin<sup>1,\*</sup>, N. G. Savinski<sup>1</sup>, A. P. Khramov<sup>2, \*\*</sup>, M. A. Smirnova<sup>1</sup>, R. V. Selyukov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute”,  
NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl, 150007 Russia*

<sup>2</sup>*Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia*

*\*e-mail: vibachurin@mail.ru*

*\*\*e-mail: artem.khramov.99.99@mail.ru*

The influence of the crystallization conditions of vinylidene fluoride (VDF) copolymer with tetrafluoroethylene (TFE) (F-42) from aprotic solvents dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF) under isothermal conditions at 60, 90, 150°C on the phase composition of the films was studied. The content of crystalline phases in F-42 films was studied using Fourier infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and X-ray phase analysis. The effect of filling copolymer films with nanographite on crystallinity phases was investigated. Filling with nanographite changes the crystal structure of polymer piezoelectric films and their piezoelectric properties, forming high-content electroactive  $\beta$ - and  $\gamma$ -phases during crystallization from 5 wt% solutions of aprotic solvents. Some features of the analysis of the content of crystalline allotropic phases by the above methods were found. The total content of crystalline electroactive phases of the VDF/TFE copolymer during isothermal crystallization from DMSO and DMF was 96–98%, while the content of the  $\beta$ -phase was 75–80%.

**Keywords:** copolymer F-42 of tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride, nanographite, aprotic solvents, IR Fourier spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray phase analysis, electroactive semicrystalline polymers.

УДК 537.534

## САМОФОРМИРУЕМАЯ НИТРИД-КРЕМНИЕВАЯ НАНОМАСКА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2024 г. В. К. Смирнов<sup>a, b, \*</sup>, Д. С. Кибалов<sup>a, b</sup>, П. А. Лепшин<sup>b</sup>, И. В. Журавлев<sup>b</sup>,  
Г. Ф. Смирнова<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150067 Россия

<sup>b</sup>ООО “Квантовый кремний”, Москва, 107078 Россия

\*e-mail: smirnov@wostec.ru

Поступила в редакцию 16.04.2024 г.

После доработки 12.06.2024 г.

Принята к публикации 12.06.2024 г.

Самоформируемая волнообразная наноструктура возникает на поверхности монокристаллического или аморфного кремния в процессе ее распыления наклонным пучком ионов азота. Волнообразная наноструктура — это твердая наномаска, плотный массив нанополос из нитрида кремния с периодом в интервале 30–90 нм. Рассмотрена индуцированная пространственная когерентность наномаски за счет формирования резких геометрических границ на поверхности кремния в области ионной бомбардировки. На основе наномаски и процессов травления (жидкостных и сухих) сформированы различные наноструктуры, которые находят применение в разных областях высоких технологий. Созданы прототипы солнечных элементов, нанопроволочных поляризаторов, наноструктурированных кремниевых подложек для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Представлены результаты исследования начальных стадий кристаллизации белка лизоцима на наноструктурированных кремниевых подложках.

**Ключевые слова:** модифицированный ионной бомбардировкой слой, ионное распыление, волнообразные структуры, самоформируемые наноструктуры, анизотропное травление кремния, квантово-размерный эффект, ориентированные белковые пленки.

DOI: 10.31857/S1028096024110088, EDN: REOWLI

### ВВЕДЕНИЕ

История исследования явления самоформирования периодических волнообразных структур (ripples) на поверхности различных материалов насчитывает несколько десятилетий. В пионерской работе [1] сообщалось об образовании волн на поверхности стекла в результате воздействия потока ионов воздуха. Изучены многочисленные системы ион–матрица. Значительная часть работ посвящена исследованию взаимодействия пучков ионов инертных газов с кремнием [2, 3]. Однако ионы инертных газов не формируют твердых масок на поверхности кремния, а для образования волнообразных структур требуется дополнительно, например, напуск кислорода [4] или

примеси металлов [5]. Самоформируемые маски на поверхности кремния возникают под действием химически активных ионов в системах  $O_2^+ - Si$  [6–9] и  $N_2^+ - Si$  [10–12]. В отличие от системы  $O_2^+ - Si$  в системе  $N_2^+ - Si$  при минимальных дозах ионов ( $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) образуется планарная, однородная и стабильная при дальнейшем распылении волнообразная структура (wave-ordered structure), которая представляет собой нитридкремниевую наномаску. Это плотный массив периодических нанополос из нитрида кремния (SiN) на поверхности монокристаллического кремния или слоя аморфного кремния (a-Si). Впервые внутреннее строение волнообразной структуры было установлено в [11] при помощи вторичной ионной масс-спектрометрии.

Природа волнообразной структуры заключается в релаксации анизотропных напряжений модифицированного ионной бомбардировкой слоя за счет вязкого сдвигового течения этого слоя с образованием эмбрионального волнообразного рельефа субнанометровой амплитуды [13]. В дальнейшем в процессе ионного распыления растет амплитуда волн за счет угловой зависимости коэффициента распыления  $Y(\theta)$  [14]. Рост амплитуды волн приводит к дифференциации состава их противоположных склонов, и в конечном итоге на склонах волн, обращенных навстречу ионному потоку, формируются нанополоски из нитрида кремния (SiN), т.е. наномаска.

### АППАРАТУРА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ И АНАЛИЗА НАНОСТРУКТУР

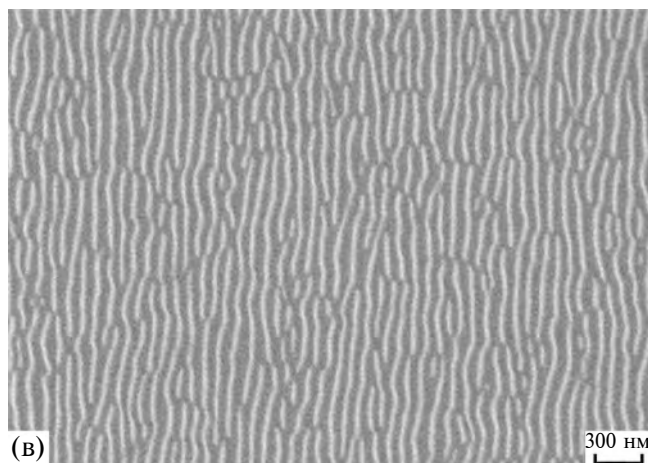
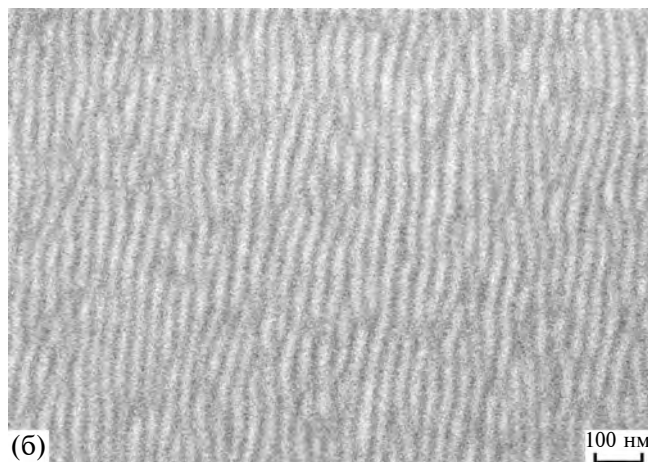
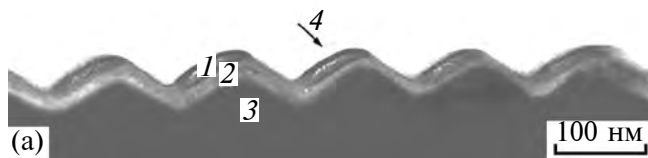
Ионно-пучковая установка включала вакуумную камеру с системой откачки, пятикоординатный электромеханический стол для образцов и сеточный ионный источник фирмы “Платар”. Размер сеток  $37 \times 145$  мм. Энергию ионов азота устанавливают в интервале  $E = 1\text{--}6$  кэВ, угол бомбардировки  $\theta = 40^\circ\text{--}60^\circ$  относительно нормали к поверхности. Уровень остаточного вакуума в камере установки  $1 \times 10^{-6}$  Торр, при работающем азотном ионном пучке давление в камере составляет  $3 \times 10^{-5}$  Торр. Размеры области однородного ионного пучка  $2 \times 4.5$  см. При помощи перемещения стола с постоянной скоростью под ионным пучком возможно формирование волнообразной структуры на участках кремниевых пластин  $4.5 \times 9$  см. Глубину ионного распыления измеряли на профилометре Talystep.

Растровый электронный оже-спектрометр РН1 660 был оснащен ионным источником типа дуоплазматрона для получения ионного пучка диаметром 0.5 мм на поверхности образца, который разворачивался в растр  $5 \times 5$  мм. Возможность регистрации сигнала оже-электронов позволяла регистрировать *in situ* стадии образования волнообразной структуры по сигналу Si(LVV) оже-электронов. Методом растровой электронной оже-спектроскопии был установлен состав поверхности наномаски.

Морфологию волнообразной структуры и наноструктур, полученных на основе наномаски, в том числе сколы наноструктур, исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в микроскопах с умеренным (Zeiss LEO 430) и высоким разрешением (Zeiss Supra 40). Атомное строение образцов изучали методом просвечивающей растровой электронной микроскопии на приборе Philips EM 430.

### НАНОМАСКА И ЕЕ ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОГЕРЕНТНОСТЬ

Изображение поперечного сечения наномаски представлено на рис. 1а. По данным растровой электронной оже-спектроскопии на нитридных полосках соотношение концентраций азота и кремния составляет 1.66, а между нитридными нанополосками — 0.07. Нитрид кремния является эффективной маской для травления кремния.



**Рис. 1.** Строение и топология волнообразной наноструктуры: а — ПЭМ-изображение поперечного сечения ( $\lambda = 130$  нм) нанополосок из аморфного нитрида кремния a-SiN (1) и подслоя из аморфного кремния a-Si (2) на монокристаллическом кремнии c-Si (3), указано направление потока ионов азота (4); б, в — РЭМ-изображения (вид сверху),  $\lambda = 30$  и 80 нм соответственно. Размер поля зрения по горизонтали: а — 700 нм; б — 1.32 мкм; в — 4 мкм.

Процессы жидкостного и реактивного ионного травления кремния через наномаску применяют для создания различных наноструктур. Период волнообразной структуры ( $\lambda$ ) определяется энергией ионов азота  $E = 1\text{--}6$  кэВ, углом бомбардировки  $\theta = 40^\circ\text{--}60^\circ$  относительно нормали к поверхности, а также температурой поверхности кремния. Зависимость  $\lambda(E)$  линейна, что делает энергию ключевым параметром управления процессом формирования волнообразной структуры. Толщина нанополосок SiN  $\tau$  пропорциональна  $E$  и составляет  $\tau$  [нм]  $\approx E$  [кэВ]  $\cdot 2$  [нм/кэВ], т.е. при  $E = 5$  кэВ  $\tau \approx 10$  нм.

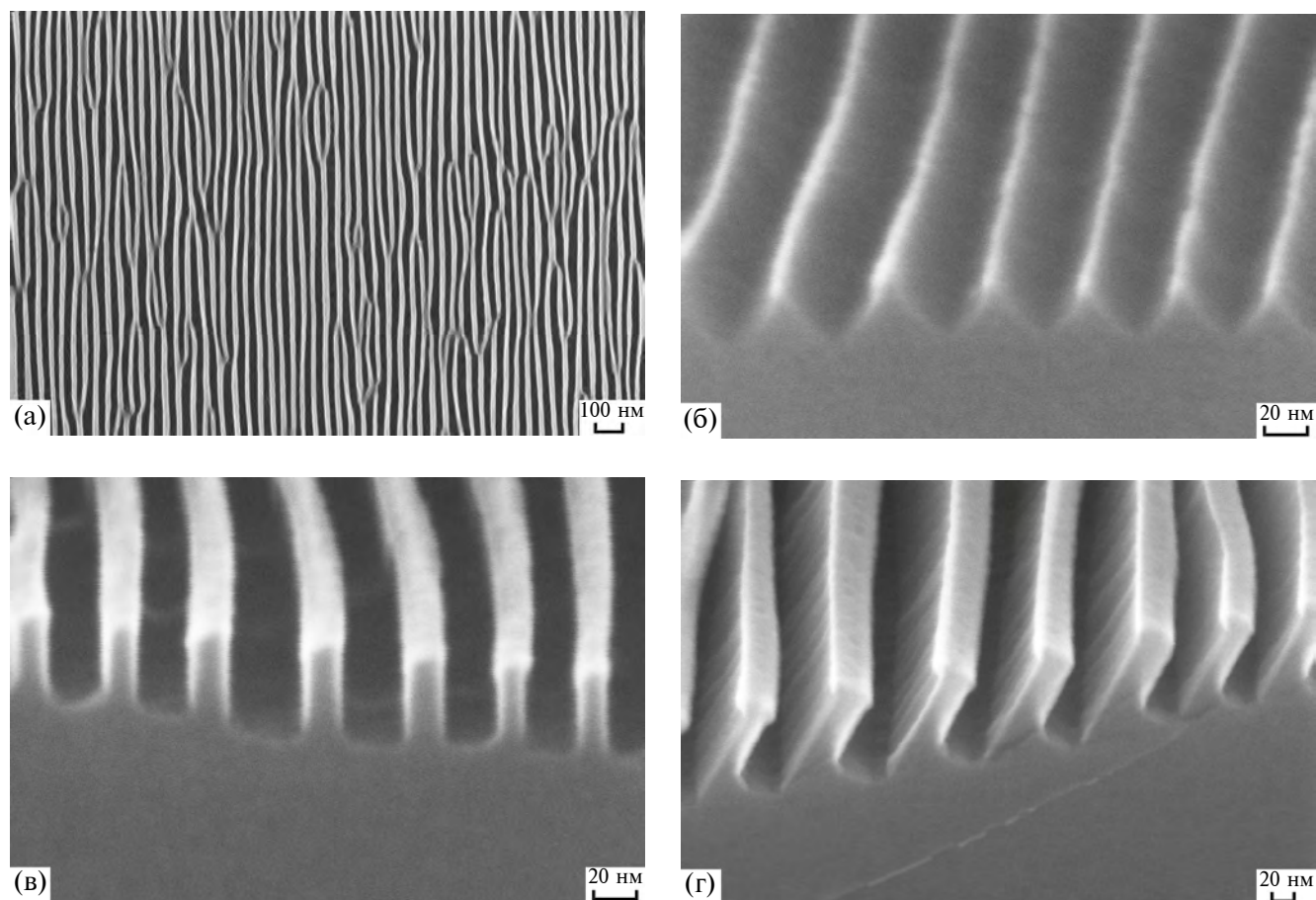
Обычная наномаска получается в одностадийном процессе ионного распыления при постоянном угле бомбардировки  $\theta$  (рис. 1б). В аспекте упорядочения (пространственной когерентности) дефекты нанорисунка обычной наномаски — изгибы волн и их пересечения. Значительно сократить количество пересечений волн позволяет двухстадийный процесс формирования волнообразной структуры, когда последовательно изменяется угол  $\theta$  с сохранением плоскости бомбардировки, например, на первой стадии  $\theta = 53^\circ$ , а на второй —  $\theta = 60^\circ$ . Топология двухстадийного изготовления наномаски представлена на рис. 1в. Видно, что пересечения волн практически отсутствуют. Области пересечений волн эффективно распыляются при  $\theta = 60^\circ$  с образованием их разрывов.

В процессах самоформирования важную роль играет возможность создания упорядоченных (пространственно когерентных) наноструктур. Ниже представлены способы формирования индуцированной когерентности волнообразной структуры посредством создания геометрических резких границ, ориентированных вдоль протяжения волн и задающих начало области их образования. Вязкое сдвиговое течение модифицированного ионной бомбардировкой слоя сильно зависит от пространственных граничных условий.

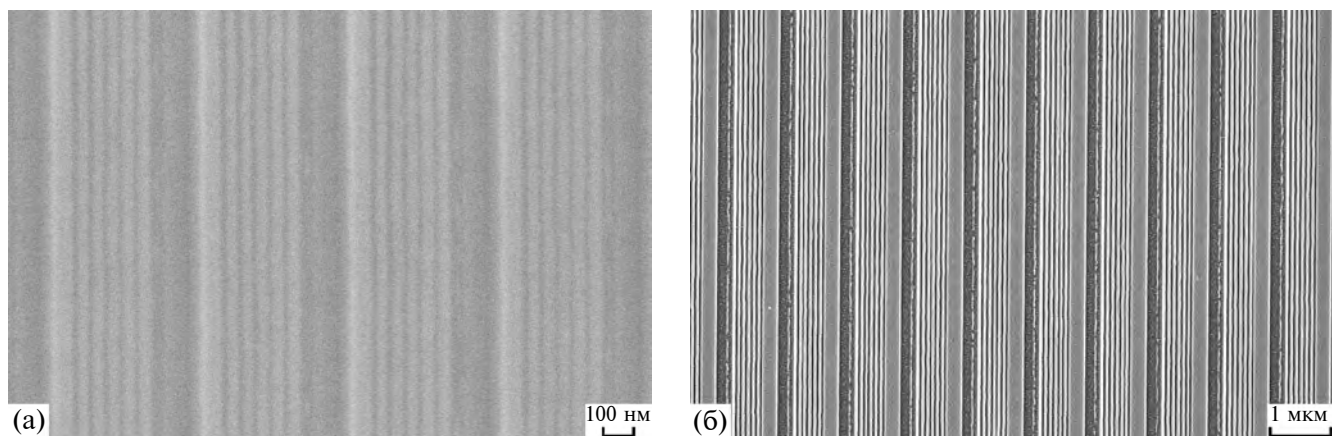
Изгибы волн структуры в значительной степени удалось устранить в трехстадийном процессе (stepwise mask formation). На первой стадии формируется обычная наномаска с заданным периодом. На второй стадии плоскость бомбардировки устанавливают параллельно протяжению волн, а угол  $\theta$  отвечает условиям скользящей бомбардировки. Результатом второй стадии является массив узких прямолинейных наноканавок на поверхности кремния, которые служат граничными условиями и индуцируют образование прямолинейных волн на последующей стадии.

На третьей стадии угол  $\theta$  и плоскость бомбардировки возвращаются к значениям на первой стадии. Топология трехстадийного изготовления наномаски с периодом  $\lambda = 40$  нм представлена на рис. 2а. Упорядочение структуры существенно возросло, протяженность прямых участков волн увеличилась. Безусловно, это не идеальная наноструктура, а продукт самоформирования при воздействии потока ионов. Процессы анизотропного щелочного травления кремния через наномаску, изготовленную в трехстадийном процессе, позволяют формировать наноструктурированный (nano patterned) кремний трех типов с поперечным сечением в виде треугольников Si(100) (рис. 2б), вертикальных прямоугольных Si(110) (рис. 2в) и наклонных прямоугольных наноканавок Si(113) (рис. 2г).

Рисунок из идеально прямых линий получается в результате многостадийного процесса с использованием литографически формируемых линейных кремниевых мез с резкими границами. Периодическую планарную структуру из чередующихся линий кремния (Si) и оксида кремния (SiO<sub>2</sub>) создавали посредством химико-механического полирования (кремниевые мезы отделяли канавками, заполненными SiO<sub>2</sub>). Плоскость ионной бомбардировки устанавливают перпендикулярно протяжению кремниевых мез. Направление проекции потока ионов на поверхность циклически меняется на противоположное на последующих стадиях. За счет граничных условий на прямолинейных краях мез возможно образование до шести–семи волн (делитель размера мезы). Для мезы заданной ширины  $\omega$  первоначальная оценка периода  $\lambda$  заключается в делении  $\omega$  на требуемое число волн:  $\lambda = \omega/N$ . Оптимальную длину волны для каждой мезы и число волн  $N$  подбирали в экспериментах. Углы бомбардировки составляли  $\theta = 40^\circ\text{--}45^\circ$ . Количество одинаковых по времени стадий распыления варьировалось от 10 до 20. Кремниевые наноструктуры, полученные при помощи процессов жидкостного и сухого травления кремния через наномаски, изготовленные в многостадийном процессе, с параллельными линиями в мезах протяженностью 350 мкм представлены на рис. 3. Наномаска с периодом  $\lambda = 50$  нм, подвергнутая изотропному травлению в растворе (65 об.% HNO<sub>3</sub>)/(49 об.% HF) = 250/1, получена из мезы шириной около 300 нм (рис. 3а). Наномаска с периодом  $\lambda = 80$  нм, подвергнутая реактивному ионному травлению в хлорной плазме на глубину 150 нм, получена из мезы шириной около 500 нм (рис. 3б). В обоих случаях в мезах получено  $N = 6$  волн.



**Рис. 2.** РЭМ-изображения образцов наноструктурированного кремния, полученного на основе наномаски, изготовленной в многостадийном процессе, и анизотропного щелочного травления кремния: а — Si(110); б — Si(100); в — Si(110); г — Si(113). Вид сверху (а) и под углом 70° (б–г). Период структуры  $\lambda$ : 40 (а–в); 80 нм (г). Размер поля зрения по горизонтали на изображениях: а — 2.347; б — 293.3; в — 293.3; г — 586.7 нм.



**Рис. 3.** РЭМ-изображения (вид сверху) образцов наномасок, изготовленных в многостадийном процессе, после травления кремния: а — жидкостного,  $\lambda = 50$  нм; б — реактивного ионного на глубину 150 нм,  $\lambda = 80$  нм.

## ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАСКИ

Сочетание наномасок различных типов и соответствующих процессов травления представляет собой базовую технологию получения волнообразных структур для создания широкого спектра наноструктур. Формирование волнообразной структуры в слое аморфного кремния (a-Si) открывает возможность переноса топологии волнообразной наноструктуры на поверхность различных материалов посредством распыления поверхности ионами азота. Таким способом топология волнообразной структуры из слоя a-Si была перенесена на поверхность стекла, оксида кремния и кварца ( $\text{SiO}_2$ ), фианита ( $\text{Y-Zr-O}$ ), сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), карбида кремния ( $\text{SiC}$ ), арсенида галлия ( $\text{GaAs}$ ), арсенида галлия алюминия ( $\text{AlGaAs}$ ), оксида цинка ( $\text{ZnO:Al}$ ), полиимида, полистирола. В случае  $\text{AlGaAs}$  в процессе распыления ионами азота на поверхность  $\text{GaAlAs}$  переносится не только топология волнообразной структуры, но и образуется новая наномаска, состоящая из полос  $\text{AlNGaAs}$ , обогащенных ионно-синтезированным нитридом алюминия  $\text{AlN}$ . Применение реактивного ионного травления кремния позволяет формировать из наномаски промежуточную кремниевую наномаску в слое a-Si для последующего травления, например, кварца и создания “аспектных” наноструктур на его поверхности. Применением “аспектных” наноструктур, получаемых при помощи реактивного ионного травления кремния через изготовленную многостадийным способом наномаску (рис. 3), может выступать нанофлюидика, где требуются протяженные наноканалы длиной в сотни микрометров и шириной 20–30 нм [15].

### Фотовольтаика

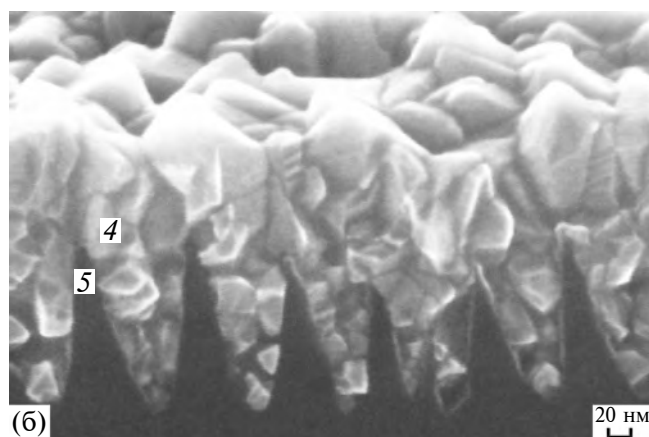
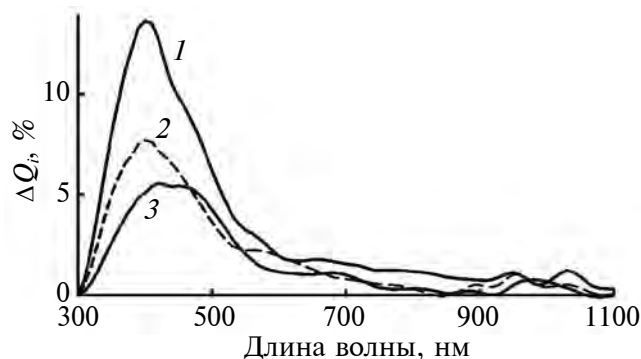
Массив остроконечных кремниевых нанохребтов с топологией обычной наномаски, полученный при помощи процессов реактивного ионного травления, представляет собой сильно поглощающую поверхность для света. Соответствующая наноструктура получила название “черный кремний” и нашла применение в фотоэлектрических солнечных элементах конструкции Laminated Grid Cell из мультикристаллического кремния со слоем прозрачного проводящего оксида (transparent conductive oxide) [16, 17]. На лицевой стороне солнечного элемента реализуется  $n$ – $p$ -переход. Контактная система солнечного элемента состоит из слоев прозрачного проводящего оксида и проволоочной контактной сетки на обеих сторонах элемента, прикрепленной низкотемпературным методом ламинирования одновременно к слою оксида и электрическим шинам.

Прототипы солнечного элемента изготовлены на пластинах с наноструктурированными участками  $2 \times 2$  см (“черный кремний”). Исходные пластины — пластины солнечного монокристаллического  $\text{Si}(100)$   $p$ -типа размером  $125 \times 125$  мм, толщиной около 200 мкм, с удельным сопротивлением 0.5–3 Ом·см. Наномаску на квадратных участках размером  $2 \times 2$  см лицевой стороны пластин изготавливали после формирования  $n$ – $p$ -перехода. В результате данного процесса с поверхности пластин удаляется слой кремния толщиной около 160 нм. Создание наноструктуры “черный кремний” осуществляли при помощи реактивного ионного травления кремния через наномаску в хлорной плазме с последующим удалением нарушенного слоя кремния толщиной 5–7 нм при помощи жидкостного травления в растворе  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ . Наноструктура представляет собой квазипериодический анизотропный планарный массив остроконечных нанохребтов с периодом  $\lambda \approx 80$  нм и высотой около 150 нм. В качестве проводящего оксида использовали  $\text{In}_2\text{O}_3$ , который при нанесении методом пиролиза пленкообразующего раствора при температуре подложки 475°C [16] (pyrgosol) полностью заполняет впадины между нанохребтами (заливает нанохребты, обеспечивая пассивацию их поверхности и хороший съем заряда). Слой оксида над нанохребтами составляет около 80 нм.

По причине разброса параметров на каждой исходной пластине изготавливали по два прототипа — один на основе наноструктуры “черный кремний”, второй, контрольный, — без наноструктуры для сравнения. В опытном прототипе гибридного солнечного элемента, созданного на основе наноструктуры “черный кремний” с  $\lambda = 70$  нм и слоя проводящего оксида, зарегистрирован эффект множественной экситонной генерации носителей заряда. В области вершин остроконечных нанохребтов достигают размера тела кремния около 10 нм, и реализуются условия множественной экситонной генерации [18, 19].

Для регистрации эффекта множественной экситонной генерации определяли внутренний квантовый выход  $Q_i$  прототипов солнечного элемента, который характеризует эффективность процесса генерации носителей заряда поглощенными фотонами. Его рассчитывают на основании измерений внешнего квантового выхода  $Q_e$  и коэффициента отражения  $R$  как  $Q_i = Q_e / (1 - R)$ . Спектральные зависимости приращений  $\Delta Q_i$  для солнечных элементов с наноструктурой “черный кремний” относительно элементов, прошедших те же технологические операции, но без формирования наноструктуры, представлены на рис. 4а. Прирост генерации





**Рис. 4.** Спектральная зависимость приращения внутреннего квантового выхода ( $\Delta Q_i$ ) для разных образцов прототипов солнечных элементов (1–3) на основе наноструктуры “черный кремний” (а). РЭМ-изображение скола образца солнечного элемента (вид под углом  $70^\circ$ ): 4 — слой прозрачного проводящего оксида, облегающий острые вершины кремниевых нанохребтов 5 (б). Размер поля зрения по горизонтали 586.7 нм.

носителей заряда в коротковолновой области спектра 300–500 нм является свидетельством в пользу проявления квантово-размерного эффекта множественной экситонной генерации. Именно в этой области спектра эффект зарегистрирован на кремнии [18, 19]. Максимальный прирост генерации носителей заряда наблюдается у образца солнечного элемента с наиболее заостренными вершинами нанохребтов (рис. 4а, кривая 1). По мере снижения остроты нанохребтов эффект генерации уменьшается (рис. 4а, кривые 2, 3). Следует отметить, что проявлению эффекта множественной экситонной генерации способствовало плотное прилегание слоя проводящего оксида непосредственно к вершинам кремниевых нанохребтов. Это обеспечивало хороший сбор сгенерированных носителей заряда (рис. 4б). Имеется теоретическое обоснование этого эффекта в одномерных наноструктурах (нанопроволоки, нанопики), в которых условий его

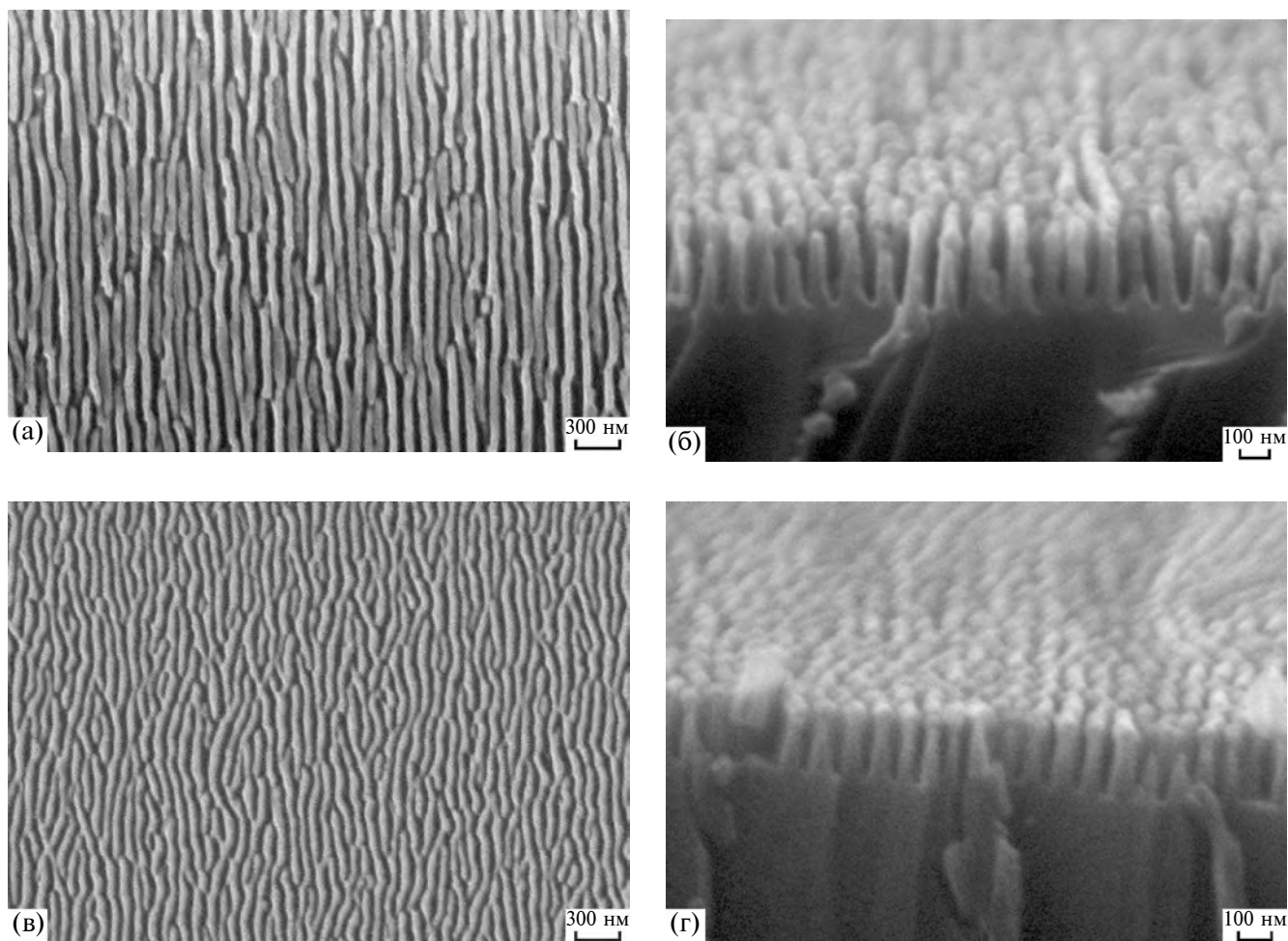
реализации легче достичь за счет менее жесткого пространственного ограничения по сравнению с квантовыми точками [20].

Описанный прототип солнечного элемента, по-видимому, является первым в мировой практике фотовольтаики гибридным кремниевым прибором, сочетающим классический режим работы с квантово-размерным эффектом.

#### Нанопроволочные поляризаторы

Нанопроволочный поляризатор (wire grid polarizer) представляет собой анизотропную по оптическим свойствам поверхность в виде периодического массива нанопроволок из проводящего материала на прозрачной подложке (стекло, кварц) с периодом в несколько раз меньше длины волны излучения. Для видимой и ближней инфракрасной областей спектра (400–1000 нм) наилучшим материалом нанопроволок является алюминий. Принцип функционирования нанопроволочного поляризатора основан на отражении от его поверхности компоненты падающего излучения с линейной поляризацией, параллельной нанопроволокам ( $R_p$ ), и пропускании компоненты излучения с поляризацией, перпендикулярной нанопроволокам ( $T_p$ ). В реальных условиях первая компонента не полностью отражается, и небольшая ее часть проникает через слой нанопроволок ( $T_s$ ). Контраст нанопроволочного поляризатора определяется отношением  $CR = T_p/T_s$ . Технология распространенных Al поляризаторов основана на нанопечати и лазерной интерференционной литографии [21–23].

Алюминиевые нанопроволочные поляризаторы для видимой области спектра ( $CR \approx 7.5 \times 10^4$ ,  $T_p = 80\%$ ) формировали путем напыления алюминия на массив кварцевых нанохребтов на всей поверхности кварцевых подложек размером  $12.5 \times 12.5$  мм. Массив нанохребтов создавали на основе наномаски, полученной в трехстадийном процессе, с периодом  $\lambda = 90$  нм на поверхности слоя а-Si и двухстадийного процесса реактивного ионного травления. На первой стадии травления в плазме  $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$  формировалась промежуточная наномаска в слое а-Si, остаточный слой а-Si толщиной около 50 нм травился до поверхности кварца. На второй стадии в плазме  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  осуществлялось травление кварца вплоть до полного исчезновения кремниевой промежуточной наномаски с образованием массива кварцевых нанохребтов высотой до 230 нм. На рис. 5а, б показаны вид сверху и поперечное сечение образца Al нанопроволочного поляризатора соответственно.



**Рис. 5.** РЭМ-изображения (виды сверху (а, в) и сколы под углом  $82^\circ$  (б, г)) образцов нанопроволочных поляризаторов: а, б — массив кварцевых нанохребтов на основе наномаски, изготовленной в многостадийном процессе, с периодом  $\lambda = 90$  нм, покрытых слоем Al с правой стороны (видимая область света); в, г — массив нанохребтов из a-Si на основе обычной наномаски с периодом  $\lambda = 70$  нм на поверхности кварца (ультрафиолетовая область спектра). Поверхности сколов покрыты тонким слоем золота толщиной 10 нм. Размер поля зрения по горизонтали: а — 4; б — 2; в — 4; г — 1.8 мкм.

В ультрафиолетовой области спектра (190–300 нм) лучшим материалом для нанопроволочного поляризатора является аморфный кремний a-Si [24–26]. У таких поляризаторов должен быть малый период нанопроволок (меньше 100 нм), и отношение высоты к их ширине должно быть больше пяти [27]. Такие требования трудно выполнить. Несмотря на малые значения периода нанопроволок 50 нм на длине волны излучения 300 нм, контраст Si нанопроволочного поляризатора составил  $CR = 10$  ( $T_p = 20\%$ ) [25]. Столь низкий уровень  $CR$ , вероятно, обусловлен как ограниченной высотой нанопроволок 32 нм, так и значительными возмущениями нанорисунка, сформированного методом блок-сополимерной литографии. Изготовленный при помощи электронно-лучевой литографии нанопроволочный поляризатор из a-Si с периодом 140 нм и вы-

сотой нанопроволок 80 нм показал следующие характеристики на длине волны 365 нм:  $CR = 90$ ,  $T_p = 42\%$  [26].

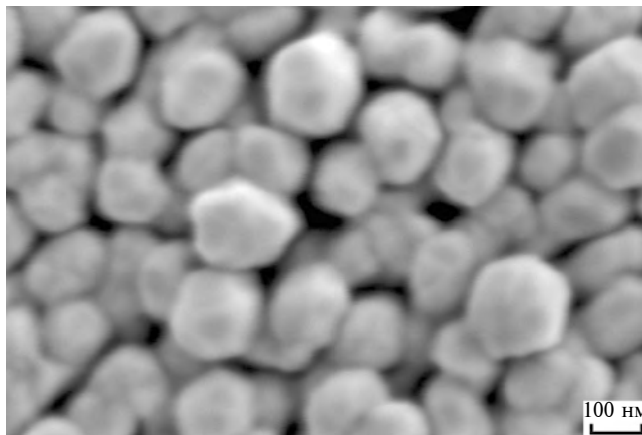
Массивы нанохребтов в слое a-Si, сформированные на основе обычной наномаски с  $\lambda = 70$  нм и реактивного ионного травления кремния, представляют собой высококонтрастные нанопроволочные поляризаторы с  $CR = 1.9 \times 10^4$  и пропусканием  $T_p = 20\%$  (рис. 5в, г). Прототипы кремниевых нанопроволочных поляризаторов располагались на участках размером  $5 \times 5$  мм в центре кварцевых подложек размером  $12.5 \times 12.5$  мм. Следует отметить, что эти поляризаторы обладают высокой термической стойкостью. Их характеристики стабильны вплоть до температуры  $650^\circ\text{C}$ , при которой начинается кристаллизация a-Si. Это важно для промышлен-

ных применений, когда поглощение интенсивного потока излучения приводит к значительному нагреву поляризатора.

*Поверхностно-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния света*

Металлические наноструктуры в основном из серебра и золота используют в качестве подложек в поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (surface enhanced Raman spectroscopy) для определения малых концентраций органических молекул в биомедицинских приложениях. Такие подложки характеризуются фактором усиления  $EF$ , который показывает, во сколько раз комбинационное рассеяние усиливается подложкой. Подложки для поверхностно-усиленной КРС изготавливают на основе наноструктур различных типов: самоформируемых кремниевых нанопиков [28], кремниевых микропирамид [29], литографически формируемых резонансных наноструктур в слое оксида кремния на кремнии [30] и на основе пористого кремния [31]. Интерес представляют возможности наноструктурирования кремния при помощи технологии получения волнообразных структур для создания кремниевых подложек для КРС.

Подложки для поверхностно-усиленной КРС на основе наноструктуры “черный кремний” с периодом  $\lambda \approx 80$  нм и высотой кремниевых нанохребтов 140 нм с массовой толщиной напыленного слоя серебра около 200 нм показали  $EF = 2 \times 10^7$  на молекулах родамина 6Ж при облучении лазером с длиной волны 532 нм. Дополнительно удалось создать фрагментированную наномаску в виде плотного массива наноточек. Она получается в двухстадийном процессе ионного распыления. На первой стадии формируется обычная наномаска с периодом около 70 нм при угле бомбардировки  $\theta_1 = 53^\circ$ , на второй стадии устанавливают угол бомбардировки  $\theta_2 = 65^\circ$  и плоскость ионной бомбардировки под углом  $\phi = 55^\circ$  относительно первоначальной плоскости бомбардировки. Энергия ионов на обеих стадиях составляет  $E_1 = E_2 = 5$  кэВ, дозы ионов также совпадают. На основе фрагментированной наномаски и процесса реактивного ионного травления был получен массив нанопиков с плотностью  $5 \times 10^9$  см $^{-2}$  и высотой около 260 нм. Подложка для поверхностно-усиленной КРС на основе этого массива нанопиков с напыленным на них магнетронным методом слоем серебра массовой толщиной около 200 нм (рис. 6) показала  $EF = 5 \times 10^7$  для родамина 6Ж.



**Рис. 6.** РЭМ-изображение (вид сверху) образца подложки для поверхностно-усиленной КРС, полученной на основе плотного массива кремниевых нанопиков с напыленным слоем серебра. Размер поля зрения по горизонтали 1.2 мкм.

*Начальные стадии кристаллизации лизоцима*

Актуальным направлением исследований в мировой практике является поиск эффективных подложек (templates) для кристаллизации белков. Для медицины и биологии требуется получение качественных дифрагирующих кристаллов для изучения внутреннего строения белков методами рентгеноструктурного анализа и структурной нейтронографии и их функционирования в живых системах. Широкий спектр работ был посвящен методам кристаллизации белков на различных подложках, содержащих нанопоры с размерами от нескольких до сотен нанометров [32–34]. Актуально также получение пленок для рентгеноструктурного анализа белков [35] и для создания биосенсоров и гибридных систем [36]. Белковые пленки формируют методами Ленгмюра–Блоджетт [35] и Ленгмюра–Шеффера [36]. Упаковку, периодичность и морфологию, например, кристаллов и пленок белка лизоцима экспрессно определяли при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) [37]. На основании вышеизложенного наноструктурированные кремниевые подложки представляются перспективными для апробации роста белковых пленок и кристаллизации белков.

Роль наноструктуры в подложке для роста белковых пленок и кристаллов состоит в следующем. Устройство структуры в виде плотного массива наноканавок предназначено для обеспечения повышенной степени захвата белковых молекул (коэффициента прилипания) и локализации их в наноканавках. Благодаря пространственному ограничению в наноканавках в растворе белка будут создаваться условия пресыщения. Таким

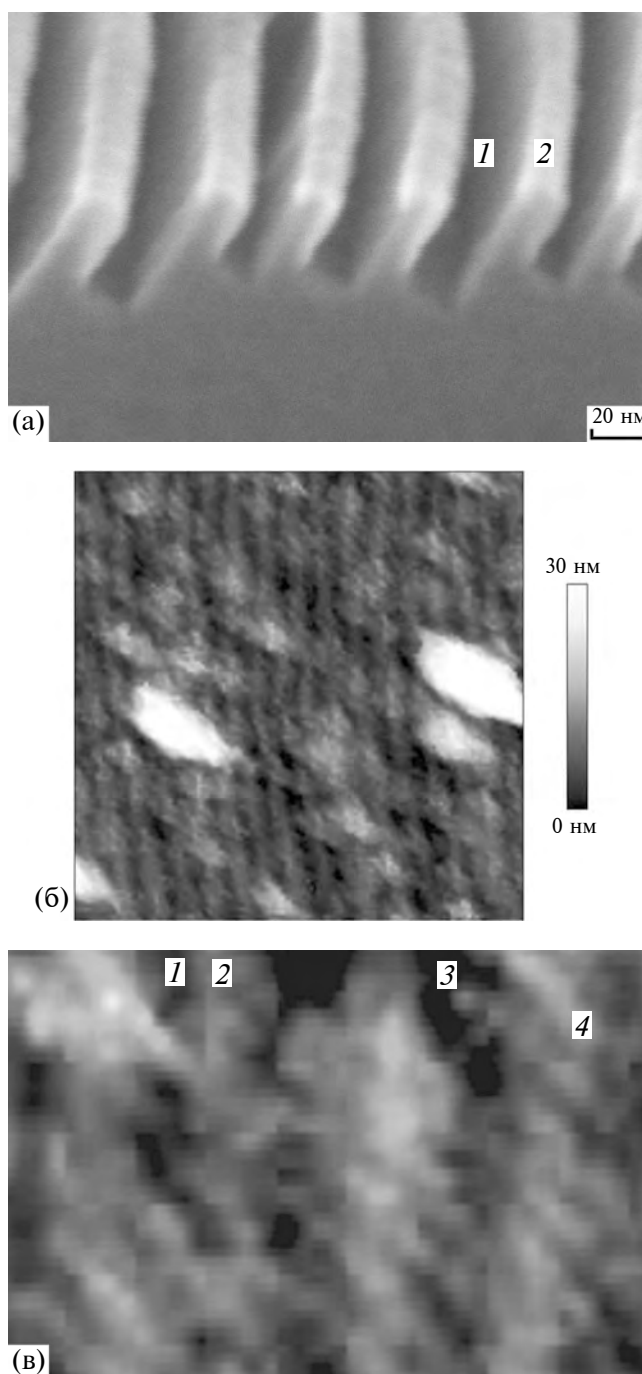
образом может быть реализован рост белковой пленки на наноструктуре.

Наноструктура Si(113) имеет более замкнутую геометрию наноканавок (рис. 7а) по сравнению с наноструктурами Si(100) и Si(110) (рис. 2б, в). Исходя из геометрии наноканавок предполагалось, что наноструктурированная поверхность Si(113) будет обладать повышенной способностью захвата (коэффициентом прилипания) белковых молекул из раствора в наклонные наноканавки. Ниже представлены результаты исследования начальных стадий кристаллизации белка лизоцима на поверхности наноструктур Si. Осаждение молекул лизоцима на поверхность подложек осуществляли методом “висячей капли” из солевого раствора с низкой концентрацией белка для реализации отложенного начала кристаллизации.

Предположение о повышенной способности захвата белковых молекул наноструктурой Si(113) подтверждено результатами АСМ-анализа поверхности подложек. Активная нуклеация лизоцима наблюдается по всей поверхности наноструктуры в течение 3 ч с момента помещения раствора белок–соль на подложку. Подложки наноструктурированного Si(100) и Si(110) проявляют существенно меньшую эффективность захвата молекул. В случае гладкой поверхности кремниевой пластинки нуклеации не обнаружено после 5 ч осаждения лизоцима.

На АСМ-изображениях (рис. 7б, в) фиксируются отдельные нанозлементы (3) размером около 4 нм, близким к размеру глобулы лизоцима. Устройство белковой структуры на поверхности наноструктурированного Si(113) проиллюстрировано на рис. 7. Непосредственно на вершинах кремниевых нанополосок (2) наблюдается формирование нанообразований в виде линейных цепочек глобул лизоцима протяженностью 20–40 нм (4). Цепочки глобул выстраиваются в цуги на вершинах нанополосок. Периодичность линейных цепочек в цуге около 10 нм. Период в массиве цугов отвечает периоду наноструктурированного Si(113)  $\lambda = 40$  нм. Образование описанной белковой структуры является начальной стадией осаждения лизоцима на поверхности Si(113). В свою очередь с появлением цугов на них формируются конгломераты глобул лизоцима и субмикронных кристаллитов.

Процесс образования белковой структуры представляется следующим образом. Наноструктура Si(113) обеспечивает эффективный захват молекул лизоцима в области наклонных наноканавок 1, где создается пересыщенный раствор. Ширина наноканавок менее 20 нм, что затруд-



**Рис. 7.** Наноструктурированная подложка для роста белковых пленок: а — РЭМ-изображение (под углом  $70^\circ$ ) скола наноструктуры Si(113), полученной на основе наномаски, изготовленной в многостадийном процессе, с периодом  $\lambda = 40$  нм и жидкостного анизотропного травления кремния Si(113), размер поля зрения по горизонтали 234.7 нм; б — АСМ-изображение поверхности белковой пленки лизоцима (скан  $640 \times 640$  нм), осажденной на поверхность наноструктуры Si(113); в — увеличенный фрагмент верхней части АСМ-изображения  $180 \times 130$  нм: 1 — наноканавка; 2 — нанополоска; 3 — отдельная глобула лизоцима; 4 — линейная цепочка глобул лизоцима.

няет образование в них устойчивых критических зародышей. Наноканавки выступают источником молекул белка на вершинах кремниевых нанополосок 2, где нет геометрических ограничений на формирование линейных цепочек глобул и микрокристаллитов.

На поверхности белковой структуры присутствуют как отдельные молекулы белка (мелкие светлые точки) и их скопления, так и крупные кристаллиты субмикронных размеров до 0.2 мкм (рис. 76). На АСМ-изображениях обращает на себя внимание следующий удивительный факт. Цепочки глобул лизоцима на вершинах кремниевых нанополосок имеют единую ориентацию по всему массиву (рис. 76, в). Они ориентированы под углом около  $60^\circ$  к направлению нанополосок. Такая же ориентация наблюдается и для субмикронных кристаллитов (рис. 76). В вышеизложенном рассматривались цепочки глобул (мономеров) лизоцима. Однако периоды элементов в цепочках по размеру наиболее отвечают октамеры лизоцима как стабильные олигомеры [38]. Октамеры лизоцима, по-видимому, образуются в условиях пересыщения раствора белка в наноканавках.

Увеличение длительности осаждения лизоцима от 3 до 5 ч не приводит к каким-либо принципиальным изменениям в морфологии поверхности. Сама белковая структура в виде массива цугов стала несколько плотнее. Плотности субмикронных кристаллитов близки в случае длительностей осаждения лизоцима в течение 3 и 5 ч. Процессы на поверхности стабилизировались. Образование цугов из линейных цепочек, вероятно, затрудняет как попадание молекул лизоцима в наноканавки, так и их выход в область вершин нанополосок. При смыкании соседних цугов формируется более плотная белковая структура. Наноканавки перестают функционировать как источники белковых молекул, и ростовые процессы прекращаются. Возможно, из-за низкой концентрации белка в растворе и высокой степени захвата молекул лизоцима в наклонных наноканавках Si(113) белок из раствора в основном концентрируется в наноканавках, которые и служат главным его источником для ростовых процессов на поверхности наноструктуры.

В результате экспериментов по осаждению лизоцима на подложках из наноструктурированного Si методом “висячей капли” из солевого раствора с низкой концентрацией белка (отложенное начало кристаллизации) было выявлено образование белковой наноструктуры на поверхности Si(113). Эта структура отвечает начальной стадии осаждения лизоцима и представляет собой плотный и однородный массив периодических цугов, со-

стоящих из цепочек октамеров лизоцима. На наноуровне она имеет черты монокристалличности. Октамеры лизоцима во всем массиве по поверхности выстраиваются единым линейным образом. Ориентация белковой структуры передается субмикронным кристаллитам, зарождающимся на ее поверхности.

Представляет интерес проведение экспериментов с подложками наноструктурированного Si(113) по осаждению лизоцима из насыщенных растворов белка с вариацией его концентрации. Образующаяся на начальной стадии белковая структура будет играть роль виртуальной биоматрицы для последующей стадии нарастания субмикронных кристаллитов и их коалесценции в монокристаллическую сплошную пленку и далее в кристалл. Для ростовых экспериментов с более крупными белковыми молекулами могут быть использованы подложки наноструктурированного Si(113) с периодом, увеличенным до  $\lambda = 80$  нм (рис. 2г).

Разработки миниатюрных устройств для кристаллизационных экспериментов в нанолитровых объемах также вызывают интерес [39]. Наноструктура Si(113) может быть создана на кремниевой пластинке на заданных локальных участках с размерами, например, 10–500 мкм. Это позволит локализовать рост белковых монокристаллических пленок микронной толщины (основа биосенсоров) и выращивать индивидуальные белковые кристаллы в массиве ростовых ячеек (кристалл в чипе).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена базовая технология, в основе которой лежит формирование волнообразной наноструктуры на поверхности кремния при распылении наклонным пучком ионов азота. Волнообразная наноструктура — это твердая наномаска, плотный массив нанополос из нитрида кремния с периодом в интервале 30–90 нм. Приведены примеры индуцирования пространственной когерентности наномаски за счет формирования резких геометрических границ. Сочетание наномаски и процессов травления дает широкий спектр наноструктур, которые могут найти применение в различных высоких технологиях. Зарегистрирован эффект множественной экситонной генерации в прототипах солнечных элементов на основе наноструктуры “черный кремний”. Показаны прототипы нанопроволочных поляризаторов, наноструктурированных кремниевых подложек для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Представле-

ны результаты исследования начальных стадий кристаллизации белка лизоцима на наноструктурированных кремниевых подложках.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность профессору Е. Пешковой за проведение экспериментов по осаждению лизоцима на поверхность наноструктурированного Si и получение АСМ-изображений.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Navez M., Sella C., Chaperot D. // C.R. Acad. Sci. Paris. 1962. V. 254. P. 240.
2. Carter G., Vishnyakov V., Nobes M.J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 115. P. 440. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(95\)01522-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(95)01522-1)
3. Erlebacher J.D., Aziz M.J., Chason E., Sinclair M.B., Floro J.A. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 11. P. 2330. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2330>
4. Elst K., Vandervorst J., Alay J., Snauwaer J., Hellemans L. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993. V. 11. № 6. P. 1968 <https://doi.org/10.1116/1.586529>
5. Macko S., Frost F., Ziberi B., Forster D.F., Michely T. // Nanotechnology. 2010. V. 21. № 8. P. 085301. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/8/085301>
6. Vajo J.J., Doty R.E., Cirlin E.H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14. № 5. P. 2709. <https://doi.org/10.1116/1.580192>
7. Alkemade P.F.A., Jiang Z.X. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19. № 5. P. 1699. <https://doi.org/10.1116/1.1389903>
8. Wittmaack K. // Surf. Sci. 1999. V. 419. P. 249.
9. Смирнова М.А., Бачурин В.И., Чурилов А.Б. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 3.3. С. 8. <https://doi.org/10.18721/JPM.153.301>
10. Kataoka Y., Wittmaack K. // Surf. Sci. 1999. V. 424. P. 299.
11. Smirnov V.K., Kibalov D.S., Krivelevich S.A., Lepshin P.A., Potapov E.V., Yankov R.A., Skorupa W., Makarov V.V., Danilin A.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 147. P. 310. Doi: 10.1016/S0168-583X(98)00610-7
12. Смирнов В.К., Кибалов Д.С. // Тр. XIX междунар. конф. "Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2009". Звенигород, 2009. Т. 1. С. 36.
13. Rudy A.S., Smirnov V.K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 159. P. 52. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00490-5](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00490-5)
14. Bachurin V.I., Lepshin P.A., Smirnov V.K. // Vacuum. 2000. V. 56. № 4. P. 241. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00194-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00194-3)
15. Reisner W., Morton K.J., Riehn R., Wang Y.M., Yu Z., Rosen M., Sturm J.C., Chou S.Y., Frey E., Austin R.H. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. № 19–20. P. 196101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.196101>
16. Унтила Г.Г., Кост Т.Н., Чеботарева А.Б., Белосусов М.Э., Самородов В.А., Поройков А.Ю., Тимофеев М.А., Закс М.Б., Ситников А.М., Солодуха О.И. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. Вып. 3. С. 379.
17. Унтила Г.Г., Кост Т.Н., Чеботарева А.Б., Закс М.Б., Ситников А.М., Солодуха О.И. // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. Вып. 11. С. 1393.
18. Beard M.C., Knutsen K.P., Yu P., Luther J.M., Song Q., Metzger W.K., Ellingson R.J., Nozik A.J. // Nano Lett. 2007. V. 7. № 8. P. 2506. <https://doi.org/10.1021/nl071486l>
19. Nozik A.J. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 457. P. 3. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.03.094>
20. Jacobs S., Levy M., Marchena E., Honsberg C.B. // Proc. 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. San Diego, 2008. P. 4922718. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2008.4922718>
21. Ahn S.W., Lee K.D., Kim J.S., Kim S.H., Park J.D., Lee S.H., Yoon P.W. // Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 1874. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/9/076>
22. Kim S.H., Park J.-D., Lee K.-D. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 4436. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/17/025>
23. George M.C., Wang B., Petrova R., Li H., Bergquist J. // Proc. SPIE. 2013. V. 8704. P. 87042E. <https://doi.org/10.1117/12.2016221>
24. Pelletier V., Asakawa K., Wu M., Adamson D.H., Register R.A., Chaikin P.M. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 211114. <https://doi.org/10.1063/1.2206100>
25. Papalia J.M., Adamson D.H., Chaikin P.M., Register R.A. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 084305. <https://doi.org/10.1063/1.3354099>
26. Weber T., Kroker S., Käsebier T., Kley E.-B., Tünnermann A. // Appl. Opt. 2014. V. 53. № 34. P. 8140. <https://doi.org/10.1364/AO.53.008140>
27. Siefke T., Kroker S., Pfeiffer K., Puffky O., Dietrich K., Franta D., Ohlídal I., Szeghalmi A., Kley E.-B., Tünnermann A. // Adv. Opt. Mater. 2016. V. 4. № 11. P. 1780. <https://doi.org/10.1002/adom.201600250>
28. Schmidt M.S., Boisen A., Hübner J. // Proc. 8th IEEE Conference on Sensors. Christchurch, New Zealand, 2009. P. 1763. <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2009.5398468>
29. Кукушкин В.И., Гришина Я.В., Егоров С.В., Соловьев В.В., Кукушкин И.В. // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. Вып. 8. С. 572. <https://doi.org/10.7868/S0370274X16080038>

30. Zhang C., Jiang S.Z., Yang C., Li C.H., Huo Y.Y., Liu X.Y., Liu A.H., Wei Q., Gao S.S., Gao X.G., Man B.Y. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 25243.  
<https://doi.org/10.1038/srep25243>
31. Bandarenka H.V., Girel K.V., Zavatski S.A., Panarin A., Terekhov S.N. // *Materials*. 2018. V. 11. № 5. P. 852.  
<https://doi.org/10.3390/ma11050852>
32. Nanev C.N., Saridakis E., Chayen N.E. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 35821.  
<https://doi.org/10.1038/srep35821>
33. Krauss I.R., Merlino A., Vergara A., Sica F. // *Int. J. Mol. Sci.* 2013. V. 14. P. 11643.  
<https://doi.org/10.3390/ijms140611643>
34. Pechkova E., Bragazzi N.L., Nicolini C. // *NanoWorld J.* 2015. V. 1. № 2. P. 46.  
<https://doi.org/10.17756/nwj.2015-006>
35. Pechkova E., Nicolini C. // *NanoWorld J.* 2018. V. 8. № 8. P. 48.  
<https://doi.org/10.17756/nwj.2018-060>
36. Бойкова А.С., Дьякова Ю.А., Ильина К.Б., Марченкова М.А., Серегин А.Ю., Просеков П.А., Волковский Ю.А., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 5. С. 703.  
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050065>
37. Pechkova E., Sartore M., Giacomelli L., Nicolini C. // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. P. 093704.  
<https://doi.org/10.1063/1.2785032>
38. Дьякова Ю.А., Ковальчук М.В. // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 5. С. 831.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476122050034>
39. Попов А.М., Дороватовский П.В., Мамичев Д.А., Марченкова М.А., Николаева А.Ю. // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 2. С. 259.  
<https://doi.org/10.1134/S002347611902022X>

## Self-Forming Silicon Nitride Nanomask and its Applications

V. K. Smirnov<sup>1,2,\*</sup>, D. S. Kibalov<sup>1,2</sup>, P. A. Lepshin<sup>2</sup>, I. V. Zhuravlev<sup>2</sup>, G. F. Smirnova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Valiev Institute for Physics and Technology RAS, NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150067 Russia

<sup>2</sup>LLC Quantum Silicon, Moscow, 107078 Russia

\*e-mail: [smirnov@wostec.ru](mailto:smirnov@wostec.ru)

Self-forming wave-ordered structure arises on the surface of single-crystal or amorphous silicon during its sputtering with an inclined beam of nitrogen ions. The wave-ordered structure is a solid nanomask, a dense array of silicon nitride nanostripes with a period in the range 30–90 nm. The induced spatial coherence of the nanomask due to the formation of sharp geometric boundaries on silicon surface in the areas of ion bombardment is considered. Based on the nanomask and etching processes (wet and dry), various nanostructures are formed, which are used in different high technologies. Prototypes of solar cells, nanowire grid polarizers, and nanostructured silicon substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy have been created. The results of a study of the initial stages of lysozyme protein crystallization on nanostructured silicon substrates are presented.

**Keywords:** layer modified by ion bombardment, ion sputtering, ripples, self-forming nanostructures, anisotropic etching of silicon, quantum size effect, ordered protein films.



УДК 538.95

## ОКИСЛЕНИЕ И ТРАВЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК РУТЕНИЯ В КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ НИЗКОЙ ЭНЕРГИИ ИОНОВ

© 2024 г. И. И. Амиров<sup>а, \*</sup>, Н. В. Алов<sup>б</sup>, П. Ю. Шаранов<sup>б</sup>, Т. В. Рахимова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150067 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ildamirov@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 12.06.2024 г.

Принята к публикации 12.06.2024 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что окисление тонких пленок рутения в кислородной плазме с добавкой 5% инертных газов (Ar или Kr) происходит с образованием оксидного слоя  $\text{RuO}_2$ . Обнаружено, что с увеличением энергии ионов от 20 до 140 эВ содержание кислорода в приповерхностном слое увеличивается от 60 до 70 ат. %. Скорость травления Ru также возрастала в несколько раз. Такая симбатная зависимость объясняется тем, что ионная бомбардировка поверхности стимулирует не только удаление слабосвязанных оксидов металла на поверхности, но также способствует их ускоренному образованию на поверхности. Лимитирующей стадией травления является удаление слаболетучих оксидов металла. Смещение пиков дублета  $\text{Ru}3d$ , изменение их относительной интенсивности в зависимости от энергии ионов, а также наличие обогащенного кислородом слоя на поверхности  $\text{RuO}_2$  свидетельствует о том, что в процессе плазменной обработки на поверхности может образоваться оксид  $\text{RuO}_3$ .

**Ключевые слова:** пленка рутения, кислородная плазма, окисление, травление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оксиды рутения.

DOI: 10.31857/S1028096024110095, EDN: REOQKV

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки Ru и  $\text{RuO}_2$  являются одними из перспективных материалов наноэлектроники. Их используют в качестве электродов конденсаторов элементов памяти [1–4], материалов металлизации интегральных схем с размерами элементов до 10 нм [5–7]. Кроме того, они обладают каталитическими свойствами и находят применение в синтезе различных соединений [8]. Поэтому исследованию процессов термического и плазмохимического окисления и травления рутения посвящено много работ [9–19]. Показано, что травление Ru в кислородной плазме происходит с образованием на поверхности диоксида  $\text{RuO}_2$  [12, 13]. Поэтому процессы травления Ru и  $\text{RuO}_2$  одинаковы [10]. Полагают, что летучим продуктом реакций рутения с кислородом может быть  $\text{RuO}_4$  [6, 10, 13]. Однако при травлении Ru в кислородной плазме методом масс-спектро-

метрии ион  $\text{RuO}_4^+$  не был зарегистрирован. Он был обнаружен только в плазме  $\text{O}_2/\text{Cl}_2/\text{Ar}$  [12]. Высшие оксиды рутения не были обнаружены на поверхности Ru методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) после ее термического окисления, в том числе при анализе in situ [14–16]. На поверхности был обнаружен только диоксид  $\text{RuO}_2$ . Установлено, что после обработки поверхности Ru в кислородной плазме пики дублетного спектра уровней  $\text{Ru}3d$  смещаются и уменьшается их интенсивность в зависимости от времени обработки [13]. Наблюдаемое уширение линии  $\text{Ru}3p_{3/2}$  (спин-дублет  $\text{Ru}3p_{3/2}-3p_{1/2}$ ) может свидетельствовать о наличии на поверхности избыточного кислорода. С использованием методики определения содержания кислорода в оксиде металла можно найти избыток кислорода в пленке и высшие оксиды металла в поверхностном слое [20, 21]. Целью

настоящей работы было исследование процессов окисления и травления пленок рутения в кислородной плазме в зависимости от энергии ионов кислорода, определение степени окисления поверхностного слоя рутения при различной энергии ионов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в двухкамерном реакторе в плазме индукционного ВЧ-разряда ( $f = 13.56$  МГц,  $W = 800$  Вт) в кислородной плазме с малой (5%) добавкой криптона и аргона. Плазма генерировалась в разрядной камере, из которой она распространялась в реакционную камеру. Травление образцов, установленных на алюминиевом держателе на ВЧ-электроре, проводили в реакционной камере. На электрод подавали ВЧ-смещение от отдельного генератора ( $f = 13.56$  МГц,  $W = 600$  Вт). В зависимости от ВЧ-мощности смещения на электроре устанавливался определенный отрицательный потенциал смещения  $-U_{см}$ , который определял энергию падающих ионов [22]. Энергия ионов определялась выражением  $E_i = e(|U_{см} - U_{пл}|)$ , где  $U_{пл}$  — потенциал плазмы  $\sim 20$  эВ. Подробно конструкция реактора приведена в [23]. Условия проведения эксперимента были следующими:  $W = 800$  Вт,  $P = 0.6$  Па, расход газа  $Q = 55$  см<sup>3</sup>/мин (при стандартных условиях). Плотность ионного потока на поверхность, которую определяли из зондовых измерений и измерений зависимости  $U_{см}(W_{см})$  [23] была равна 0.75 мА/см<sup>2</sup>. В качестве зонда использовали вольфрамовую проволоку диаметром 0.1 мм и длиной 9 мм. Плотность ионного тока определяли по ионной ветви вольт-амперной характеристики зонда.

Пленки Ru толщиной 20–25 нм наносили магнетронным способом на подложку Ti (5 нм) на окисленную поверхность кремниевой пластины. Состав поверхности пленки Ru до и после обработки в плазме определяли методом РФЭС на электронном спектрометре Leybold LHS-10 (Германия). В качестве источника возбуждения использовали рентгеновское излучение  $AlK_{\alpha}$  с энергией 1486.6 эВ. Рентгеновская трубка расположена под углом 45° к поверхности образца, а полусферический электростатический анализатор энергии фотоэлектронов — перпендикулярно этой поверхности. РФЭС-спектры измеряли в камере анализа электронного спектрометра в условиях высокого вакуума ( $p = 5.10$ – $8$  мбар). Очистку поверхности проводили в камере подготовки ( $p = 5.10$ – $6$  мбар) с помощью бомбардировки ионами  $Ar^+$  с энергией 3 кэВ и плотностью тока 10 мкА/см<sup>2</sup> в течение 10 мин. Скорость травления поверхности оксидов

металлов в этих экспериментальных условиях составляет примерно 1.5 нм/мин.

Скорость травления пленки Ru определяли по времени травливания пленки металла известной толщины. Окончание травления контролировали лазерно-рефлектометрическим способом по изменению сигнала отражения лазерного луча в момент травливания пленки металла [23]. Морфологию поверхности пленок Ru определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ поверхности исходного образца Ru методом РФЭС показывает, что спектр уровня  $Ru3d$  характерен для естественного оксидного слоя  $RuO_2$  — наблюдается смещение влево дублетного спектра металлического Ru (рис. 1). Металлический спектр  $Ru3d$  (спектр 1) возникал после обработки поверхности ионным пучком аргона. Он состоял из двух спин-орбитальных компонент, относящихся к  $Ru3d_{5/2}$  и  $Ru3d_{3/2}$ , при 280.2 и 284.4 эВ соответственно [10, 18]. Компоненты  $Ru3d$  диоксида рутения  $RuO_2$  были смещены на 0.9 эВ и наблюдались при 281.1 и 285.3 эВ соответственно [8, 18].

После обработки поверхности образца в плазме  $O_2 + 5\%$  Кг при комнатной температуре в течение 360 с и минимальной энергии ионов  $\sim 40$  эВ тонкая структура РФЭС-спектра значительно изменилась. Наблюдается большой сдвиг основных линий  $Ru3d$  и изменение соотношения интенсивностей линий в дублете  $Ru3d$  (рис. 2). Максимумы интенсивностей компонент  $Ru3d_{5/2}$

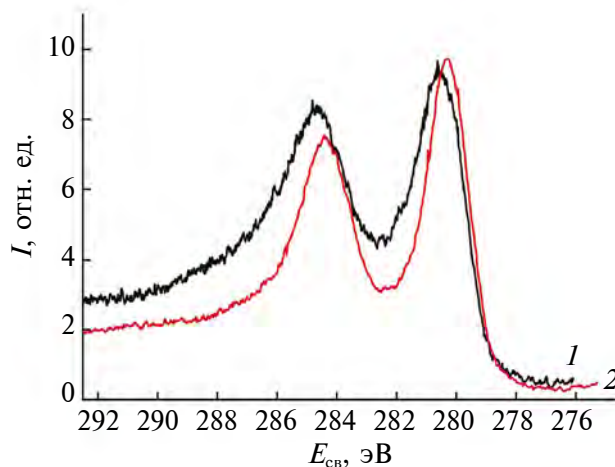


Рис. 1. РФЭС-спектры уровней  $Ru3d$  поверхности исходной пленки с естественным оксидным слоем рутения (1) и после очистки ее с помощью бомбардировки ионным пучком аргона (2).

и  $\text{Ru}3d_{3/2}$  находятся при энергии связи 281.0 и 285.2 эВ соответственно. Обработка поверхности пленки Ru при минимальной энергии 20 эВ в течение 120 и 480 с показала максимумы интенсивностей пиков  $\text{Ru}3d_{3/2}$  и  $\text{Ru}3d_{5/2}$  при одинаковой энергии связи 280.5 и 284.3 эВ соответственно (рис. 3). С увеличением времени обработки уменьшались высоты левого крыла  $\text{Ru}3d_{5/2}$  и правого крыла  $\text{Ru}3d_{3/2}$ . Концентрация кислорода в поверхностном слое с увеличением времени обработки от 120 до 480 с уменьшается от 56 до 49.5%. Это свидетельствует об изменении плотности оксидного слоя и/или его толщины. Такое уменьшение содержания кислорода в пленке может быть связано с более высокой температурой образца в результате его нагрева плазмой в процессе экспонирования.

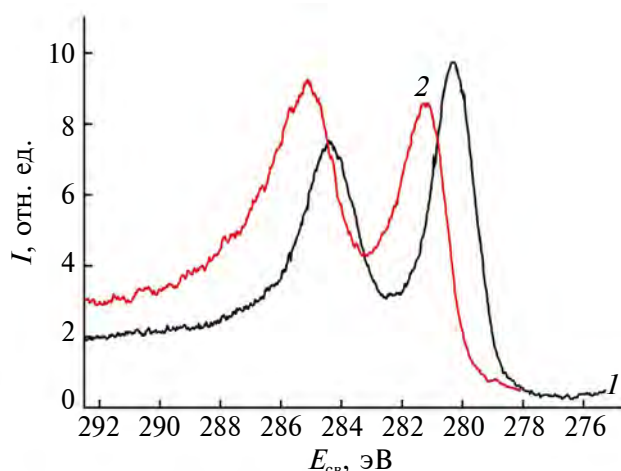


Рис. 2. РФЭ-спектры уровня  $\text{Ru}3d$  чистой поверхности Ru (1) и после воздействия плазмы  $\text{O}_2+5\% \text{ Kr}$  при энергии ионов  $\sim 40$  эВ в течение 360 с (2).

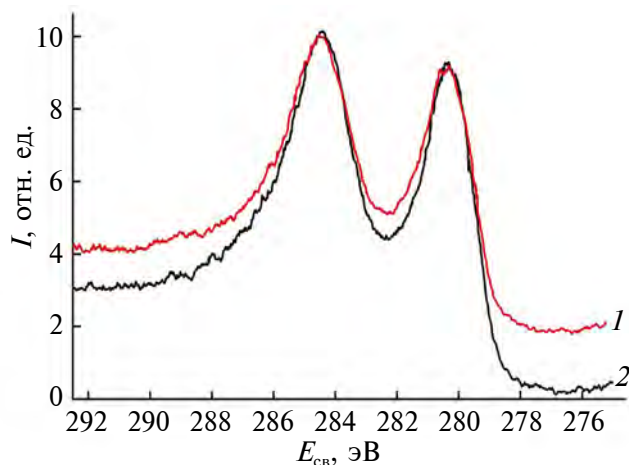


Рис. 3. РФЭ-спектры уровней  $\text{Ru}3d$  поверхности пленки Ru, обработанной в плазме  $\text{O}_2+5\% \text{ Kr}$  при энергии 20 эВ в течение 120 (1) и 480 с (2).

С увеличением энергии бомбардирующих ионов от 40 до 150 эВ вид спектров  $\text{Ru}3d$  сильно изменяется (рис. 4). Ширина пика  $\text{Ru}3d_{3/2}$  увеличивается, однако высота пиков  $\text{Ru}3d_{5/2}$  изменяется немонотонно. Наиболее резко максимум пика  $\text{Ru}3d_{3/2}$  возрастает при энергии 150 эВ, но он не сдвигается. В обоих случаях бомбардировки ионами максимумы пиков наблюдаются при одной энергии  $\sim 284.5$  эВ. Максимумы пиков  $\text{Ru}3d_{5/2}$  также наблюдались при одинаковой энергии  $\sim 280.5$  эВ.

С увеличением энергии ионов степень окисления поверхности пленки Ru линейно увеличивается от 60 до 70% (рис. 5). Скорость травления Ru также линейно увеличивается как в плазме  $\text{O}_2+5\% \text{ Kr}$ , так и в плазме  $\text{O}_2+5\% \text{ Ar}$ . Та-

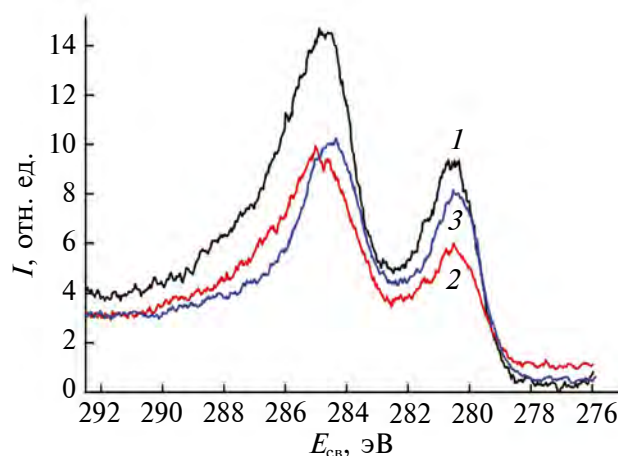


Рис. 4. РФЭ-спектры уровней  $\text{Ru}3d$  поверхности пленки Ru, обработанной в плазме  $\text{O}_2+5\% \text{ Kr}$  в течение 240 с при энергии 150 (1), 100 (2) и 60 эВ (3).

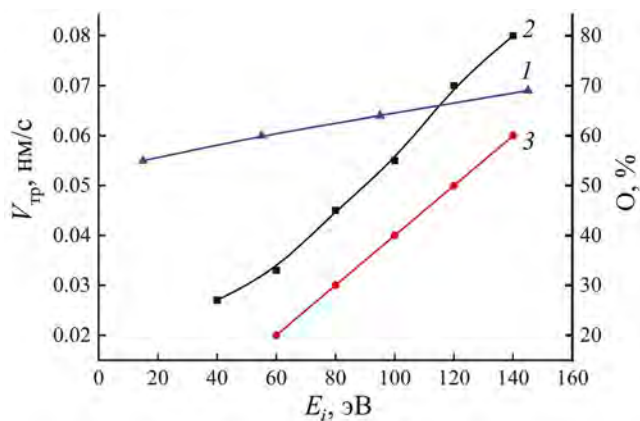


Рис. 5. Зависимость содержания кислорода в пленке (1) и скорости травления Ru в плазме  $\text{O}_2+5\% \text{ Ar}$  (2) и  $\text{O}_2+5\% \text{ Kr}$  (3) от энергии бомбардирующих ионов.

кая симбатная зависимость объясняется тем, что ионная бомбардировка поверхности не только стимулирует удаление слабосвязанных оксидов металла на поверхности, но и также ускоряет их образование на поверхности. Лимитирующей стадией травления является удаление слаболетучих оксидов. Небольшое различие в абсолютной величине скорости травления Ru в плазме  $O_2+5\%$  Kr и  $O_2+5\%$  Ar может быть обусловлено разной концентрацией атомов кислорода. Однако в обоих случаях поверхность бомбардируют только ионы кислорода.

РФЭ-спектры уровней  $Ru3d$  после обработки в кислородной плазме сильно отличались от спектров  $Ru3d$ , полученных при длительном термическом окислении при температурах, близких к  $500^\circ C$  [19]. В последнем случае также наблюдались сдвиги линий спин-орбитального дублета  $Ru3d$ , по мере увеличения температуры окисления Ru величины пиков  $Ru3d_{5/2}$  и  $Ru3d_{3/2}$  уменьшались. Это изменение относили к образованию на поверхности стехиометрического слоя рутила  $RuO_2$  [19]. Термически окисленный рутений включает слои  $RuO_2$  с низкой и высокой плотностью [15]. Однако в работе после обработки поверхности в плазме кислорода наблюдался более сильный сдвиг уровней  $Ru3d$ , сильное увеличение пика  $Ru3d_{3/2}$  и уменьшение пика  $Ru3d_{5/2}$ . Наблюдаемое значительное изменение уровней  $Ru3d$  при ионной бомбардировке (рис. 4) поверхности свидетельствовало о том, что при травлении Ru в кислородной плазме происходило обогащение поверхности атомами кислорода и, возможно, образование высших оксидов  $RuO_3$ . Слабосвязанные оксиды  $RuO_x$  образуются на поверхности. Однако необходимо отметить, что интерпретация изменения РФЭ-спектров уровней  $Ru3d$  затруднена в результате разной шероховатости поверхности  $RuO_2$ , возникающей при травлении в кислородной плазме. Влияние шероховатости на вид РФЭ-спектров отмечено в [24]. Анализ морфологии поверхности пленки Ru показал, что при интенсивной ионной бомбардировке поверхность образца становится зернистой (рис. 6а). При более низкой энергии ионов на поверхности возникали одиночные точечные образования (рис. 6б). Можно отметить, что образование трехмерных кластеров металла наблюдалось и при термическом окислении рутения [14–16]. Уменьшение шероховатости поверхности Ru при его травлении происходило в режиме атомно-слоевого травления [25]. Изменение морфологии поверхности пленок металла при их обработке в плазме при низкой энергии ионов отмечалось ранее [26].

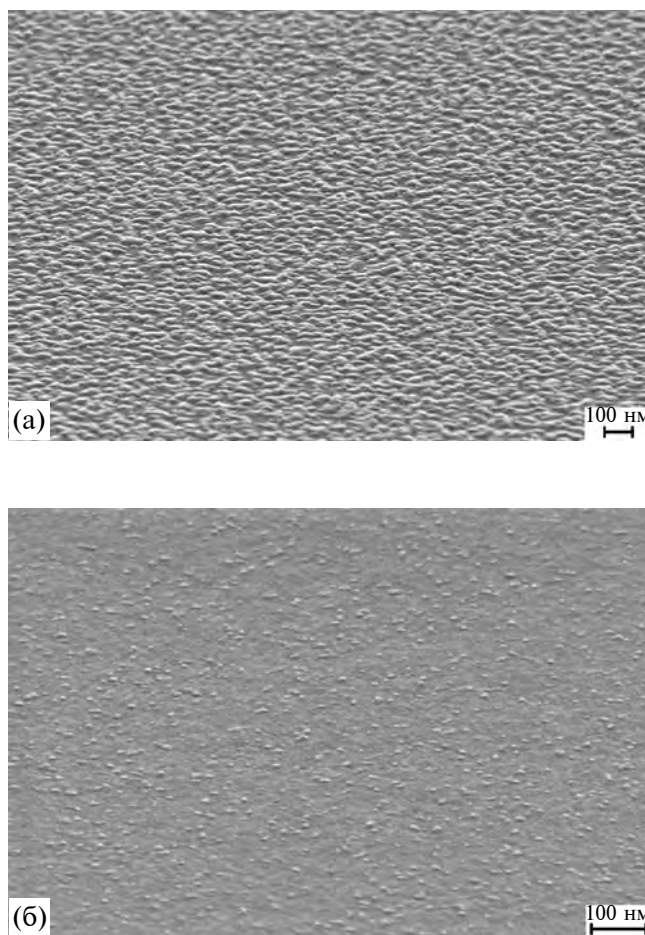


Рис. 6. РЭМ-изображение поверхности пленки Ru после травления в плазме  $O_2+5\%$  Kr при  $U_{см} = 130$  эВ в течение 240 с (а) и 30 эВ в течение 360 с (б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Травление пленки рутения в кислородной плазме показало, что оно происходит с предварительным образованием диоксида  $RuO_2$ . Об этом свидетельствовал анализ состава поверхности методом РФЭС при разных энергии и времени травления. В плазме  $O_2+5\%$  Ar с увеличением энергии ионов кислорода от 20 до 140 эВ скорость травления  $RuO_2$  увеличивалась приблизительно в три раза, а содержание кислорода приповерхностном слое увеличилось от 60 до 70 ат. %. Это объясняется ионно-стимулированным характером как окисления, так и травления рутения, причем лимитирующей стадией травления является удаление слаболетучих оксидов металла. В плазме  $O_2$  с небольшой (5%) добавкой Kr скорость травления также увеличилась в три раза с ростом энергии ионов от 20 до 140 эВ. Наблюдаемое сильное изменение вида спектра  $Ru3d$ , значительное увеличение интенсивности пика  $Ru3d_{3/2}$  с ростом энергии бомбардирующих

ионов объясняется как увеличением содержания кислорода в поверхностном слое оксида  $\text{RuO}_x$  ( $2 < x < 3$ ) и толщины слоя в процессе окисления/травления, так и изменением морфологии поверхности. Полученные результаты важны для понимания процесса анизотропного травления Ru в кислородной плазме.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (тема № FFNN-2022-0017) с использованием на оборудовании Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”. Авторы выражают благодарность Л.А. Мазалецкому за получение изображений поверхности методом РЭМ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim S.K., Popovici M. // MRS Bull. 2018. V.40. P. 334-338.  
<https://doi.org/10.1557/mrs.2018.95>
2. Koroleva A.A., Kuzmichev D.S., Kozodaev M.G., ZabrosaeV I.V., Korostylev E.V., Markeev A.M. // Appl. Phys. Lett. 2023. V.122. P. 022905.  
<https://doi.org/10.1063/5.0138218>
3. Kim S.E., Sung J.Y., Jeon J.D., Jang S.Y., Lee H.M., Moon S.M., Kang J.G., Lim H.J., Jung H.-S., Lee S.W. // Adv. Mater. Technol. 2023. V. 8. P. 2200878.  
<https://doi.org/10.1002/admt.202200878>
4. Chernikova A.G., Lebedinskii Y.Y., Khakimov R.R., Markeev A.M. // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. P. 021601.  
<https://doi.org/10.1063/5.0132056>
5. Ezzat S.S., Mani P.D., Khaniya A., Kaden W., Gall D., Barmak K., Coffey K.R. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2019. V. 37. P. 031516.  
<https://doi.org/10.1116/1.5093494>
6. Paolillo S., Wan D., Lazzarino F., Rassoul N., Piumi D., Tökei Z. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2018. V. 36. P. 03E103.  
<https://doi.org/10.1116/1.5022283>
7. Decoster S., Camerotto E., Murdoch v, Kundu S., Le Q.T., Tökei Z., Jurczak G., Lazzarino F. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2022. V. 40. P. 032802.  
<https://doi.org/10.1116/6.0001791>
8. Over H. // Chem. Rev. 2012. V.112. P. 3356.  
<https://doi.org/10.1021/cr200247n>
9. Hrbek J., van Campen D.G., Malik I.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. P. 1409.  
<https://doi.org/10.1116/1.579573>
10. Blume R., Niehus H., Conrad H., Böttcher A., Aballe L., Gregoratti L., Barinov A., Kiskinova M. // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. P. 14052.  
<https://doi.org/10.1021/jp044175x>
11. Yunogami T., Nojiri K. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2000. V. 18. P. 1911.  
<https://doi.org/10.1116/1.1303812>
12. Hsu C.C., Coburn J.W., Graves D.B. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2006. V. 24. P. 1.  
<https://doi.org/10.1116/1.2121751>
13. Iwasaki Y., Izumi A., Tsurumaki H., Namiki A., Oizumi H., Nishiyama I. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 8699.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.063>
14. Herd B., Goritzka J.C., Over H. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 15148.  
<https://doi.org/10.1021/jp404239y>
15. Ribera R.C., van de Kruijs R.W.E., Kokke S., Zoethout E., Yakshin A.E., Bijkerk F. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 131601.  
<https://doi.org/10.1063/1.4896993>
16. Herd B., Over H. // Surface Science. 2014. V. 622. P. 24.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.11.017>
17. Flege J.I., Herd B., Goritzka J., Over H., Krasovskii E.E., Falta J. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 8. P. 8468.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03393>
18. Khaniya A., Ezzat S., Cumston Q., Coffey K.R., Kaden W.E. // Surf. Sci. Spectra. 2020. V. 27. P. 024009.  
<https://doi.org/10.1116/6.0000172>
19. Diulus J.T., Tobler B., Osterwalder J., Novotny Z. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 244001.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abedfd>
20. Алов Н.В., Лазов М.А., Ищенко А.А. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. М.: Изд-во МИТХТ, 2013. 68 с.
21. Alov N.V. // Phys. Stat. Sol. C. 2015. V. 12. P. 263.  
<https://doi.org/10.1002/pssc.201400108>
22. Amirov I.I., Izyumov M.O., Naumov V.V., Gorlachev E.S. // J. Phys. D. 2021. V. 54. P. 06520.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abc3ed>
23. Voloshin D., Rakhimova T., Kropotkin A., Amirov I., Izyumov M., Lopaev D., Zotovich A., Ziryayov S. // Plasma Sources Sci. Technol. 2023. V. 32. P. 044001.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/acc355>
24. Krishna D.N.G., Philip J. // Appl. Surf. Sci. Adv. 2022. V. 12. P. 100332.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>
25. Amirov I.I., Selyukov R.V., Naumov V.V., Gorlachev E.S. // Russ. Microelectronics. 2021. V. 50. P. 1.  
<https://doi.org/10.1134/S106373972101003026>
26. Kanarik K.J., Tan S., Gottscho R.A. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. P. 4814. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00997>

## Oxidation and Etching of Thin Ruthenium Films in Low Ion Energy Oxygen Plasma

I. I. Amirov<sup>1,\*</sup>, N. V. Alov<sup>2</sup>, P. Yu. Sharanov<sup>2</sup>, T. V. Rakhimova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch,  
NRC "Kurchatov Institute" Yaroslavl, 150067 Russia*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: ildamirov@yandex.ru*

It has been established by X-ray photoelectron spectroscopy that the oxidation of thin ruthenium films in oxygen plasma with the addition of 5% inert gases (Ar or Kr) occurs with the formation of an oxide layer of RuO<sub>2</sub>. With an increase in ion energy from 20 to 140 eV, the oxygen content in the near-surface layer was found to increase from 60 to 70 at. %. The Ru etching rate also increased several times. Such a symbate dependence is explained by the fact that ion bombardment of the surface stimulates not only the removal of weakly bound metal oxides on the surface, but also accelerates their formation on the surface. The limiting stage of etching is the removal of non-volatile metal oxides. The shift of the Ru3d doublet peaks, the change in their relative intensity depending on the ion energy, as well as the presence of an oxygen-enriched layer on the RuO<sub>2</sub> surface indicate the possibility of the formation of RuO<sub>3</sub> oxide on the surface during plasma treatment.

**Keywords:** ruthenium film, oxygen plasma, oxidation, etching, X-ray photoelectron spectroscopy, ruthenium oxides.

УДК 621.7.08

## УПРАВЛЕНИЕ ЭРОЗИЕЙ МАСКИ И КОРРЕКЦИЯ ПРОФИЛЯ СТРУКТУР В АДАПТИРОВАННОМ ПРОЦЕССЕ ГЛУБОКОГО РЕАКТИВНОГО ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

© 2024 г. О. В. Морозов\*

Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИЦ “Курчатовский институт” Ярославль, 150067 Россия

\*e-mail: moleg1967@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.02.2024

После доработки 14.04.2024

Принята к публикации 14.04.2024

Представлен новый подход к оптимизации циклической процедуры глубокого реактивного ионного травления кремния. Настройка параметров травления проводилась на основе прямых измерений скоростей процессов осаждения и травления в цикле на поверхности окисленного кремния с использованием лазерного интерферометра. Качественный профиль травления при минимальной эрозии  $\text{SiO}_2$ -маски (максимальной селективности процесса) достигался при адаптации трехстадийного процесса глубокого реактивного ионного травления по измеренной длительности удаления полимера на дне канавок в кремнии. Установлено, что в течение процесса травления возможна коррекция формы профиля путем изменения параметров глубокого реактивного ионного травления. В результате оптимизации был получен рецепт травления канавок шириной 30 мкм на глубину 350 мкм с углом наклона стенок  $0.36^\circ$  при скорости и селективности процесса — 3.4 мкм/мин и ~400 соответственно. Адаптированный рецепт был успешно применен в технологии изготовления чувствительного элемента микромеханического гироскопа.

**Ключевые слова:** глубокое реактивное ионное травление кремния, циклическая процедура, профиль травления, селективность, лазерный интерферометр.

DOI: 10.31857/S1028096024110105, EDN: REICAL

### ВВЕДЕНИЕ

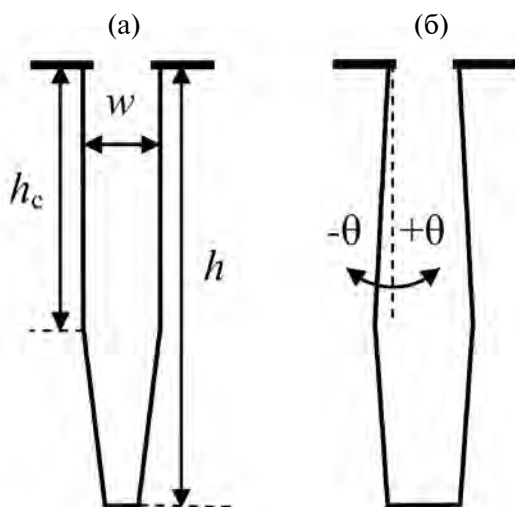
Глубокое реактивное ионное травление (ГРИТ) кремния в реакторах с индуктивно-связанной плазмой является одним из ключевых процессов в технологиях микро-электро-механических систем (МЭМС). В настоящее время циклическая процедура проведения ГРИТ, известная как Time-Multiplexed Deep Silicon Etching (TMDSE) или Bosch-процесс, является доминирующей в технологиях МЭМС, благодаря возможности анизотропного травления кремния с беспрецедентно высокой производительностью. Идея циклической процедуры анизотропного травления заключается в многократном повторении двух стадий, в которых чередуется осаждение полимера (стадия “осаждения” в  $\text{C}_4\text{F}_8$  плазме) и реактивное

ионное травление (РИТ) — стадия “травление” в  $\text{SF}_6$  плазме [1, 2]. В приложении инерциальных МЭМС для повышения класса точности требуется увеличение массы чувствительного элемента на единицу площади при сохранении условия миниатюрности. Это мотивирует использование толстых слоев кремния ( $H$ ) и сверхглубокого процесса TMDSE при изготовлении перспективных микроакселерометров ( $H = 0.5\text{--}1$  мм) [3, 4] и микрогироскопов ( $H = 100\text{--}300$  мкм) [5–10]. Целью сверхглубокого процесса травления является достижение контролируемой формы профиля (прямоугольного сечения) и гладкой поверхности стенок механических компонентов, чтобы обеспечить функциональные качества устройства [11–13].



Трудности управления формой профиля элементов многих конструкций инерциальных МЭМС возникают из-за требования травить канавки с высоким аспектным отношением —  $AR = h/w$  ( $h$  — глубина травления,  $w$  — ширина канавки). Проблема получения прямоугольного, хорошо контролируемого профиля канавок заключается в том, что при достижении некоторого критического значения  $AR_c$ , зависящего от параметров TMDSE, продолжение травления сопровождается резким изменением формы профиля (рис. 1а). Это ограничивает максимальную глубину травления (стоп-эффект) по причине уменьшения потока активных частиц из плазмы (ионов и радикалов) на дно канавок с увеличением  $AR$ . Одним из путей решения данной проблемы может быть использование более высоких значений энергии ионов на стадии “травление” (усиление режима РИТ) в стандартной двухстадийной процедуре TMDSE [14]. Однако усиление режима РИТ в процессах с фиксированными параметрами стадий приводит к бочкообразной форме профиля в целом (рис. 1б) и образованию повреждений на боковых стенках канавок [15, 16].

Другой подход, продемонстрированный при настройке двухстадийной процедуры сверхглубокого травления (до 1 мм), заключается в непрерывном изменении параметров стадий на протяжении всего процесса TMDSE [17].



**Рис. 1.** Схематическое изображение профиля травления разной формы: (а) — вертикальный до критического значения аспектного отношения  $AR_c = h_c/w$ , (б) — бочкообразный.  $\theta$  — угол наклона стенок относительно вертикали.

Подстройка последовательности изменения параметров, в частности, обеспечивающих относительное усиление режима РИТ (увеличение энергии ионов и длительности их воздействия в течение стадии “травление”), применялась с целью компенсации уменьшения потока активных частиц на дно канавок. Хотя один рецепт не является оптимальным для любой ширины канавки, подавление стоп-эффекта было достигнуто в диапазоне значений  $w$  от 20 мкм ( $AR \sim 40$ ) до 50 мкм ( $AR \sim 20$ ) при небольших отклонениях от идеального прямоугольного профиля.

Применение режима РИТ в течение всей стадии “травление” в двухстадийном процессе TMDSE обуславливает повышенную эрозию стандартных материалов маски ( $\text{SiO}_2$ , фоторезист) [17]. В длительных процессах травления необходимо иметь достаточно высокую селективность травления (отношение скорости травления канавок к скорости травления маски) для сохранения маски до момента достижения требуемой глубины. С целью решения проблем контроля профиля и селективности часто применяется оптимизация процедуры TMDSE путем введения дополнительной стадии “удаление” между стадиями “осаждение” и “травление”. Дополнительная стадия обеспечивает целенаправленное применение режима РИТ путем независимой настройки: энергии ионов, плотности ионного потока, давления или состава газовой смеси, для эффективного удаления полимера на дне канавок (стадия “удаление”) [18–22]. Требование к настройке последующей стадии “травление” в режиме высокоскоростного плазмохимического травления (ПХТ) кремния в  $\text{SF}_6$ -плазме ограничивается обеспечением сохранности полимера на стенках канавок.

В данной работе представлены результаты разработки трехстадийной процедуры TMDSE для изготовления чувствительного элемента микро-гироскопа в слое кремния толщиной 350 мкм. Проблемы получения процесса с высокой селективностью и профилем травления с вертикальными стенками решались в следующей последовательности. Сначала проводились измерения длительности удаления полимера в базовом режиме РИТ при разных условиях стадии “осаждение”. Затем проводилась оптимизация процедуры TMDSE: во-первых — изменением времени стадии “удаление” в течение процесса травления (коррекция профиля); во-вторых — подстройкой стартового времени стадии “удаление” к измеренной длительности удаления полимера (минимизация эрозии маски).



## ЭКСПЕРИМЕНТ

Разработка процесса TMDSE проводилась в реакторе с двумя ВЧ-источниками плазмы, обеспечивающем независимое управление плотностью и энергией ионов. Такая конфигурация, включающая индуктивно-связанный источник плазмы для контроля плотности плазмы, в настоящее время широко используется в МЭМС индустрии. Управление энергией ионов осуществляется заданием, так называемого напряжения смещения на держателе пластин при установлении соответствующей ВЧ-мощности смещения. Конструкционные особенности реактора подробно описаны в предыдущей работе [23].

Выбор параметров стадий опирался на базовый двухстадийный процесс травления канавок с невысоким значением  $AR \sim 6$  [24]. Процесс травления проводился по специальному рисунку маски, который позволяет использовать настроенный под определенную ширину канавки процесс TMDSE для травления конструктивных полостей микроструктур с разной топологией и размерами. Специальный рисунок маски представляет собой замкнутые “разрезные” линии одинаковой ширины  $w_{\text{cut}}$  расположенные по периметру полостей разной ширины  $w > 2 \cdot w_{\text{cut}}$ . Такой подход успешно реализуется в технологиях, использующих сквозное травление, из-за тривиальной возможности отделения балластных островков кремния от пластины после завершения процесса [24, 25]. Поскольку конструкция изготавливаемого чувствительного элемента микро-гироскопа имеет размеры полостей 30 мкм и более, для обеспечения идентичного профиля элементов чувствительного элемента использовался рисунок маски с  $w_{\text{cut}} = 30$  мкм.

Особенностью базового процесса TMDSE является использование смеси  $C_4F_8 + SF_6$  в качестве газовой среды на стадии “осаждение”. Известно, что интенсивность полимеризации зависит от со-

отношения концентраций активных радикалов фтора ( $n_F$ ) и концентрации радикалов способных к полимеризации ( $n_{\text{poly}}$ ). В плазме фторуглеродных газов  $C_xF_y$  при  $y/x < 2$ , значения  $n_F/n_{\text{poly}}$  существенно меньше единицы, что обуславливает высокую способность полимеризации [26, 27]. В чистой  $C_4F_8$  плазме при низкой энергии ионов (потенциал плазмы  $U_p \sim 20$ В) вклад ионной составляющей является преобладающим в кинетике полимеризации. В результате полимер будет осаждаться быстрее на дне (вследствие более интенсивной обработки ионами), чем на стенках канавок. Для стадии “осаждение” в процедуре TMDSE более предпочтителен изотропный характер полимеризации, который может быть реализован при добавлении к  $C_4F_8$  газов, характеризующихся высоким отношением с  $n_F/n_{\text{poly}}$  [28, 29].

Эксперимент был разделен на две основные части. В первой части проводились измерения длительности удаления полимера ( $t_r$ ) и скорости процессов: осаждения полимера, удаления полимера и травления  $SiO_2$ . Измерения основаны на регистрации динамики процессов осаждения и травления на поверхности окисленного кремния методом лазерной интерферометрии непосредственно в процессе TMDSE [23]. Изучено влияние параметров стадии “осаждение” на величину  $t_r$  и длительности стадии “удаление” на среднюю скорость эрозии  $SiO_2$ . Параметры процесса: расходы газов ( $Q_{SF_6}$ ,  $Q_{C_4F_8}$ ), давление в реакторе ( $P$ ), ВЧ-мощность смещения ( $W_{\text{bias}}$ ), напряжение смещения ( $-U_{\text{bias}}$ ), длительности стадий —  $t_d$  (“осаждение”);  $t_{\text{bias}}$  (“удаление”);  $t_e$  (“травление”), представлены в табл. 1. Относительное содержание  $SF_6$  в смеси с  $C_4F_8$  —  $R = Q_{SF_6}/Q_{C_4F_8}$  варьировалось в двух диапазонах: 0.13–0.2 и 0.23–0.3, при длительности стадии “осаждение” ( $t_d$ ) — 3 с и 5 с соответственно. Мощность индуктивного источника плазмы составляла 780 Вт во всех экспериментах.

Таблица 1. Параметры TMSDE

Стадии	$t$ , с	$Q_{SF_6}$ , нсм <sup>3</sup> /мин	$P^{**}$ , Па	$Q_{C_4F_8}$ , нсм <sup>3</sup> /мин	$W_{\text{bias}}$ , Вт	$-U_{\text{bias}}$ , В
Осаждение	3	8; 10; 12	1.1; 1.2; 1.3	60	0	6
	5	14; 16; 18	1.4; 1.5; 1.6			
Удаление	$var^*$	150	3.7	3	20	65
Травление	$var^*$	150	3.7	3	0	6

\* переменная величина, устанавливаемая с сохранением суммы  $t_{\text{bias}} + t_e = 9$  с.

\*\* давление определяется суммарным расходом газа без регулировки скорости откачки.

Во второй части проводилось изучение формы профиля и качество стенок канавок ( $w = 30$  мкм) в зависимости от параметров и количества циклов ( $N$ ) TMDSE и глубины травления (значения  $AR$ ). Эксперименты проводились на небольших кремниевых пластинках  $2 \times 2$  см, с применением маски фоторезиста AZ6542 толщиной 6.5 мкм. В заключение приведены результаты изготовления функциональных элементов чувствительных элементов микро-гироскопа на пластинах с двухсторонней полировкой, диаметром 76 мм. Для изготовления использовалась двухслойная маска —  $\text{SiO}_2$  (1 мкм)/фоторезист S1813 SP15 (1.25 мкм). Форма профилей и качество поверхности стенок канавок исследовались с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ Zeiss Supra-40). Результаты измерений геометрических параметров канавок представлены в табл. 2

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика изменения параметров TMDSE и скоростей процессов осаждения и травления, измеренных методом лазерной интерферометрии, представлены на рис. 2. Измерения были синхронизированы с заданной временной диаграммой

переключения параметров процесса в программе управления циклом. Значения расхода газов задавались регуляторами расхода газов (РРГ MKS Instruments 1179B, полная шкала по эталонному газу  $\text{N}_2$  равна  $1000 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ ) с ПИД параметрами, обеспечивающими быстрое установление заданного значения при переключении ( $< 0.8$  с). Однако, когда коэффициент преобразования ( $k_c$ ) между эталонным и фактическим газом значительно отличается от 1, динамические характеристики РРГ ухудшаются из-за несоответствия эталонным ПИД параметрам [30]. В нашем случае значения  $k_c = 0.26$  и  $0.17$  для газов  $\text{SF}_6$  и  $\text{C}_4\text{F}_8$ , соответственно, много меньше 1, что обуславливает слишком быстрый отклик РРГ, приводящий к колебательному режиму переключения. Поэтому плавный режим переключения обеспечивался ступенчатым заданием промежуточных значений расхода с интервалом 0.2 с (рис. 2а).

По результатам измерения скорости осаждения и травления в цикле TMDSE четко прослеживаются разные уровни интенсивности процессов на каждой стадии (рис. 2б). Определение скоростей осаждения и травления полимера не корректно во время переходных процессов [23], поэтому соответствующие данные на графике

**Таблица 2.** Результаты измерений геометрических параметров канавок, полученных в разных процессах TMDSE:  $h$  — глубина канавки,  $w_{\text{top}}$  — ширина в верхней части канавки,  $w_{\text{bot}}$  — ширина в основании канавки,  $\theta$  (радиан) =  $\arctg[(w_{\text{bot}} - w_{\text{top}})/2h]$  — средний угол наклона стенок канавки

$Q_{\text{SF}_6},$ нсм <sup>3</sup> /мин	$R$	$h_d,$ нм	$t_{\text{bias}},$ с	$\Delta,$ с	$N,$ шт	$h,$ мкм	$w_{\text{top}},$ мкм	$w_{\text{bot}},$ мкм	$-\theta,$ град
8	0.13	8.6	3	0.4	350	297	34.3	39.9	0.54
10	0.17	6.4	3	0.8	350	292	35.6	42.8	0.71
					400	338	35.7	42.6	0.58
			4	1.8	400	341	36.3	47.7	0.96
12	0.2	5.4	3	1.3	350	296	36.1	45.5	0.91
					120	114	31.5	36.7	1.31
14	0.23	7.2	3	0.6	400	327	35.3	37	0.15
16	0.27	5.6	3	1.1		330	35.4	41.7	0.55
18	0.3	4.8	3	1.6		340	35.2	44.5	0.78
10	0.17		3	0.8	1–200	328	36.3	47.4	0.97
			3.5	1.3	201–300				
			4	1.8	301–400				
14	0.23		3	0.6	1–350	349	33.7	38.1	0.36
			3.5	1.1	351–450				

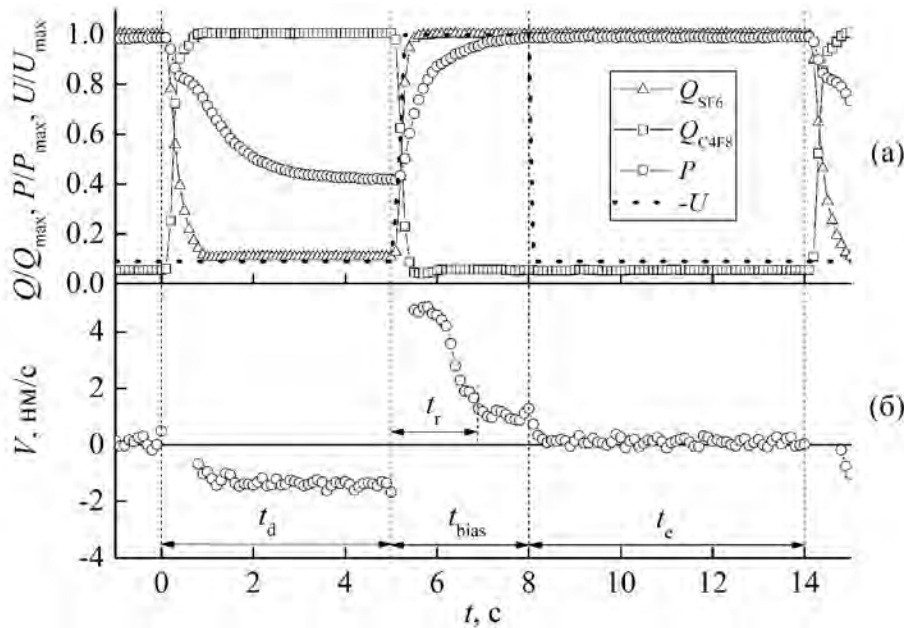


Рис. 2. (а) – Нормированные значения  $Q$ ,  $P$ ,  $U$  в течение одного цикла TMDSE, (б) – скорости процессов  $V$ : осаждения ( $-V$ ) и травления ( $+V$ ) на разных стадиях TMDSE ( $R = 0.27$ ,  $t_f = 1.9$  с).

не представлены. Так, процесс удаления полимера однозначно идентифицируется по наблюдаемому изменению скорости травления в условиях стадии “удаление”, так как скорость травления полимера много больше, чем скорость травления  $\text{SiO}_2$ . Стационарные значения скорости осаждения и травления полимера фиксируются практически одновременно с установкой заданных значений  $Q$  (задержка  $\sim 0.3$  с). Это несколько неожиданный результат, поскольку время установки давления в реакторе составляет  $\sim 3$  с, что много больше, чем длительность переходных процессов переключения потоков газов (0.8 с и 0.4 с). Можно предположить, что соотношение  $n_F/n_{\text{poly}}$  в плазме, контролирующее скорость осаждения полимера, стабилизируется быстрее, чем давление. Изменение давления в большей степени влияет на скорость травления в режиме РИТ на стадии “удаление”. При увеличении давления в нашем реакторе уменьшается плотность ионного потока и соответственно уменьшается скорость травления полимера. В связи с этим, одной из причин затянутой динамики перехода от травления полимера к травлению  $\text{SiO}_2$  (уменьшение скорости травления полимера в течение  $\sim 1$  с) является изменение давления.

Результаты измерения длительности удаления полимера ( $t_r$ ), скорости процессов: осаждения полимера ( $V_d$ ), удаления полимера ( $V_r$ ), травления  $\text{SiO}_2$  со смещением ( $V_{\text{bias}}$ ) и травления  $\text{SiO}_2$  без смещения ( $V_0$ ), при разных параметрах стадий TMDSE

представлены в таблице 2. Значения скорости осаждения полимера и ее зависимость от процентного соотношения  $R = Q_{\text{SF6}}/Q_{\text{C4F8}}$  находятся в хорошем согласии с результатами, полученными в непрерывном процессе осаждения в реакторе подобной конфигурации [31]. В цитируемой работе было обнаружено что, условный переход от ионно-стимулированного режима осаждения к изотропному режиму происходит при значениях  $R$  больше 10 %. Погрешность измерения скорости осаждения полимера интерферометрическим методом связана с неизвестной величиной показателя преломления полимера. Представленные значения  $V_d$  получены, исходя из предположения, что показатель преломления полимера незначительно отличается от  $\text{SiO}_2$  (1.46). В целом измеренная длительность удаления полимера находится в однозначной корреляции с его толщиной (табл. 3).

Согласно представленным в табл. 3 результатам измерения, скорость травления  $\text{SiO}_2$  на стадии (“травление”), проводимой в режиме ПХТ ( $V_0$ ) отличается от скорости травления  $\text{SiO}_2$  на стадии “удаление” в режиме РИТ ( $V_{\text{bias}}$ ) более чем в шесть раз. Средняя (за цикл) скорость травления  $\text{SiO}_2$  ( $V_{\text{SiO}_2}$ ) определяется следующим выражением:

$$V_{\text{SiO}_2} = \frac{V_{\text{bias}}(t_{\text{bias}} - t_r) + V_0 t_e}{t_c}, \quad (1)$$

где  $t_c$  — полное время цикла.

Таблица 3. Результаты измерений

$R = Q_{\text{SF}_6}/Q_{\text{C}_4\text{F}_8}$	$t_d$ , с	$V_d$ , нм/с	$h_d^*$ , нм	$t_r$ , с	$V_r$ , нм/с	$V_{\text{bias}}$ , нм/с	$V_0$ , нм/с
$8/60 = 0.13$	3	4.3	8.6	2.6	4.7	1.0	0.15
$10/60 = 0.17$		3.2	6.4	2.2			
$12/60 = 0.20$		2.7	5.4	1.7			
$14/60 = 0.23$	5	1.8	7.2	2.4			
$16/60 = 0.27$		1.4	5.6	1.9			
$18/60 = 0.30$		1.2	4.8	1.4			

\*  $h_d$  — значения толщины полимера, вычисленные по значениям  $V_d$  и времени активного осаждения равного  $(t_d - 1)$  с.

В соответствии с выражением (1) скорость  $V_{\text{SiO}_2}$  в значительной степени зависит от разности  $\Delta = (t_{\text{bias}} - t_r)$ , вследствие ионно-стимулированного механизма травления  $\text{SiO}_2$ , тогда как травление кремния в  $\text{SF}_6$  плазме контролируется потоком радикалов F [32]. Так, выражение для средней (за цикл) скорости травления кремния может быть представлено в виде:

$$V_{\text{Si}} = \frac{V_{\text{iso}}(t_{\text{bias}} - t_r + t_c)}{t_c}, \quad (2)$$

где  $V_{\text{iso}}$  — скорость изотропного травления кремния в  $\text{SF}_6$  плазме.

Изменение разности  $\Delta$  не влияет на значение  $V_{\text{Si}}$  при условии  $t_{\text{bias}} + t_c = \text{const}$ . Следовательно, подстройка времени стадии "удаление"  $t_{\text{bias}}$  к измеренному значению  $t_r$  в предложенной концепции оптимизации ( $t_{\text{bias}} + t_c = \text{const}$ ) будет обуславливать увеличение селективности TMDSE ( $S$ ) по отношению к  $\text{SiO}_2$  маске. При значении  $\Delta = 0$  с, селективность  $S = V_{\text{Si}}/V_{\text{SiO}_2} = V_{\text{iso}}/V_0$  определяется соотношением скорости процессов, которые контролируются разными механизмами травления, что обеспечивает максимальную селективность процесса. Результаты измерения скорости  $V_{\text{SiO}_2}$  и селективности  $S$  при разных значениях  $t_{\text{bias}}$  в процессе TMDSE ( $R = 0.17$ ,  $t_r = 2.2$  с) представлены на рис. 3. Наблюдается удовлетворительное согласие значений  $V_{\text{SiO}_2}$ , полученных по результатам измерений скоростей процессов, в цикле с использованием выражения (1) и результатов измерения скорости травления  $\text{SiO}_2$  в среднем за несколько десятков циклов.

Теоретически, настройка времени стадии "удаление" для выполнения условия  $\Delta \sim 0$  с может обеспечить очень высокую селективность процесса. На практике, своевременность смены стадии "удаление" на стадию "травление" определяется

в том числе технологическими отклонениями величины  $t_r$ , которые могут обуславливать недостаточно полное удаление полимера на стадии "удаление". Поэтому задача настройки времени стадии "удаление" сводится к поиску оптимальной разности  $\Delta > 0$  с по результатам исследования качества профиля канавок и оценке воспроизводимости результатов. Предварительное исследование, проведенное в работе, выявило плохую повторяемость результата травления в режиме TMDSE при  $\Delta = 0.4$  с [23]. В отдельных экспериментах происходило сравнительно плохое травление с сильно выраженными дефектами поверхности дна и стенок канавок, что вероятно связано, с технологическими отклонениями ве-

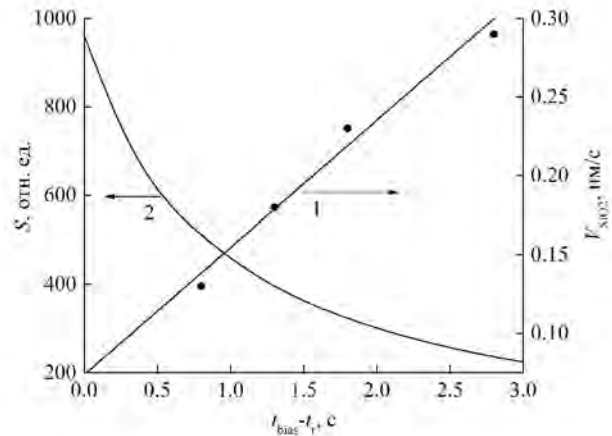
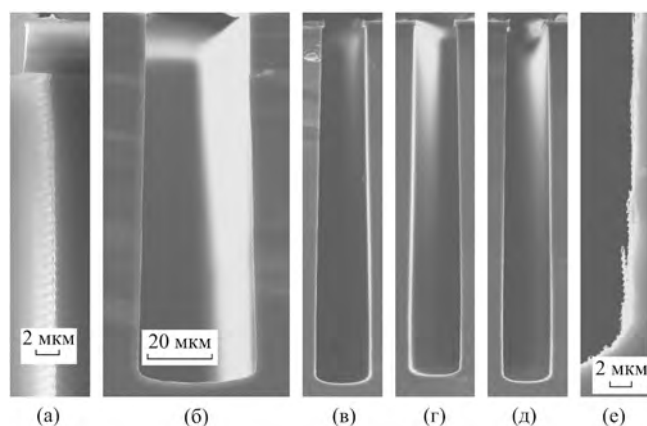


Рис. 3. Зависимости: средней скорости травления  $\text{SiO}_2$  (1) и селективности процесса TMDSE (2) от параметра  $\Delta = t_{\text{bias}} - t_r$ . Круги — значения  $V_{\text{SiO}_2}$ , вычисленные по изменению толщины слоя  $\text{SiO}_2$  за несколько десятков циклов, линия — зависимость  $V_{\text{SiO}_2}$  от  $\Delta$ , вычисленная по формуле (1). Значения селективности рассчитаны для  $V_{\text{Si}} = 70.4$  нм/с, при глубине травления 338 мкм за 400 циклов (табл. 2).

личины  $t_r$ . При низком номинальном значении  $\Delta$ , фактически может реализовываться условие  $\Delta \sim 0$  с и завершение процесса удаления полимера происходит в режиме ПХТ. Процесс травления кремния в режиме ПХТ обладает более высокой селективностью к полимеру по сравнению с РИТ. Полимер, благодаря сетчатой структуре, представляет собой набор полимерных микромасок [33], что обуславливает формирование кремниевых микроигл на поверхности дна канавок и торможение процесса травления. Процессы TMDSE при  $\Delta > 0.4$  с показывают более высокую надежность при повторном тестировании. Измеренное значение  $t_r$  и соответствующее значение  $\Delta$  характеризуют TMDSE на начальном этапе процесса при невысоком аспектном отношении канавок  $AR \sim 0$ . Характер зависимости скоростей процессов осаждения и травления полимера на дне канавки от ее глубины предопределяет уменьшение значения  $t_r$  при увеличении аспектного отношения [34, 35]. Следовательно, начальное условие  $\Delta > 0$  с будет сохраняться с увеличением аспектного отношения в процессе травления.

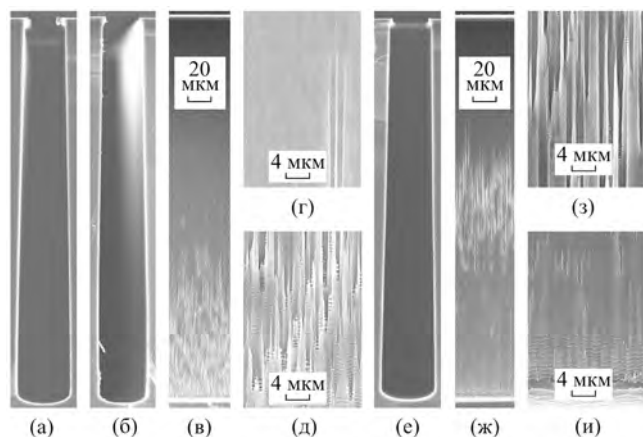
Результаты тестирования режимов TMDSE с  $t_d = 3$  с,  $t_{bias} = 3$  с и параметром  $R$  в диапазоне 0.13–0.2 представлены на рисунке 4. Все рецепты TMDSE характеризуются осаждением тонкого полимера (менее 10 нм), что обеспечивает почти полное обновление защитного слоя на стенках в каждом цикле и вместе с тем высокую анизотропию травления. В верхней части канавок (под маской) наблюдается специфичная для циклической процедуры TMDSE текстура поверхности стенки в виде гребешков. Подтрав под маску ( $\delta$ ) незначительно варьируется в представленных процессах



**Рис. 4.** Специфичная для циклической процедуры TMDSE текстура поверхности стенки в виде гребешков под маской (а), профили травления канавок при разных параметрах  $R$ - $\Delta$ : 0.2–1.3 с,  $h = 114$  мкм (б), 0.2–1.3 с,  $h = 296$  мкм (в), 0.17–0.8 с, (г), 0.13–0.4 с (д, е).

травления и составляет  $\sim 2.5$  мкм (рис. 4а). Профиль травления в тестируемых режимах TMDSE характеризуется отрицательным углом наклона стенок в среднем ( $-\theta$ ), т.е. основание канавки более широкое, чем ее верх (под маской). Процессы РИТ характеризуются неустраняемым угловым расхождением потока ионов из плазмы. Наличие бомбардировки ионами под углами отличными от нормального на стадии “удаление” определяет тенденцию к уширению дна канавок в процессе травления. Уширение дна происходит практически линейно по глубине канавок ( $\theta = 1.31^\circ$ ) при небольших значениях  $AR < 4$  (рис. 4б). Текстура поверхности стенки в виде гребешков сохраняется по всей глубине канавок. С увеличением глубины травления до  $\sim 300$  мкм реализуется уже бочкообразная форма профиля (рис. 4в). При этом средний угол наклона стенок  $\theta$  уменьшается с  $1.31^\circ$  до  $0.91^\circ$  при  $R = 0.2$  за счет искажения формы профиля. По той же причине наблюдается тенденция к уменьшению среднего угла наклона стенок с уменьшением  $R$  (рис. 4в, г, д). Хорошо известна закономерность, связанная с влиянием толщины полимера на профиль травления, — чем больше толщина полимера, тем меньше величина угла наклона стенок [36]. Однако изменение локального наклона стенок в нижней части канавок при больших значениях  $h_d$  сопровождается возникновением грубой текстуры поверхности стенок (рис. 4е). В тестируемых процессах TMDSE ( $t_{bias} = \text{const}$ ) с разными значениями  $R$  увеличение толщины полимера ( $h_d$ ) сопровождается увеличением длительности его удаления ( $t_r$ ), т.е. уменьшением значения  $\Delta$ . Целью следующих экспериментов было тестирование процессов TMDSE с разными значениями  $\Delta(t_{bias})$  при одинаковых условиях стадии “осаждение” ( $h_d = \text{const}$ ). Влияние фактора  $\Delta$  на профиль травления и качество поверхности стенок канавок изучались в процессах с увеличением количества циклов с 350 до 400 для достижения целевого значения глубины травления  $h \sim 350$  мкм.

Результаты травления в процессах TMDSE с разным временем стадии “удаление”  $t_{bias}$  при одинаковой величине  $R = 0.17$  ( $t_r = 2.2$  с) представлены на рис. 5. Наиболее выраженное отличие профиля при заданных значениях:  $t_{bias} = 4$  с ( $\Delta = 1.8$  с) и 3 с ( $\Delta = 0.8$  с) наблюдается в нижней части канавок (рис. 5а, б). В процессе травления со сравнительно низким значением  $\Delta = 0.8$  с локальный угол наклона стенок канавок на глубине более 290 мкм становится положительным, т.е. критическое значение аспектного отношения  $AR_c$  достигается до момента окончания травления ( $h = 338$  мкм). При более высоком значении  $\Delta = 1.8$  с локальные



**Рис. 5.** Профили травления канавок при  $R = 0.17$ : (а) —  $\Delta = 1.8$  с, (б) —  $\Delta = 0.8$  с. Вид на стенку канавки ( $\Delta = 0.8$  с) по всей ее глубине (в), в середине (г), в нижней части (д). Результаты, полученные в процессе TMDSE с сегментированным изменением  $\Delta$  с 0.8 с до 1.8 с (е — и).

углы наклона стенок остаются отрицательными по всей глубине канавок. Различная форма профиля в данных экспериментах обуславливает разные значения среднего угла наклона стенок —  $0.96^\circ$  ( $\Delta = 1.8$  с) и  $0.58^\circ$  ( $\Delta = 0.8$  с). Таким образом, разность  $\Delta$  является фактором, контролирующим форму профиля. В процессах TMDSE с низким значением  $\Delta = 0.8$  с наблюдается ухудшение качества поверхности стенок, которое взаимосвязано с искажением формы профиля в нижней части канавок (рис. 5б, в). Текстура поверхности в виде гребешков становится менее выраженной в средней части, где вместе с изменением локального наклона, на стенке образуются одиночные бороздки шириной  $\sim 1$  мкм (рис. 5г). Грубая текстура поверхности стенок начинает проявляться в нижней части канавок, где происходит существенное изменение локального наклона стенок (рис. 5д).

Искажение формы профиля в процессах травления с низким значением  $\Delta$  может быть объяснено недостаточно полной очисткой поверхности в течение стадии “удаление”. Плотность ионного потока на центральную область поверхности дна выше, чем на область вблизи стенки высоко-аспектной канавки, вследствие углового расхождения потока ионов. В результате происходит задержка очистки поверхности дна вблизи стенки (в углу канавки). Изложенные представления были проверены в эксперименте с последовательным изменением параметра  $\Delta$  в процессе травления. Использовался рецепт TMDSE с сегментированным увеличением  $t_{\text{bias}}$ , т.е. каждое следующее значение  $t_{\text{bias}}$  задавалось на определенное количество циклов ( $N$ ). Стартовый сег-

мент циклов выполнялся при значении  $t_{\text{bias}} = 3$  с соответствующего процесса TMDSE ( $N = 400$ ) с фиксированным параметром  $\Delta = 0.8$  с (рис. 5б). Результат травления за 400 сегментированных циклов: первые 200 циклов —  $t_{\text{bias}} = 3$  с ( $\Delta = 0.8$  с), вторые 100 циклов —  $t_{\text{bias}} = 3.5$  с ( $\Delta = 1.3$  с), заключительные 100 циклов —  $t_{\text{bias}} = 4$  с ( $\Delta = 1.8$  с), представлен на рис. 5е–и. В таком процессе достигается прямолинейный профиль стенок с углом наклона  $\theta = 0.97^\circ$ , совпадающим с углом наклона в верхней части канавки при травлении в соответствующем процессе с фиксированным значением  $t_{\text{bias}}$  (рис. 5е). В средней части канавок на поверхности стенки наблюдаются множественные бороздки шириной  $\sim 1$ –2 мкм (рис. 5ж, з). При этом эффект образования грубой текстуры на поверхности стенок вблизи дна канавки подавляется (рис. 5и).

Последовательное увеличение  $\Delta(t_{\text{bias}})$  обеспечивает полную очистку поверхности дна, в результате чего достигается коррекция формы профиля, и улучшение качества поверхности стенки в нижней части высоко-аспектных канавок. Вместе с тем, увеличивается длительность ионной обработки поверхности стенок, что обуславливает повреждение защитного слоя полимера. Узкие бороздки на стенках в средней части канавок свидетельствуют о локальном характере повреждений, что может быть связано с возникновением пустот внутри полимера в процессе осаждения [37]. На стадии “удаление” в местах нахождения пустот возможно образование дырок в полимере вследствие бомбардировки расходящимся потоком ионов. Ионы, падающие под углами отличными от нормали, провоцируют вторичный процесс травления узких каналов через дырки в полимере на поверхности стенок. Соответствующие дефекты поверхности стенок в виде бороздок начинают проявляться на глубине канавок —  $L \sim 100$  мкм (рис. 5ж, з), тогда как на поверхности стенок под маской сохраняется специфическая для циклической процедуры травления не поврежденная текстура (рис. 5и). Углы падения ионов на поверхность стенки в верхней части канавок ограничены вследствие затенения потока выступающим краем маски шириной  $\delta = 2.5$  мкм (рис. 4б). Следовательно, критические значения угла падения ионов ( $\varphi_{\text{max}}$ ), при которых происходит эффективное повреждение полимера на стенках, могут быть определены исходя из простых геометрических представлений:  $\varphi_{\text{max}} (\text{радиан}) = \arctg(\delta/L)$ .

Согласно приведенной оценке, получение качественного профиля травления с углом наклона  $\theta < \varphi_{\text{max}} = 1.43^\circ$  затруднено по причине высокой вероятности возникновения дефектов на стенках.

Одним из решений этой проблемы может быть усиление защиты стенок более толстым слоем полимера. Для этого было бы оптимальным найти режим, при котором скорость осаждения на дне канавки меньше, чем на боковых стенках из-за гораздо большего потока ионов. Такая анизотропия осаждения, в частности, возможна за счет потока радикалов на поверхность стенок в результате переосаждения с поверхности дна. Известно, что процесс переосаждения на стенку усиливается с увеличением соотношения радикалов  $n_F/n_{poly}$  в плазме [38, 39]. При достаточно больших значениях отношения  $n_F/n_{poly}$ , интенсификация ионно-стимулированных реакций атомов F с адсорбированными тяжелыми радикалами  $C_xF_y$  ( $x > 2, y > 2x$ ) обуславливает торможение процесса полимеризации на дне канавок с увеличением потока десорбированных частиц на стенки.

На рис. 6 представлены результаты травления в процессах TMDSE с увеличенным соотношением  $R$  в диапазоне 0.23–0.3 ( $t_d = 5$  с,  $t_{bias} = 3$  с). В экспериментах с вариацией значения  $R$  в двух диапазонах: 0.13–0.2 и 0.23–0.3, задавалось разное время стадии «осаждение», с целью получения близких диапазонов значения  $\Delta(t_r)$ . Это дает возможность исключить фактор  $\Delta$  при анализе профилей травления, полученных при разных соотношениях  $R$ . Канавки, полученные при высоких значениях  $R = 0.3, 0.27, 0.23$  (рис. 6а–в) имеют углы наклона стенок меньше, чем в процессах с  $R = 0.2, 0.17, 0.13$ , соответственно (рис. 4в–д). Изменение среднего угла наклона стенок в зависимости от значения  $R$  в процессах TMDSE с одинаковым значением  $\Delta$  объясняется усилением эффекта задержки удаления полимера в углу ка-

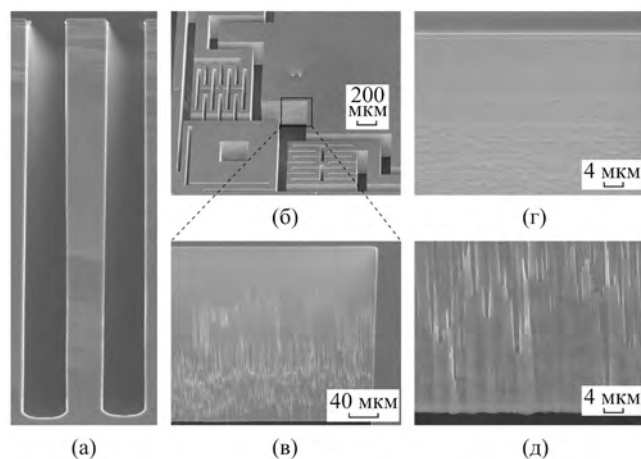
навок. Увеличение задержки является косвенным признаком усиления фактора переосаждения.

Результаты исследования были применены в технологии изготовления чувствительных элементов микро-гироскопа в пластинах кремния диаметром 76 мм,  $380 \pm 5$  мкм. Сквозные полости между элементами чувствительных элементов формировались в двух последовательных процессах травления: первый – TMDSE с лицевой стороны пластины для формирования «разрезных» канавок, второй – травление в чистой  $SF_6$  плазме с тыльной стороны для утонения пластины кремния. Глубина травления с лицевой стороны (350 мкм) меньше, чем толщина кремниевой пластины на 20–30 мкм. Повреждение структуры элементов чувствительных элементов в изотропном процессе утонения было исключено путем защиты поверхностей тонким слоем  $SiO_2$  (0.15 мкм).

Травление «разрезных» канавок проводилось в режиме TMDSE со следующими параметрами стадии «осаждение»:  $t_d = 5$  с,  $R = 0.23$ . В процессе травления использовалось сегментированное увеличение  $t_{bias}$ : первые 350 циклов –  $t_{bias} = 3$  с ( $\Delta = 0.6$  с), вторые 100 циклов –  $t_{bias} = 3.5$  с ( $\Delta = 1.1$  с). Выбранный режим травления обеспечивает практически вертикальный профиль стенок «разрезных» канавок ( $\theta = 0.36^\circ$ ) при средней скорости травления кремния 3.4 мкм/мин (55.4 нм/с). Средняя скорость травления  $SiO_2$  в таком процессе при разных значениях  $t_{bias}$  составляла 0.13 нм/с ( $S = 426$ ,  $t_{bias} = 3$  с) и 0.17 нм/с ( $S = 325$ ,  $t_{bias} = 3.5$  с). Скорость травления фоторезиста ожидаемо больше скорости травления  $SiO_2$  в 2.9 раза. На рисунке 7а представлено изображение поперечного скола в месте расположения балластного островка между двумя «разрезными» канавками. В двухмерную топологию маски были заложены балластные элементы с разными размерами и формой для формирования различных полостей между элементами конструкции чувствительных элементов. На рисунке 7б представлено изображение фрагмента чувствительных элементов с некоторыми конструктивными элементами чувствительных элементов после заключительного процесса утонения и удаления балластных элементов кремния. Состояние поверхности стенок не получается идеальным, но учитывая высокую вертикальность профиля негативное влияние расходящегося потока ионов не удалось подавить полностью (рис. 7в). Интенсивность ионного воздействия на стенки в процессе изготовления чувствительных элементов больше, чем в тестовых экспериментах, так как края двухслойной маски имеют большой ( $\sim 45^\circ$ ) угол наклона. В процессе травления кремния



Рис. 6. Профили травления канавок при разных параметрах  $R$ – $\Delta$ : 0.3–1.6 с (а), 0.27–1.1 с (б), 0.23–0.6 с (в).



**Рис. 7.** Результаты изготовления чувствительного элемента микрогроскопа: (а) — профиль травления “разрезных” канавок —  $h = 349$  мкм; (б) — вид фрагмента чувствительного элемента под углом  $45^\circ$ ; (в) — увеличенное изображение поверхности стенки конструкционного элемента чувствительный элемент всей его высоте; (г), (д) — текстура поверхности стенки в верхней и нижней части соответственно.

уход края маски в результате ее утонения составляет около 1.5 мкм, что обуславливает меньшую величину выступа  $\delta$ . В результате происходит сглаживание гребешков на поверхности стенок в верхней части профиля и легкое повреждение стенок в нижней половине профиля (рис. 7г, д).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования динамики осаждения и удаления полимера непосредственно в процессе TMDSE с использованием лазерного интерферометра были применены для оптимизации трехстадийной процедуры травления. Выбор времени стадии “удаление” ( $t_{\text{bias}}$ ) в соответствии с измеренным значением длительности удаления полимера ( $t_r$ ) позволяет управлять как селективностью по отношению к маске, так и формой профиля травления. Установлено, что коррекция профиля канавок достигается при увеличении разности  $\Delta(t_{\text{bias}})$  непосредственно в процессе травления. Минимизация параметра  $\Delta$  в стартовых циклах TMDSE обеспечивает при этом получение максимальной селективности травления кремния по отношению к  $\text{SiO}_2$  и фоторезистивной маске. Выбор газовой смеси  $\text{SF}_6 + \text{C}_4\text{F}_8$  на стадии “осаждение” показывает свою перспективность для усиления защиты стенок при сохранении условий удаления полимера на дне канавок. Хотя увеличение содержания  $\text{SF}_6$  в смеси усиливает полезный процесс переосаждения, сопутствующее снижение скорости осаждения требует увеличения времени стадии “оса-

ждение”. Это обуславливает уменьшение средней скорости TMDSE за счет уменьшения относительной длительности травления кремния в цикле в соответствии с выражением (2). Повышенные требования к защите стенок связаны по большей мере с неустрашимым угловым распределением ионного потока из плазмы. Настройка параметров стадии “удаление” с целью достижения более узкого распределения ионов по углу являются целью дальнейших исследований.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Министерства науки и высшего образования РФ № FFNN-2022-0017 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктур».

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu B., Kumar A., Pamarthy S. // J. Appl. Phys. 2010 V. 108. Art. No. 051101. <https://doi.org/10.1063/1.3474652>
2. Huff M. // Micromachines. 2021. V. 12. No. 8. P. 991. <https://doi.org/10.3390/mi12080991>
3. Tang Y., Najafi K. // 2016. IEEE International Symposium on Inertial Sensors and Systems. <https://doi.org/10.1109/ISISS.2016.7435562>
4. Tang Y., Najafi K. // J. Microelectromech. Syst. 2018. V. 28. No. 1, P. 131–142. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2018.2884524>
5. Jia J., Ding X., Qin Z., et al. // Measurement. 2021. V. 182. 109704. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109704>
6. Challoner A.D., Ge H.H., Liu J.Y. // 2014. IEEE/ION Position, Location and Navigation Symposium. <https://doi.org/10.1109/PLANS.2014.6851410>
7. Schwartz D.M., Kim D., Stupar P., et al. // J. Microelectromech. Syst. 2015. V.24. No. 3. P. 545–555. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2015.2393858>
8. Li Q., Xiao D., Zhou X. et al. // Microsyst. Nanoeng. 2018. V. 4. Art. No. 32. <https://doi.org/10.1038/s41378-018-0035-0>
9. Trusov A.A., Schofield A.R., Shkel A.M. // Sens. Actuator. A. Phys. 2011. V. 165. P. 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2010.01.007>
10. Askari S., Asadian M.H., Shkel A.M. // Micromachines, 2021. V. 12. No. 3. P. 266. <https://doi.org/10.3390/mi12030266>



11. Weinberg M.S., Kourepenis A. // J. Microelectromech. Syst. 2006. V. 15, No. 3, P. 479–491.  
<https://doi.org/10.1109/JMEMS.2006.876779>
12. Li J., Liu A.Q., Zhang Q.X. // Sensors and Actuators A. 2006. V. 125. P. 494–503.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.08.002>
13. Chen K.-S., Ayon A.A., Zhang X., Spearing S.M. // J. Microelectromech. Syst. 2002. V. 11. No. 3. P. 264–275.  
<https://doi.org/10.1109/JMEMS.2002.1007405>
14. Yeom J., Wu Y., Selby J.C., Shannon M.A. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2005 V. 23. Art. No. 2319.  
<https://doi.org/10.1116/1.2101678>
15. Meng L., Yan J. // Micromech. Microeng. 2015. V. 25. Art. No. 035024.  
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/3/035024>
16. Xu T., Tao Z., Li H., et.al. // Advances in Mechanical Engineering. 2017. V. 9. No. 12. P. 1–19.  
<https://doi.org/10.1177/1687814017738152>
17. Tang Y., Sandoughsaz A., Owen K.J., Najafi K. // J. Microelectromech. Syst. 2018. V. 27. No. 4. P. 686.  
<https://doi.org/10.1109/JMEMS.2018.2843722>
18. Chang B., Leussink P., Jensen F. et al. // Microelectron. Eng. 2018. V. 191, P. 77.  
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.01.034>
19. Lips B., Puers R. // J. Phys.: Conf. Ser., 2016. V. 757. Art. No. 012005.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/757/1/012005>
20. Gerlt M.S., Läubli N.F., Manser M. et al. // Micromachines. 2021. V. 12. No. 5. P. 542.  
<https://doi.org/10.3390/mi12050542>
21. Kim T., Lee J. Optimization of deep reactive ion etching for microscale silicon hole arrays with high aspect ratio // Micro and Nano Syst. Lett. 2022. V. 10. No. 12. P. 1–7.  
<https://doi.org/10.1186/s40486-022-00155-6>
22. Abdolvand R., Ayazi F. // Sens. Actuator. A. Phys. 2008 V. 144. No. 1. P. 109–116.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.12.026>
23. Морозов О.В. // Известия РАН. Серия физическая. 2024. Т. 88. № 4.  
Morozov O.V. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2024. V. 88, No. 4, P. 447–453.  
<https://doi.org/10.1134/S1062873823706050>
24. Morozov O., Postnikov A., Kozin I., et.al. // Proc. SPIE 8700, 2012 International Conference Micro- and Nano-Electronics 2012, 87000T (2013).  
<https://doi.org/10.1117/12.2016784>
25. Chutani R.K., Hasegawa M., Maurice V., et.al. // Sens. Actuator. A. Phys. 2014. V. 208. P. 66–72.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.12.031>
26. Ефремов А.М., Мурин Д.Б., Кwon К.-Н. // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 3. С. 170–178.  
<https://doi.org/10.31857/S0544126920020039>  
Efremov A.M., Murin D.B., Kwon K.-H. // Russian Microelectronics, 2020, V. 49, No. 3, P. 157–165.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739720020031>
27. Мяконьких А.В., Кузьменко В.О., Ефремов А.М., Руденко К.В. // Микроэлектроника, 2022, Т. 51, № 6, С. 505–512.  
<https://doi.org/10.31857/S0544126922700090>  
Miakonkikh A.V., Kuzmenko V.O., Efremov A.M., Rudenko K.V. // Russian Microelectronics, 2022, V. 51, No. 6, P. 505–511.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739722700032>
28. Saraf I.R., Goeckner M.J., Goodlin B.E., et.al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2013. V. 31. Art. No. 011208.  
<https://doi.org/10.1116/1.4769873>
29. Sant S.P., Nelson C.T., Overzet L.J., Goeckner M.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2009. V. 27. No. 4. P. 631–642.  
<https://doi.org/10.1116/1.3136850>
30. Lotters J. Model-Based Multi-Gas/Multi-Range Mass Flow Controllers With Single Gas Calibration and Tuning // Gases and Instrumentation. 2008.  
[http://tuncell.com/userfiles/modelbased\\_multigasmultirange\\_mfcs.pdf](http://tuncell.com/userfiles/modelbased_multigasmultirange_mfcs.pdf)
31. Амиров И.И., Алов Н.В. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 4. С. 311.  
Amirov I.I., Alov N.V. // High Energy Chemistry. 2006. V. 40. No. 4. P. 267–272.  
<https://doi.org/10.1134/S0018143906040114>
32. Руденко К.В., Мяконьких А.В., Орликовский А.А. // Микроэлектроника. 2007. Т. 36. № 3. С. 206.  
Rudenko K.V., Myakon'kikh A.V., Orlikovsky A.A. // Russian Microelectronics. 2007. V. 36. No. 3. P. 179–192.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739707030079>
33. Amirov I.I., Gorlachev E.S., Mazaletskiy L.A., et.al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. No. 11. P. 267.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaacbe>
34. Морозов О.В., Амиров И.И. // Микроэлектроника. 2007. Т. 36. № 5. С. 380.  
Morozov O.V., Amirov I.I. // Russian Microelectronics, 2007, V. 36, No. 5, P. 333–341.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739707050071>
35. Lai L., Johnson D., Westerman R. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2006. V. 24. P. 1283.  
<https://doi.org/10.1116/1.2172944>
36. Craigie C.J.D., Sheehan T., Johnson V.N., et.al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2002. V. 20(6). P. 2229–2232.  
<https://doi.org/10.1116/1.1515910>
37. Choi J.W., Loh W.L., Praveen S.K., et. al. // 2013. J. Micromech. Microeng. V. 23. Art. No. 065005.  
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/6/065005>
38. Min J.-H., Lee G.-R., Lee J.-K., Moon S.H. // 2004. J. Vac. Sci. Technol. B. V. 22. No. 6. P. 2580–2588.  
<https://doi.org/10.1116/1.1808746>
39. Min J.-H., Lee G.-R., Lee J.-K., Moon S.H. // 2004. J. Vac. Sci. Technol. B. 2004. V. 22. No. 3. P. 893–901.  
<https://doi.org/10.1116/1.1695338>

## Control of Mask Erosion and Correction of Structure Profile in an Adapted Process of Deep Reactive Ion Etching of Silicon

© 2024 г. О. В. Morozov\*

*Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute” Yaroslavl, 150067 Russia*

*\*e-mail: moleg1967@yandex.ru*

The paper presents a new approach to optimizing the cyclic procedure of deep reactive ion etching (DRIE) of silicon. The etching parameters were adjusted based on direct measurements of the rates of deposition and etching processes in a cycle on the surface of oxidized silicon using a laser interferometer. A high-quality etching profile with minimal erosion of the  $\text{SiO}_2$  mask (maximum process selectivity) was achieved by adapting the three-stage DRIE process according to the measured duration of polymer removal at the bottom of the grooves in silicon. The possibilities of correcting the profile shape by changing the DRIE parameters during the etching process are presented. As a result of optimization, a recipe was obtained for etching grooves 30  $\mu\text{m}$  wide to a depth of 350  $\mu\text{m}$  with a wall angle of  $0.36^\circ$ , at a process rate and selectivity of 3.4  $\mu\text{m}/\text{min}$  and  $\sim 400$ , respectively. The adapted recipe was successfully applied in the manufacturing technology of the sensitive element of a micromechanical gyroscope.

**Keywords:** deep reactive ion etching of silicon, cyclic procedure, etching profile, selectivity, laser interferometer.

УДК: 538.97+544.651.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВНЕДРЕНИЯ И ЭКСТРАКЦИИ ЛИТИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНОМ ЛИТИЙ-ИОННОМ АККУМУЛЯТОРЕ МЕТОДОМ РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

© 2024 С. В. Курбатов<sup>b, \*\*</sup>, Н. С. Мелесов<sup>a, \*</sup>, Е. О. Паршин<sup>a</sup>, А. С. Рудый<sup>a</sup>,  
А. А. Мироненко<sup>c</sup>, В. В. Наумов<sup>c</sup>, А. М. Скундин<sup>d</sup>, В. И. Бачурин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
НИИЦ “Курчатовский институт” Ярославль, 150067 Россия,

<sup>b</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

<sup>c</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

<sup>d</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: melesovns@mail.ru

\*\*e-mail: kurbatov-93@bk.ru

Поступила в редакцию 03.07.2024 г.

После доработки 27.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

Представлены результаты исследования распределения лития в твердотельном тонкопленочном литий-ионном аккумуляторе методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Для анализа использовались ионы  $\text{He}^+$  с энергией 1.8 МэВ, рассеянные на угол  $165^\circ$  при условии падения по нормали к поверхности. По величине потерь энергии рассеянных ионов определена концентрация ионов Li в аккумуляторных слоях в заряженном и разряженном состоянии. Показано, что значения концентрации Li, полученные методом РОР и методом гальваностатических измерений совпадают при условии, что удельное сечение торможения на литий  $\epsilon_{\text{Li}}$  в анодном слое в два раза меньше по сравнению с простым веществом.

**Ключевые слова:** твердотельный тонкопленочный литий-ионный аккумулятор, резерфордовское обратное рассеяние, внедрение и экстракция лития, закон Пейкерта.

DOI: 10.31857/S1028096024110115, EDN: RECNDH

### ВВЕДЕНИЕ

Твердотельный тонкопленочный литий-ионный аккумулятор (ТТЛИА) представляет собой многослойную планарную структуру, состоящую из катода, твердого электролита, анода и двух металлических токоотводов. Толщина отдельных слоев обычно не превышает 2.5 мкм, а толщина всего аккумулятора — не более 10 мкм (без учета подложки и изоляции). Благодаря своей конструкции, ТТЛИА являются удобными тестовыми структурами для изучения процессов, протекающих в литий-ионных аккумуляторах. При исследовании ТТЛИА возможно использование методов, неприменимых к аккумуляторам с жидким электролитом. Это послойный анализ методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [1–3], растровая (РЭМ) и просвечиваю-

щая электронная микроскопия (ПЭМ). Последняя позволяет проводить исследования слоев на поперечном срезе ламели, выфрезерованной (milled off) сфокусированным ионным пучком (FIB) [4–7] и получать контрастные изображения функциональных слоев после утонения ламели в аргонной плазме [8].

Методы ВИМС, РЭМ и ПЭМ позволяют проводить измерения *in-situ* и наблюдать изменения внутри аккумулятора в процессе его работы. Общий подход *in-situ* методов заключается в регистрации изменений кристаллической структуры, фазового или элементного состава слоев ТТЛИА в заряженном и разряженном состоянии. Так, фазовые переходы в катодном слое  $\text{LiCoO}_2$  исследовались методом рамановской спектроскопии на поперечном срезе ТТЛИА [7] и при нормаль-

ном падении лазерного излучения к поверхности слоя [9]. Во втором случае была зарегистрирована последовательность фазовых переходов в зависимости от содержания лития  $x$  в  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , которая ранее наблюдалась для жидкостной ячейки [10]. С помощью ПЭМ в комбинации со спектроскопией потерь энергии электронов [8] был обнаружен модифицированный слой в  $\text{LiCoO}_2$  со стороны границы с  $\text{LiPON}$ , который состоял преимущественно из оксидов  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CoO}$ . Существование модифицированного слоя получило независимое подтверждение в результате элементного оже-картирования поперечного среза ТТЛИА [4]. Авторы предполагают, что модифицированный слой формируется под воздействием ионной бомбардировки в процессе нанесения верхнего слоя  $\text{LiPON}$  и приводит к неравномерному распределению лития по толщине катода.

Для исследования распределения элементов по слоям ТТЛИА также применялся послойный анализ с использованием времяпролетной вторичной-ионной масс-спектропии (ВИМС) [1–2] или оже-спектроскопии [3]. Одной из важнейших задач послойного анализа является исследование межфазных реакций [11], продукты которых значительно увеличивают внутреннее сопротивление тонкопленочных аккумуляторов и ухудшают циклируемость (количество пройденных циклов до отказа). Стоит отметить, что ВИМС и оже-спектроскопия являются одними из немногих методов, с помощью которых можно регистрировать литий напрямую и делать количественные измерения. Однако, послойный анализ является разрушающим методом, поскольку при вытравливании кратера нарушается целостность электролита, что может привести к внутренним утечкам или короткому замыканию. В работе [12] сообщалось о применении спектроскопией ядер отдачи (ERDA), для исследования профиля распределения лития в ТТЛИА со структурой  $\text{Au/LiCoO}_2/\text{LATP/Pt}$ . Однако, полученные результаты были сильно искажены из-за облучения образца тяжелыми ионами  $\text{O}^{4+}$ , которые использовались в качестве первичного пучка. Также сообщалось, что профиль распределения и процессы внедрения и экстракции лития в ТТЛИА можно исследовать методом нейтронного профилирования по глубине (НПГ) [13]. Метод был апробирован на образце со структурой  $\text{Pt/LiCoO}_2/\text{LiPON/Cu}$ , где наблюдали перераспределение концентрации лития в результате его экстракции из катода ( $\text{LiCoO}_2$ ) и осаждения на межфазной границе  $\text{LiPON/Cu}$  в процессе заряда. Количественный расчет перемещенного лития хорошо согласовался с данными метода гальваностатического

заряда. Несмотря на все возможности метод НПГ слишком дорогой и малодоступный для рутинных исследований. Кроме, того метод НПГ чувствителен только к изотопу лития  $^6\text{Li}$  (распространение в природе  $^6\text{Li}$ –7.5% и  $^7\text{Li}$ –92.5%), который необходимо искусственно вводить в образец на этапе изготовления для усиления сигнала [13]. Из перечисленных методов *in-situ* исследования ТТЛИА наиболее слабо представлены методы, позволяющие отслеживать и количественно оценить перемещение лития внутри ТТЛИА. Развитие таких методов представляет собой актуальную задачу.

Одним из перспективных методов исследования ТТЛИА является спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Метод РОР выгодно отличается от перечисленных выше методов по трем причинам. Во-первых, метод РОР является неразрушающим, что предоставляет возможность *in-situ* исследования ТТЛИА в процессе работы. Во-вторых, благодаря высокой проникающей способности ионного пучка, в качестве которого используются легкие ионы  $\text{He}^+$  или  $\alpha$ -частицы, метод РОР позволяет исследовать все слои ТТЛИА без необходимости подготавливать срез или вытравливать кратер. И, наконец, данный метод доступнее, чем НПГ. Однако, метод РОР не позволяет наблюдать литий напрямую ввиду его малого атомного веса. По этой причине, применение метода РОР для исследования ТТЛИА до сих пор было ограниченным и, в основном, сводилось к определению элементного состава отдельных слоев в комбинации с методами чувствительными к литию [14–17].

В настоящей работе мы демонстрируем возможности метода РОР как самостоятельного и информативного инструмента исследования твердотельных тонкопленочных аккумуляторов. На примере исследования тонкопленочного литий-ионного аккумулятора со структурой  $\text{Ti/LiCoO}_2/\text{LiPON/Si@O@Al/Ti}$  показано, что метод РОР чувствителен к перемещению лития между слоями катода  $\text{LiCoO}_2$  и композитного анода  $\text{Si@O@Al}$  во время заряда и разряда аккумулятора. Это позволяет *in-situ* исследовать процессы внедрения и экстракции лития внутри ТТЛИА.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения исследования был изготовлен тонкопленочный аккумулятор со структурой  $\text{Ti/Si@O@Al(анод)/LiPON(электролит)/LiCoO}_2$  (катод)/ $\text{Ti/подложка}$ . Аккумуляторные слои наносились методом ВЧ-магнетронного распыления

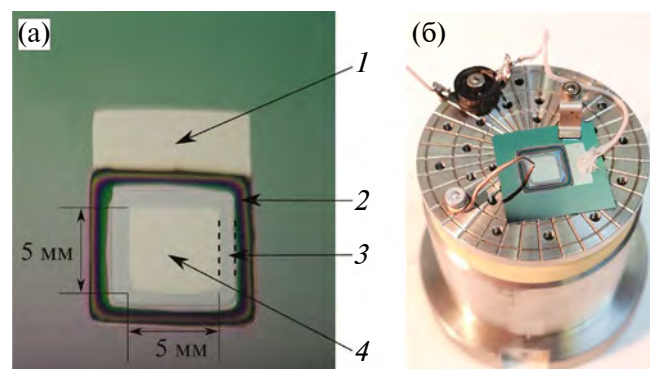
через комплект металлических масок. Подробнее технология изготовления аккумуляторов описана в предыдущей работе [18]. В качестве подложки использовалась пластина кремния КЭФ-4.5 (100) со слоем термического окисла толщиной  $\sim 900$  нм. Активная площадь аккумулятора составляла  $0.25 \text{ см}^2$ . На рисунке 1а представлена фотография готового образца.

Процессы внедрения и экстракции лития в тонкопленочном литий-ионном аккумуляторе исследовались методом резерфордовского обратного рассеяния на установке K2MV (Нидерланды). Для этого изготовленный образец помещался на столик анализатора и подсоединялся к электрическим выводам (рис. 1б). Электрические выводы через вакуумно-герметичный разъем сообщались с потенциостатом-гальваностатом Р-40Х фирмы Elins (Россия). Вакуумная камера анализатора вместе с образцом откачивалась до давления  $\sim 5 \times 10^{-5}$  Па. При этом заряд и разряд проводили в вакуумной камере без разгерметизации.

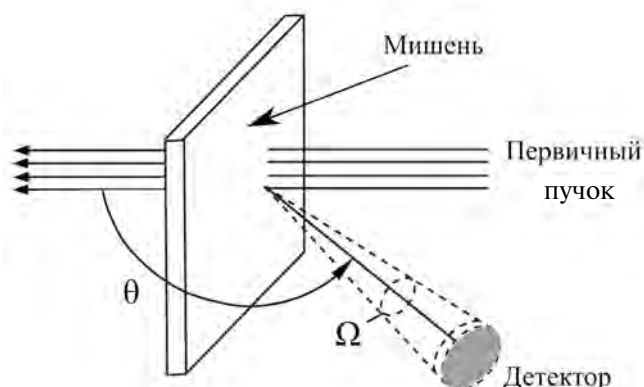
Было выполнено две серии экспериментов, в ходе которых регистрировались спектры РОР от аккумулятора в заряженном и разряженном состояниях. Спектры снимались в одной и той же точке на верхнем титановом токоотводе аккумулятора при максимально близких параметрах работы установки РОР. В первой серии аккумулятор заряжался и разряжался постоянным током 8 мкА, что соответствует скорости  $\sim 1\text{С}$  (соответствует разряду аккумулятора за 1 час), во второй серии использовался ток 4 мкА ( $\sim 0.5\text{С}$ ). После каждой операции заряда или разряда до снятия спектра аккумулятор выдерживался не менее 40 мин для завершения релаксационных процессов. После релаксации измерялось установившееся напряжение разомкнутой цепи. Напряжение

также контролировалась по завершению набора спектра РОР. Для анализа использовались ионы  $\text{He}^+$  с энергией 1.8 МэВ. Падение ионного пучка на образец осуществлялось по нормали к поверхности. Угол рассеяния  $\theta = 165^\circ$  (рис. 2). Доза экспозиции  $D$  измерялась при помощи штатного интегратора тока, который регистрирует заряд, перенесенный ионным пучком на образец. Экспозиция производилась до значения  $D = 10$  мкКл при токе ионного пучка 3.5 нА.

Спектры РОР были сопоставлены с результатами моделирования, полученными с использованием программного обеспечения SIMNRA v.7.02 (далее SIMNRA) [19]. Модель образца строилась на основе экспериментально измеренных значений плотности, состава и толщины аккумуляторных слоев. Толщины аккумуляторных слоев измерялись с помощью РЭМ Supra 40 (Carl Zeiss, Германия) на поперечном срезе образца после снятия спектров РОР. Для определения плотности и элементного состава слоя  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Si@O@Al}$  и  $\text{LiPON}$  были нанесены на отдельные подложки размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$ , вырезанные из стандартных кремниевых пластин КЭФ-4.5 (100) со слоем термического окисла. Плотность слоев рассчитывались по формуле  $\rho = (m_{\text{пл}} - m_0)/V_{\text{пл}}$ , где  $m_0$  — масса исходной подложки,  $m_{\text{пл}}$  — масса подложки с нанесенным слоем,  $V_{\text{пл}} = d_{\text{пл}} \times S$  — объем слоя. Состав  $\text{Si@O@Al}$  определялся методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX) с помощью приставки EDAX к РЭМ Quanta 3D 200i (FEITM, Нидерланды). Состав литийсодержащих слоев определялся комбинацией методов: EDX — для определения отношений элементов O/Co в слое  $\text{LiCoO}_2$ , O/P и N/P в слое  $\text{LiPON}$  и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) или атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой



**Рис. 1.** (а) — Фотография образца ТТЛИА с обозначениями слоев, (б) — образец на столике анализатора РОР: 1 — нижний титановый токоотвод, 2 — граница слоев  $\text{LiPON/LiCoO}_2$ , 3 — открытая часть слоя  $\text{Si@O@Al}$ , 4 — верхний титановый токоотвод.



**Рис. 2.** Схема рассеяния нормально падающего пучка  $\text{He}^+$  на ТТЛИА.

(ИСП-АЭС) для определения отношений  $\text{Li}/\text{Co}$  или  $\text{Li}/\text{P}$ . Для анализа методами ИСП-МС или ИСП-АЭС слои, нанесенные на отдельные подложки, растворялись в водном растворе  $\text{HNO}_3$  (концентрация 5 моль/дм<sup>3</sup>) при температуре 50°C. Растворы “ $\text{LiCoO}_2$ ” и “ $\text{LiPON}$ ” анализировались с помощью спектрометра ИСП-МС Element2 (Thermo Fisher Scientific, США). Раствор “ $\text{LiCoO}_2$ ” дополнительно анализировался с помощью спектрометра ИСП-АЭС iCAP6300 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) в Курчатовском комплексе химических исследований (ИРЕА). Калибровка в обоих случаях проводилась с использованием стандартных растворов, приготовленных из одноэлементных веществ с разным соотношением  $\text{Li}/\text{Co}$  и  $\text{Li}/\text{P}$ . Были получены следующие соотношения  $\text{Li}_{1.1}\text{Co}$  и  $\text{Li}_{2.9}\text{P}$  (ИСП МС),  $\text{Li}_{1.0}\text{Co}$  (ИСП-АЭС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Заряд-разрядные характеристики ТТЛИА

На рисунке 3 представлены кривые заряда и разряда аккумулятора, полученные для токов 8

и 4 мкА. При обоих токах напряжение окончания заряда составляло 3.8 В. После релаксации напряжение разомкнутой цепи аккумулятора составляло  $U_{oc} = 3.51$  В, для тока  $I = 8$  мкА и 3.57 В для тока  $I = 4$  мкА. Разряд аккумулятора проводили до 1.5 В, а последующая релаксация сопровождалась ростом напряжения до  $U_{oc} = 3.01$  В для  $I = 8$  мкА и 2.83 В для  $I = 4$  мкА. После снятия спектров РОР наблюдалось незначительное изменение напряжения ( $U'_{oc}$ ) по сравнению с начальным значением  $U_{oc}$  (табл. 1). Это свидетельствует о том, что после анализа аккумулятор не был закорочен. В целом, работоспособность образца оставалась на прежнем уровне, по крайней мере, в условиях высокого вакуума.

По кривым заряд-разряда с помощью формулы  $Q = I \times t$  были рассчитаны емкости аккумулятора. Результаты расчета занесены в табл. 1. Зарядная и разрядная емкости, полученные при токе 4 мкА, были больше, чем при токе 8 мкА. Падение разрядной емкости при увеличении тока известно, как закон Пейкерта. Объяснение физического смысла закона Пейкерта применительно к литий-ионным аккумуляторам сводится к двум аспек-

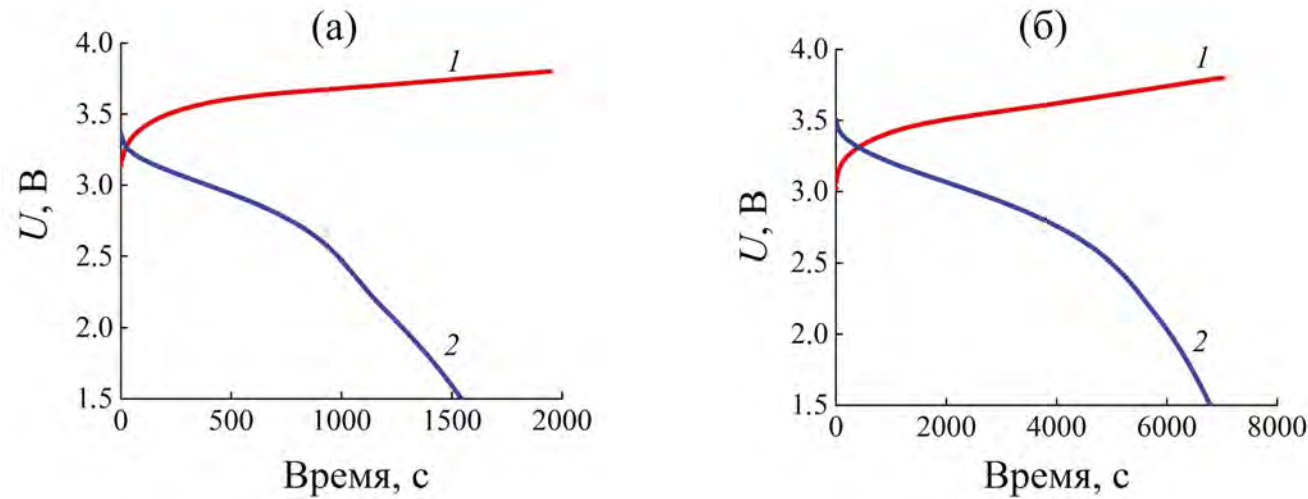


Рис. 3. Заряд-разрядные кривые ТТЛИА со структурой  $\text{Ti}/\text{Si}@O@Al(\text{анод})\text{LiPON}(\text{электролит})/\text{LiCoO}_2(\text{катод})/\text{Ti}$ : (а) — ток 8 мкА, потенциальное окно 1.5–3.8 В, (б) — ток 4 мкА, потенциальное окно 1.5–3.8 В. (1 — заряд аккумулятора, 2 — разряд).

Таблица 1. Параметры заряда и разряда ТТЛИА в гальваностатическом режиме

$I$ , мкА	Этап	Пределы напряжения, мВ	$t$ , с	$Q$ , мКл	$U_{oc}$ , В	$U'_{oc}$ , В
8	Заряд	3800	1948	15.6	3.51	3.39
	Разряд	1500	1546	12.4	3.01	3.06
4	Заряд	3800	7024	28.1	3.57	3.52
	Разряд	1500	6784	27.1	2.83	2.93

там [20]. Во-первых, из-за медленной диффузии лития часть объема активного материала остается незадействованной в токообразующей реакции и, во-вторых, при увеличении тока увеличивается падение напряжения на внутреннем сопротивлении аккумулятора, что при неизменном потенциальном окне, приводит к сокращению времени разряда.

#### Качественный анализ спектров РОР

На рисунке 4 представлено изображение поперечного скола образца ТТЛИА. На изображении стрелкой показано направление падения пучка зондирующих частиц. Спектры РОР заряженного и разряженного аккумулятора при токах 8 и 4 мкА представлены на рис. 5. На спектрах заряженного аккумулятора сигнал от LiPON (“Р” — каналы 180–342) смещен влево при неизменной ширине, а сигнал от слоя Si@O@Al (“Si+Al” — каналы 314–370) заметно расширился по сравнению со спектрами разряженного аккумулятора. Особенно это хорошо видно на спектрах для тока 4 мкА. При этом сигнал от верхнего слоя титана (“Ti” — каналы 488–567) и верхняя граница сигнала от слоя Si@O@Al (около 370 канала) остались неизменными. Также хорошо совпадают сигналы от межфазной границы LiCoO<sub>2</sub>/нижний токоотвод (левее 150 канала). Следовательно, суммарное содержание химических элементов внутри заряженного и разряженного аккумулятора остается неизменным, а описанные выше изменения могут происходить только за счет перераспределения вещества между слоями. С учетом этого, изме-

нение сигнала от слоя Si@O@Al в заряженном аккумуляторе можно объяснить увеличением количества вещества в данном слое за счет перехода туда “невидимого” в спектре РОР элемента из других слоев ТТЛИА. Таким элементом, очевидно, является литий.

Другой особенностью является уменьшение ширины сигнала от слоя LiCoO<sub>2</sub> (“Co” — каналы 110–300) у заряженного аккумулятора, по сравнению с разряженным. Это свидетельствует об уменьшении вещества в данном слое из-за экстракции лития. Изменение сигнала от слоя LiCoO<sub>2</sub> также заметнее при токе 4 мкА. Вышеупомянутая постоянная ширина сигнала “Р” указывает на отсутствие значительных изменений в содержании лития в слое LiPON после заряда аккумулятора.

Регистрация лития методом РОР имеет прямую аналогию с методикой измерения концентрации водорода в металлах с помощью спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР) [21–23]. В представленной методике водород также являлся «невидимым» элементом для спектрометрии ЯОР, но его наличие в металлах косвенно проявлялось через изменение сечения торможения обратно рассеянных протонов [21].

#### Количественный анализ спектров РОР

Для построения модели исследуемого образца в программе SIMNRA использовались параметры реальных слоев, приведенные в табл. 2. В программе толщина  $i$ -го слоя задается параметром  $t_i$  (ат./см<sup>2</sup>), называемым эффективная толщина слоя. Эффективная толщина слоя рассчитывалась следующим образом:

1. Определялась молярная масса  $i$ -го слоя:

$$M_i = \sum c_k M_k, \quad (1)$$

где  $c_k$  — атомная доля  $k$ -го элемента, содержащегося в  $i$ -том слое;  $M_k$  — молярная масса  $k$ -го элемента.

2. Далее рассчитывалась атомная плотность  $i$ -го слоя:

$$n_i = \frac{\rho_i N_A}{M_i}, \quad (2)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\rho_i$  — плотность  $i$ -го слоя.

3. И наконец, эффективная толщина  $i$ -го слоя рассчитывалась по формуле:

$$t_i = n_i d_i. \quad (3)$$

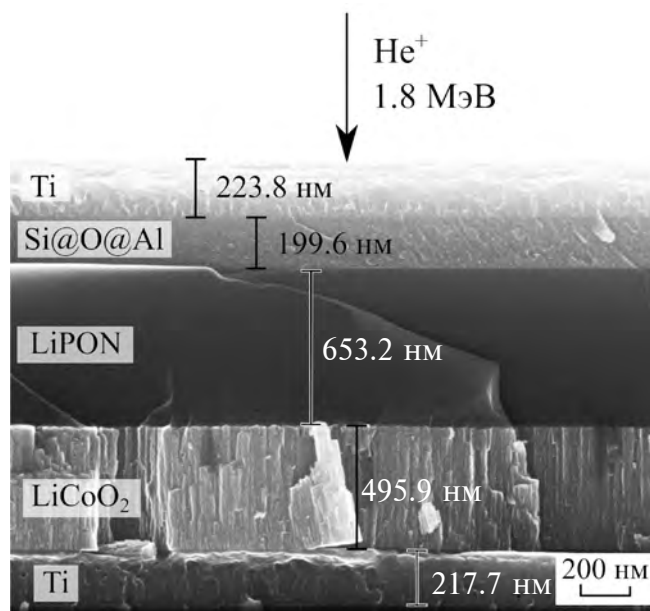
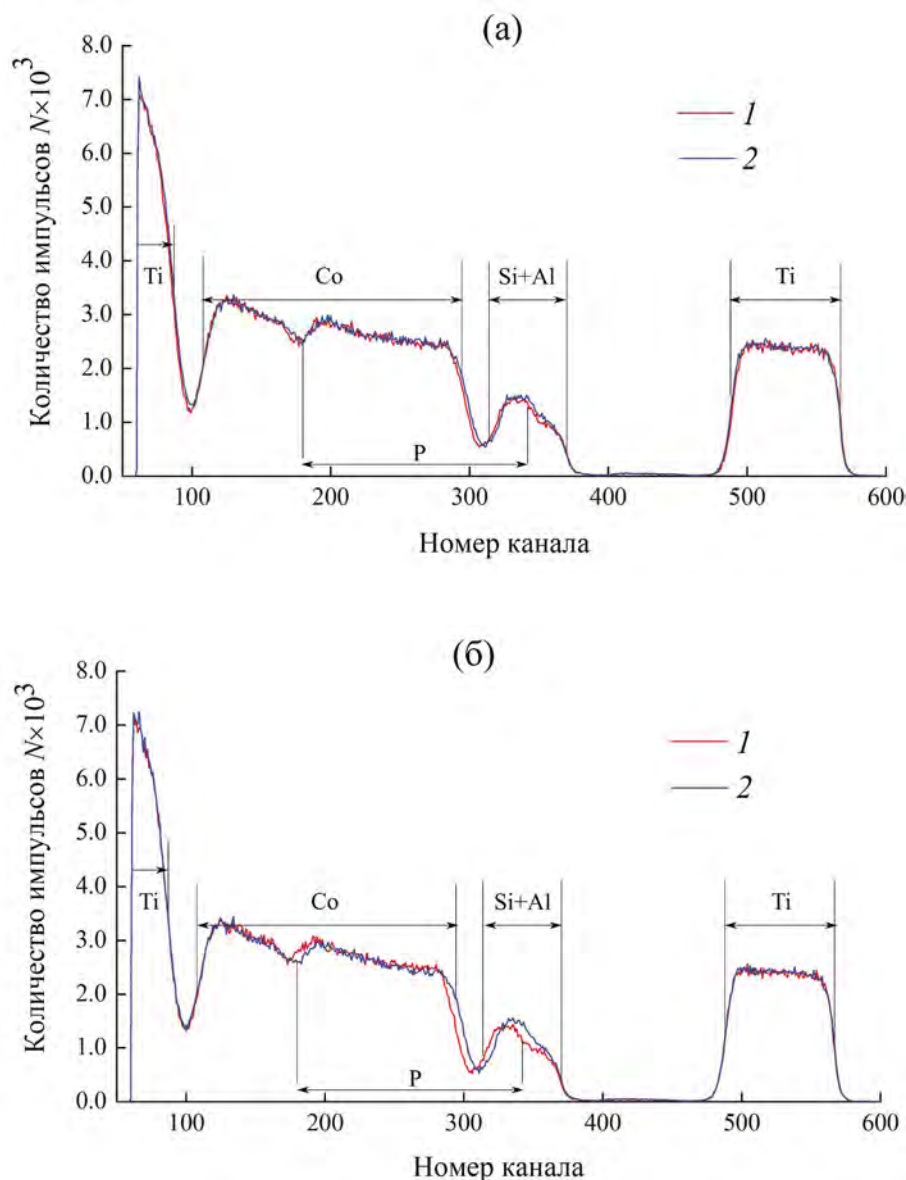


Рис. 4. РЭМ-изображение поперечного скола ТТЛИА.





**Рис. 5.** Спектры резерфордского обратного рассеяния ТТЛИА в заряженном (кривая 1 на рисунке) и разряженном (кривая 2 на рисунке) состояниях; (а) — ток заряда-разряда 8 мкА, (б) — ток 4 мкА. Начальная энергии зондирующих ионов  $\text{He}^+$  1.8 МэВ, доза облучения  $D = 10$  мкКл, ширина канала — 2.2376 кэВ.

На поперечном сколе образца (рис. 3) видно, что слой  $\text{LiCoO}_2$  имеет шероховатость поверхности, которая передается на вышележащий слой LiPON. Для учета шероховатости в программе SIMNRA использовался штатный инструмент “Surface Roughness”, где для распределения шероховатости, задается параметр “FWHM of thickness distribution”. В нашем случае, данный параметр был определен путем подбора и равнялся  $500 \times 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup>.

Далее по сигналу от верхнего титанового токоотвода (каналы 480–570) производилась нормировка смоделированного спектра, в результате

которой доза экспозиции была скорректирована до значения 8.16 мкКл (вместо измеренного интегратором 10 мкКл). Данное несоответствие может быть вызвано приборной погрешностью, связанной с двумя трудно контролируруемыми факторами: во-первых, эмиссией электронов из образца под действием ионного луча, что завышает показания интегратора, во-вторых, мертвым временем анализатора спектра — часть импульсов от детектора может пропускаться. Кроме этого, экспериментальный сигнал от титана может быть занижен по сравнению с моделью, поскольку в программе SIMNRA все слои задаются как аморфные, в то



**Таблица 2.** Экспериментальные параметры слоев ТТЛИА и параметры, заданные в модели

Слой	Экспериментальные данные				Модель SIMNRA	
	$d_i$ , нм	$\rho_i$ , г/см <sup>3</sup>	$c_k$ , ат. %	$t_i \times 10^{15}$ ат./см <sup>2</sup>	$c_k$ , ат. %	$t_i \times 10^{15}$ ат./см <sup>2</sup>
Ti	224	4.5 [24]	Ti — 100	1268	Ti — 100	1310
Si@O@Al	200	~2.2	Si — 63.6 O — 16 Al — 20.4	1022	Si — 45.4 O — 11.4 Al — 14.6 Li — 27.3 Ar — 1.3	1400
LiPON	653	$1.9 \pm 0.4$	Li — 42.0 P — 14.5 O — 36.4 N — 7.1	5253	Li — 42.0 P — 14.5 O — 36.4 N — 7.1	5900
LiCoO <sub>2</sub>	496	$4.5 \pm 0.4$	Li — 26.6 Co — 26.6 O — 46.8	5375	Li — 38.5 Co — 22.3 O — 39.2	5530
Ti	218	4.5 [24]	Ti — 100	1234	Ti — 100	1234

время как в действительности слой титана обладает поликристаллической структурой с ярко выраженной текстурой [25], что может приводить к частичному каналированию [26]. Однако, как показал анализ, это несоответствие никак не повлияло на относительный расчет перераспределения концентрации лития в слоях Si@O@Al и LiCoO<sub>2</sub>.

На конечном этапе, для подгонки модели к экспериментальным данным варьировалось количество лития в слоях LiCoO<sub>2</sub> и Si@O@Al (в одном слое увеличивалось, а в другом на столько же уменьшалось) при сохранении соотношения между остальными элементами. Различия в спектрах РОР разряженного и заряженного аккумулятора хорошо согласовались с переходом  $160 \times 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup> и  $320 \times 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup> лития из LiCoO<sub>2</sub> в Si@O@Al для токов 8 мкА и 4 мкА, соответственно. Сравнение экспериментальных спектров с результатами моделирования представлены на рисунке 6. Умножая количество лития на заряд электрона ( $e = 1.602 \times 10^{-19}$  Кл) и активную площадь аккумулятора 0.25 см<sup>2</sup>, получаем суммарный заряд 6.4 мКл ( $I = 8$  мкА) и 12.8 мКл ( $I = 4$  мкА). Таким образом, данные РОР, подтверждают достижение более глубокого состояния заряда аккумулятора при меньшем токе.

Однако, полученные значения оказались меньше зарядов, полученных гальваностатическим методом (табл.1). Их отношения 12.4 мКл / 6.4 мКл = 1.94 для тока 8 мкА и

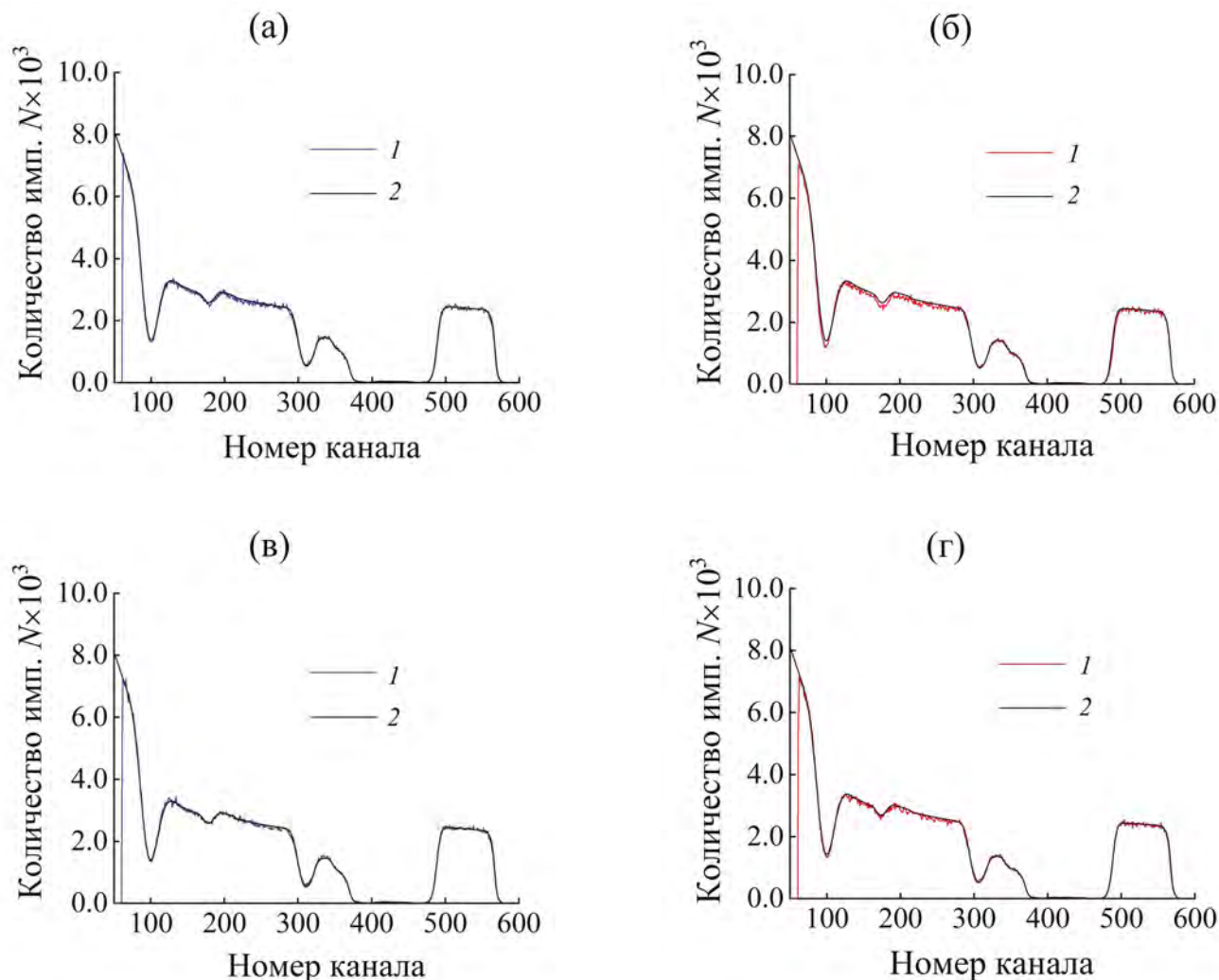
27.1 мКл / 12.8 мКл = 2.12 для тока 4 мкА имеют близкие значения, что может свидетельствовать о наличии систематической ошибки в расчетах. Для нахождения возможного источника ошибки запишем выражение для энергии зондирующего иона, приходящего в детектор с глубины  $t$  [26]:

$$E_t = \left( E_0 - t \sum_k c_k \epsilon_k (E_{in}) \right) K - \frac{t \sum_k c_k \epsilon_k (E_{out})}{\cos \beta}, \quad (4)$$

где  $E_0$  — начальная энергия иона He<sup>+</sup>,  $E_{in}$  — средняя энергия иона на пути движения от поверхности слоя до обратного рассеяния,  $E_{out}$  — средняя энергия иона на пути от обратного упругого рассеяния и до выхода из слоя в направлении детектора,  $K$  — коэффициент, показывающий долю энергии, оставшуюся у зондирующего иона после упругого рассеяния,  $\epsilon_k$  — удельные сечение торможения на  $k$ -том химическом элементе,  $c_k$  — концентрация  $k$ -го химического элемента в слое,  $\beta$  — угол выхода иона из образца. Пусть концентрация лития в слое Si@O@Al увеличилась на  $\delta c_{Li}$ , а концентрация остальных элементов осталась неизменной. Тогда энергия зондирующего иона, прошедшего через слой Si@O@Al, должна измениться на величину:

$$\delta E_t = - \left( K \epsilon_{Li} (E_{in}) + \frac{\epsilon_{Li} (E_{out})}{\cos \beta} \right) t \delta c_{Li}, \quad (5)$$

где  $\epsilon_{Li}$  — удельное сечение торможения на литии. Изменение энергии  $\delta E_t$  будет пропорционально



**Рис. 6.** Сравнение экспериментальных спектров (кривая — 1) с результатами моделирования в программе SIMNRA (рис. 2): (а) — в разряженном состоянии, ток 8 мкА, (б) — в заряженном состоянии, ток 8 мкА, (в) — в разряженном состоянии, ток 4 мкА и (г) — в заряженном состоянии, ток 4 мкА. Ширина канала 2.2376 кэВ, смещение нуля 26 кэВ.

наблюдаемому в спектрах РОР сдвигу сигнала от Si@O@Al. В формуле (5) систематическая ошибка может быть приписана значению  $\epsilon_{Li}$ . Действительно, для легких элементов может наблюдаться отклонение от правила аддитивности для потери энергии, используемое в формуле (4) [27]. Это вызвано тем, что в разных соединениях валентные электронные орбитали могут иметь разную пространственную конфигурацию, что обычно приводит к уменьшению  $\epsilon$  в химических соединениях по сравнению с простым веществом. Этот эффект существенен именно для лёгких химических элементов, так как у них валентные электроны составляют значительную долю электронной оболочки, а с увеличением массы эффект быстро перестаёт быть заметным. Литий имеет всего три электрона, и потому изменение его элек-

тронной конфигурации может сильно изменять  $\epsilon_{Li}$  в (5), что и может приводить к вышеописанной систематической погрешности. Таким образом, для учета систематической ошибки в формулу (5) необходимо ввести поправочный коэффициент ( $A_{Li}$ ), который для ионов  $He^+$  с энергии 1.8 МэВ равен двум.

$$\delta E_t = -\frac{1}{A_{Li}} \left( K \epsilon_{Li}(E_{in}) + \frac{\epsilon_{Li}(E_{out})}{\cos \beta} \right) t \delta c_{Li}. \quad (6)$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом резерфордовского обратного рассеяния проведено исследование многослойной структуры ТТЛИА, состоящей из анода Si@O@Al, электролита LiPON, катода LiCoO<sub>2</sub> и электродов Ti

в заряженном и разряженном состоянии. В спектрах заряженного аккумулятора, в сравнении с разряженным, наблюдались сдвиги сигналов, связанные с уменьшением плотности  $\text{LiCoO}_2$  и, одновременно увеличением плотности  $\text{Si@O@Al}$ . Изменения плотности хорошо согласуются с переносом ионов лития во время заряда аккумулятора, связанном с экстракцией лития из  $\text{LiCoO}_2$  и внедрением его в  $\text{Si@O@Al}$ . Таким образом, метод РОР позволяет *in-situ* исследовать процессы внедрения и экстракции лития в тонкопленочном литий ионном аккумуляторе.

На основе экспериментальных данных, были построены модели заряженного и разряженного аккумулятора и выполнено моделирование спектров РОР в программе SIMNRA v7.02. Результаты моделирования имели хорошее согласие с экспериментальными спектрами РОР, что позволило оценить количество переносимых ионов лития между слоями  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{Si@O@Al}$ . Заряд, переносимый ионами лития, оказался в два раза меньше, чем рассчитанный из гальваностатического цикла. Такое расхождение может быть объяснено существованием систематической погрешности моделирования спектров РОР.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ЯргУ № FENZ-2024-0005. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Курчатовского комплекса химических исследований (ИРЕА) за исследования методом индуктивно связанной плазмы раствора  $\text{LiCoO}_2$ .

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cras F.L., Pecquenard B., Dubois V., Phan V.P., Guy-Bouyssou D. // Adv. Energy Mater. 2015. V. five. №19. P. 1501061. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501061>
2. Iida S.I., Terashima M., Mamiya K., Chang H.Y., Sasaki S., Ono A., Kimoto T., Miyayama T. // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2021. V. 39. № 4. <https://doi.org/10.1116/6.0001044>
3. Jeong E., Hong C., Tak Y., Nam S.C., Cho S. // Journal of power sources. 2006. V. 159. №1. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.042>
4. Uhart A., Ledeuil J.B., Pecquenard B., Le Cras F., Proust M., Martinez H. // ACS applied materials & interfaces. 2017. V. 9. № 38. P. 33238. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07270>
5. Masuda H., Ishida N., Ogata Y., Ito D., Fujita D. // Journal of Power Sources. 2018. V. 400. P. 527. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.040>
6. Yamamoto K., Iriyama Y., Asaka T., Hirayama T., Fujita H., Nonaka K., Miyahara K., Sugita Y., Ogumi Z. // Electrochemistry communications. 2012. V. 20. P. 113.
7. Oukassi S., Bazin A., Secouard C., Chevalier I., Poncet S., Poulet S., Boissel J.-M., Geffraye F., Brun J., Salot R. // 2019 IEEE IEDM. 2019. P. 26.1.1–26.1.4. <https://doi.org/10.1109/IEDM19573.2019.8993483>
8. Wang Z., Santhanagopalan D., Zhang W., Wang F., Xin H.L., He, K., Li J., Dudney N.J., Meng Y.S. // Nano letters. 2016. V. 16. № 6. P. 3760–3767. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01119>
9. Matsuda Y., Kuwata N., Okawa T., Dorai A., Kamishima O., Kawamura J. // Solid State Ionics. 2019. V. 335. P. 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.02.010>
10. Inaba M., Iriyama Y., Ogumi Z., Todzuka Y., Tasaka A. // Journal of Raman spectroscopy. 1997. V. 28. № 8. P. 613–617. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199708\)28:8<613::AID-JRS138>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199708)28:8<613::AID-JRS138>3.0.CO;2-T)
11. Chen C., Jiang M., Zhou T., Rajmakers L., Vezhlev E., Wu B., Schüllli T.U., Danilov D.L., Wei Y., Eichel R.-A., Notten P.H. // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. № 13. P. 2003939. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003939>
12. Tsuchiya B., Morita K., Nagata S., Kato T., Iriyama Y., Tsuchida H., Majima T. // Surface and Interface Analysis. 2014. V. 46. № 12–13. P. 1187–1191. <https://doi.org/10.1002/sia.5620>
13. Oudenhoven J.F. M., Labohm F., Mulder M., Niessen R.A. H., Mulder F.M., Notten P. // Advanced Materials. 2011. V. 35. № 23. P. 4103–4106. <https://doi.org/10.1002/adma.201101819>
14. Mathayan V., Morita K., Tsuchiya B., Ye R., Baba M., Primetzhof D. // Materials Today Energy. 2021. V. 21. P. 100844. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100844>
15. Wang B., Bates J.B., Hart F.X., Sales B.C., Zuh R.A., Robertson J.D. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 10. P. 3203. <https://doi.org/10.1149/1.1837188>
16. Lee S.J., Baik H.K., Lee S.M. // Electrochemistry Communications. 2003. V. 5. № 1. P. 32–35. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00528-3](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00528-3)
17. Fujibayashi T., Kubota Y., Iwabuchi K., Yoshii N. // AIP Advances. 2017. V. 7. № 8. <https://doi.org/10.1063/1.4999915>
18. Рудый А.С., Мироненко А.А., Наумов В.В., Федоров И.С., Скундин А.М., Торцева Ю.С. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 5. С. 370–375. <https://doi.org/10.31857/S0544126921050057>

19. Mayer M. SIMNRA User's Guide. Germany: Max-Planck Institut für Plasmaphysik, 2011. 220 p.
20. Альвиев Х.Х. // Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13. № 4. С. 225–227.
21. Востриков В.Г., Каменских А.И., Ткаченко Н.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 1. С. 28–35.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096020010203>
22. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г., Куликаускас В.С., Малюков Е.Е., Моломин В.И., Потапенко Е.М., Романовский Е.А., Серков М.В. // Известия РАН. Серия физическая. 2008. Т. 72. № 7. С. 1028–1030.
23. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Дьячковский А.П., Машкова Е.С., Немов А.С., Сорокин А.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 4. С. 9–13.
24. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
25. Kurbatov S.V., Rudy A.S., Naumov V.V., Mironenko A.A., O.V. Savenko O.V., Smirnova M.A., Mazaletskiy L.A., Pukhov D.E. // Russian Microelectronics. 2024. V. 53. № 3. P. 202–216.  
DOI:<https://doi.org/10.1134/S1063739724600250>
26. Chu W.K. Backscattering spectrometry. Academic Press, 1978. 384 p.
27. Ziegler J.F., Manoyan J.M. The stopping of ions in compounds // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research. B. 1988. V. 35. № 3–4. P. 215–228.  
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90273-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90273-X)

## Investigation of Intercalation and De Intercalation of Lithium Ions in Thin-Film Lithium-Ion Battery by Rutherford Backscattering Spectrometry

S. V. Kurbatov<sup>2</sup>, N. S. Melesov<sup>1</sup> \*, E. O. Parshin<sup>1</sup>, A. S. Rudy<sup>1</sup>, A. A. Mironenko<sup>3</sup>, V. V. Naumov<sup>3</sup>,  
A. M. Skundin<sup>4</sup>, V. I. Bachurin<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute” Yaroslavl, 150067 Russia

<sup>2</sup>RUDN University, Moscow, 117198 Russia

<sup>3</sup>Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

<sup>4</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119071 Russia

\*e-mail: melesovns@mail.ru

\*\*e-mail: kurbatov-93@bk.ru

This paper presents an in-situ study of lithium distribution in an all-solid-state thin-film lithium-ion battery by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). Helium ions ( $^4\text{He}^+$ ) with energy 1.8 MeV were used in the experiment under conditions of normal falling to the surface. The angle of ion scattering was  $165^\circ$ . Based on the energy loss of scattered ions, the lithium concentration in the battery layers was obtained in both the charge and discharge state. It was found that the lithium concentrations obtained using RBS and the galvanostatic method coincide numerically, provided that the  $^4\text{He}^+$  stopping cross section for lithium in anode layer were two times smaller than for single element.

**Keywords:** all-solid-state thin-film lithium-ion battery, rutherford backscattering spectrometry, intercalation and deintercalation of lithium ions, Peukert's law.

УДК 519.6

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАДИАЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ И ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ В ШИРОКОЗОННЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

© 2024 г. А. В. Березин<sup>а</sup>, В. М. Каневский<sup>б</sup>, И. А. Тараканов<sup>а, б, \*</sup>

<sup>а</sup>“Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук”, Москва, 125047 Россия

<sup>б</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182, Россия

\*e-mail: liu\_roach@mail.ru

Поступила в редакцию 06.06.2024 г.

После доработки 08.08.2024 г.

Принята к публикации 08.08.2024 г.

Построена полная математическая модель формирования радиационных и электромагнитных эффектов внутри кристаллических диэлектриков и у их поверхности. Рассматривается случай воздействия мощных потоков мягкого рентгеновского излучения. Математическая модель основана на уравнениях переноса фотонов и электронов, кинетических уравнениях для фотоэлектронов, а также квазиклассических кинетических уравнениях для вторичных носителей заряда. Система уравнений замыкается самосогласованными уравнениями Максвелла. В уравнениях переноса детально рассматриваются процессы электрон-фотонного каскада. Для вторичных носителей заряда, электронов проводимости и дырок валентной зоны, учитываются процессы рассеяния на фононах. Приводится сравнение результатов, полученных по более простым моделям, с результатами применения полной математической модели.

**Ключевые слова:** радиационная проводимость, фотоэлектроны, вторичные носители заряда, самосогласованность, рентгеновское излучение, математическая модель, широкозонный диэлектрик, кинетическое уравнение, уравнение переноса, уравнения Максвелла.

DOI: 10.31857/S1028096024110122, EDN: REANPR

### ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом является причиной возникновения целого спектра физических эффектов. Существует два основных способа исследования этих эффектов: натурные эксперименты и математическое моделирование. При исследовании мощных потоков достаточно мягкого рентгеновского излучения проведение натурных экспериментов становится очень дорогим и сложным. К тому же натурный эксперимент имеет ограниченный инструментарий для измерения результатов и по его результатам достаточно сложно судить о причине тех или иных физических эффектов. Математическое моделирование позволяет получить результаты с меньшими финансовыми и трудовыми затратами, получить распределение

физических величин, которые нельзя измерить в натурных экспериментах, а также сделать вывод о физических явлениях, происходящих при воздействии ионизирующего излучения на вещество. Однако используемые математические модели должны быть фундаментальными и применяемые приближения не должны приводить к искажению результатов. Также математические модели не могут существовать сами по себе без проверки их на натурных экспериментах.

В последнее время большой интерес вызывает использование диэлектриков с большой шириной запрещенной зоны для регистрации мощного рентгеновского излучения [1–3]. В прошлых работах исследовался отклик таких диэлектрических датчиков на воздействие установки Ангара-5–1 [4–6]. Была построена частная модель

генерации радиационной проводимости в приповерхностном слое диэлектрика. Однако сравнение результатов расчетов с экспериментом показало, что имеет смысл построить совместную полную математическую модель радиационной проводимости в диэлектрике и обратной эмиссии электронов. В этой работе будет построена полная математическая модель генерации радиационной проводимости в объеме диэлектрика и самосогласованной эмиссии электронов с его поверхности. В качестве примера математические модели будут проверены на натуральных экспериментах по воздействию рентгеновского излучения мощностью порядка 1 МВт/см<sup>2</sup> и со средней энергия фотонов 100 эВ на образцы из кварца и сапфира.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБЪЕМНЫХ РАДИАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

При воздействии рентгеновского излучения на диэлектрический кристалл возникают фотоэлектроны, которые могут генерировать электронно-дырочные пары в объеме кристалла и эмитировать с его поверхности. Для описания этих эффектов необходимо построить математическую модель кинетики фотонов и электронов в диэлектрике.

В математической модели рассматриваются следующие типы столкновительных процессов рентгеновских квантов с атомами вещества:

- когерентное рассеяние. При когерентном (или рэлеевском) рассеянии квант взаимодействует со связанным атомным электроном без возбуждения атома. Энергии налетающего и рассеянного фотонов совпадают. В результате рассеяния изменяется только направление движения фотона. Сечение этого процесса описывается с помощью формулы Томпсона с учетом релятивистского форм-фактора;

- комптоновское (некогерентное) рассеяние. Комптоновское рассеяние кванта на свободном покоящемся электроне описывается дифференциальным сечением Кляйны-Нишины, а связанность электрона в атоме учитывается путем введения функции рассеяния [7];

- фотопоглощение квантов (фотоионизация атомов). При фотоионизации квант поглощается атомом с переводом атомарного электрона в непрерывный спектр. Электрон приобретает кинетическую энергию, равную разности энергии фотона и энергии связи указанного электрона в атоме. Полные сечения фотопоглощения и диф-

ференциальные сечения рождения фотоэлектрона представлены в работе [8];

- рождение электрон-позитронных пар. Рождение электрон-позитронной пары обусловлено взаимодействием фотона высокой энергии с вакуумом. При энергиях фотонов до 10 МэВ данный физический эффект пренебрежимо маловероятен по сравнению с комптоновским рассеянием. Тем не менее, в рассматриваемой модели он учтен [9].

При воздействии мягкого рентгеновского излучения установки Ангара-5-1 на диэлектрик типа кварца или сапфира можно рассматривать только фотоионизацию атомов.

В результате взаимодействия квантов с веществом возникает фотон-электронный каскад. Для электронов рассматриваются следующие процессы взаимодействия с веществом:

- упругое рассеяние на атомах вещества, приводящее к отклонению электрона от первоначального направления движения;

- возбуждение атомов, сопровождающееся малыми потерями энергии электрона;

- ионизационные столкновения или ударная ионизация (электроионизация) с появлением в непрерывном спектре вторичного электрона;

- радиационное торможение в кулоновском поле атома с генерацией фотона тормозного излучения.

Модель переноса использует вероятностные распределения характеристик частиц после рассеяния. Данные распределения строятся путем обработки сечений соответствующих процессов рассеяния [10]. Основным источником сечений является база данных Национального центра ядерных данных [11].

В квазистационарном приближении состояние электрона, фотона или позитрона описывается переменными:  $x = (r, \Omega, E)$ , где  $r, \Omega, E$  — координаты, направление движения и энергия соответственно. Интегро-дифференциальное уравнение для плотности потока частиц  $\Phi(r, \Omega, E)$  сводится к интегральному уравнению Фредгольма 2-го рода [12,13]:

$$\begin{aligned} \Phi(r, \Omega, E) = & \Phi_0(r, \Omega, E) + \\ & + \int_0^\infty d\xi \exp\{-\tau(r - \xi\Omega, r, E)\} \times \\ & \times \int d\Omega' \int dE' \mu_s(r - \xi\Omega, \Omega', E', E) \\ & \Phi(r - \xi\Omega, \Omega', E'), \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\Phi_0(\mathbf{r}, \Omega, E) = \int_0^\infty d\xi \exp\{-\tau(\mathbf{r} - \xi\Omega, \mathbf{r}, E)\} \times \\ \times S(\mathbf{r} - \xi\Omega, \Omega, E)$$

$S(\mathbf{r}, \Omega, E)$  — источник излучения;  
 $\tau(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E) = \int_{\mathbf{r}'}^{\mathbf{r}} (\mathbf{r} - \xi'\Omega, E) d\xi'$  — оптическое расстояние (глубина) между точками  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \xi\Omega$ ;  
 $\mu, \mu_s$  — полное и дифференциальное макроскопические сечения рассеяния частиц.

Процесс прохождения частицы через вещество представляется ее траекторией — последовательностью элементарных актов взаимодействия с атомами вещества. Такое представление удобно для моделирования переноса излучения методом Монте-Карло.

Результатами расчета в рамках рассмотренной модели являются распределения энерговыделения и плотностей потока частиц в объеме кристалла. Исходя из величины энерговыделения рассчитывается количество электронно-дырочных пар:

$$N_{e-h} = \frac{J}{\varepsilon_i} f(E).$$

Здесь  $J$  — энерговыделение,  $\varepsilon_i$  — средняя энергия ионизации, необходимая для образования пары (для кварца  $\varepsilon_i = 17$  эВ),  $f(E)$  — функция выхода частиц, связанная с первичной рекомбинацией [14].

Источник электронов проводимости и дырок валентной зоны представим в виде:

$$Q_{e,h} = \frac{N_{e-h} F_{e,h}(\varepsilon)}{\int_0^{t_{8<?}} f_x(t) dt}, \quad \int F_{e,h}(\varepsilon) d\varepsilon = 1,$$

где функция  $F_{e,h}(\varepsilon)$  представляет собой распределение рождающихся носителей заряда по энергиям.

В математической модели радиационной проводимости движение и рассеяние электронов проводимости и дырок валентной зоны описывается полными кинетическими уравнениями. Эти уравнения должны учитывать рассеяние электронов проводимости или дырок валентной зоны на дефектах решетки [15]:

$$\frac{\partial f_{e,h}}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_{e,h}}{\partial \mathbf{r}} - e \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathbf{H}] \right) \frac{\partial f_{e,h}}{\partial \mathbf{p}} = I[f] + Q_{e,h}, \quad (2)$$

где  $c$  — скорость света,  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля,  $\mathbf{H}$  — напряженность магнитного поля.

Правая часть уравнения (2) описывает изменение функции распределения за счет рассеяния. Здесь  $I[f]$  — оператор, действующий на функцию распределения по переменной квазиимпульса. Интеграл рассеяния определяется через скорости перехода из состояния  $\mathbf{p}'$  в состояние  $\mathbf{p}$  и обратно.

Скорости прямой и обратной реакции подчиняются принципу детального равновесия:

$$\frac{W(\mathbf{p}', \mathbf{p})}{W(\mathbf{p}, \mathbf{p}')} = \exp \left\{ \frac{\varepsilon(\mathbf{p}') - \varepsilon(\mathbf{p})}{\kappa_B T} \right\}. \quad (3)$$

Электромагнитное поле в (3) в диэлектрике создается движением всех заряженных частиц: свободных электронов и носителей заряда в кристалле. Уравнения (2) дополняются уравнениями Максвелла с соответствующими начальными условиями [16]. Прямое моделирование токов электронов проводимости и дырок валентной зоны как стороннего тока в уравнениях Максвелла не представляется возможным. Этот ток можно выразить как  $\sigma \mathbf{E}$  — ток радиационной проводимости. Соответственно, уравнения Максвелла можно записать как [15]:

$$\text{rot} \mathbf{H} = \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad \text{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (4)$$

в этих уравнениях — проводимость электрон-дырочной плазмы равняется

$$\sigma = en_e \mu_e + en_h \mu_h, \quad (5)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $n_e, n_h$  — концентрации,  $\mu_e, \mu_h$  — подвижности электронов и дырок. При вычислении подвижностей носителей заряда с энергией, через время релаксации учитывались процессы рассеяния на акустических и оптических фоновых и рассеяние на заряженных примесях.

Первое слагаемое в правой части выражения для плотности тока (4) описывает плотность тока электронов проводимости и дырок. Свободные электроны генерируют в кремнии плотность тока  $\mathbf{j}_0$ . Она, также как и источник неравновесных носителей  $Q$ , вычисляется как функционал функции распределения свободных электронов.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭМИССИИ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ

Электроны, вылетевшие с поверхности диэлектрика, движутся, не рассеиваясь (при условии глубокого вакуума вблизи поверхности). Их движение происходит только под действием



самосогласованного электрического поля. Для моделирования кинетики электронов необходимо решить нестационарное кинетическое уравнение [17] совместно с полной системой уравнений Максвелла (4). Источник для кинетического уравнения может быть рассчитан решением уравнений переноса (1).

Рассмотрим кинетическое уравнение для функции распределения электронов  $f = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$  в фазовом пространстве координат  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  и импульсов  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}_r(\mathbf{v}f) + e \text{div}_p[(\mathbf{E} + [\beta, \mathbf{H}])f] + \sigma' \mathbf{v}f = (6) \\ = Q(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) + \int d\mathbf{p}' \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \mathbf{v}' f(\mathbf{p}'),$$

где  $t$  – лабораторное время,  $\mathbf{v}$  – скорость электрона,  $\mathbf{E} = \mathbf{E}(t, \mathbf{r})$  и  $\mathbf{H} = \mathbf{H}(t, \mathbf{r})$  – напряженности электрического и магнитного полей,  $\text{div}_r$  и  $\text{div}_p$  – дивергенции в пространствах координат и импульсов,  $e$  – заряд электрона,  $\beta = \frac{\mathbf{v}}{c}$ ,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\sigma'$  – полное макроскопическое сечение рассеяния электронов,  $\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$  – дифференциальное макроскопическое сечение рассеяния электронов,  $\mathbf{p}'$  и  $\mathbf{p}$  – импульсы электрона до и после рассеяния, соответственно,  $Q = Q(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$  – источник электронов, выражающий интенсивность их генерации в точке фазового пространства.

Так как фотоэлектроны не рассеиваются, то в кинетическом уравнении интеграл рассеяния электронов и слагаемое, содержащее полное макроскопическое сечение рассеяния электронов можно выкинуть:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}_r(\mathbf{v}f) + e \text{div}_p[(\mathbf{E} + [\beta, \mathbf{H}])f] = Q(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}). \quad (7)$$

Дифференциальное уравнение (7) эквивалентно [10] интегральному уравнению:

$$f = \int_0^t d\tilde{t} \int d\tilde{\mathbf{r}} \int d\tilde{\mathbf{p}} Q(\tilde{t}, \tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{p}}) \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^s) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}^s), \quad (8)$$

где функции  $\mathbf{r}^s = \mathbf{r}^s(t, \tilde{t}, \tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{p}})$ ,  $\mathbf{p}^s = \mathbf{p}^s(t, \tilde{t}, \tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{p}})$  являются решениями уравнений движения:

$$\frac{d\mathbf{p}^s}{dt} = e \left( \mathbf{E}(t, \mathbf{r}^s) + \frac{1}{c} [\mathbf{v}^s, \mathbf{H}(t, \mathbf{r}^s)] \right) \quad (9)$$

с начальными условиями  $\mathbf{r}^s|_{t=\tilde{t}} = \tilde{\mathbf{r}}$ ,  $\mathbf{p}^s|_{t=\tilde{t}} = \tilde{\mathbf{p}}$ .

Интегральное уравнение (8) решается методом последовательных поколений [18] в пространстве финитных обобщенных функций [19].

Кинетические уравнения замыкаются уравнениями Максвелла для компонент электромагнитного поля (4).

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В качестве примера использования разработанных математических моделей рассматривается воздействие мощного рентгеновского излучения на диэлектрический кристалл [4-6]. Мощность потока излучения на поверхности сапфира принимается равной 1 МВт/см<sup>2</sup>, средняя энергия рентгеновских квантов 100 эВ. Результаты получены для воздействия на кристаллы кварца и сапфира.

Физико-геометрическая модель численного эксперимента представлена на рис. 1.

При воздействии фотонов из поверхности диэлектрика выбиваются фотоэлектроны. Эти фотоэлектроны генерируют Z-компоненту плотности тока, которая порождает электрическое поле, тормозящее эти электроны. Внутри диэлектрика фотоэлектроны генерируют электронно-дырочные пары, из-за кинетики которых возникает радиационная проводимость.

Рассчитано пространственное распределение поглощенной дозы в сапфире. На рис. 2 показано сравнение поглощенной дозы в сапфире и кварце. Видно, что рентгеновское излучение практически одинаково поглощается в приповерхностных слоях детекторов. Дальнейшие результаты по моделированию электрических полей приведены для воздействия рентгеновского излучения на сапфир.

Проведено три расчета с использованием разных конфигураций математической модели. В первом расчете использовались модель переноса излучения и модель кинетики вторичных

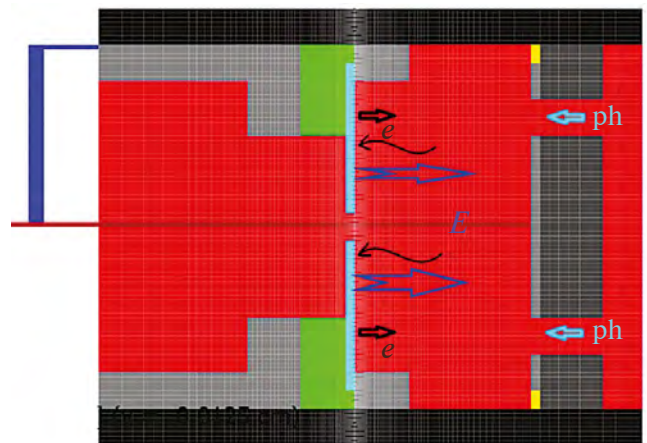


Рис. 1. Физическая схема численного эксперимента.



носителей заряда в диэлектрике, т.е. моделировались только объемные эффекты, связанные с возникновением электронно-дырочных пар и стороннего тока фотоэлектронов. Во втором расчете моделировалась эмиссия электронов с поверхности сапфира. Электрическое поле вблизи поверхности генерировалось только эмиссией электронов и моделировалось совместным решением самосогласованных уравнений Максвелла и кинетических уравнений для фотоэлектронов. В третьем расчете использовалась полная математическая модель, изложенная в данной работе. Результаты расчетов показали сильное влияние объемных радиационных эффектов на электрическое поле вблизи поверхности диэлектрика. На рис. 4 показана зависимость напряженности

электрического поля от времени под поверхностью диэлектрика (рис. 4а) и вблизи поверхности (рис. 4б). Видно, что электрическое поле внутри диэлектрика определяется только объемными радиационными эффектами, связанными со сторонним током фотоэлектронов и радиационной проводимостью. Тогда как вблизи поверхности во втором расчете наблюдается сильное электрическое поле, которое достигает 30 МВ/м. При учете объемных радиационных эффектов, в первую очередь стороннего тока фотоэлектронов внутри сапфира, поле сильно снижается примерно в 20 раз.

На рис. 5 показана зависимость напряженности электрического поля от координаты  $Z$  (направление перпендикулярное поверхности диэлектрика)

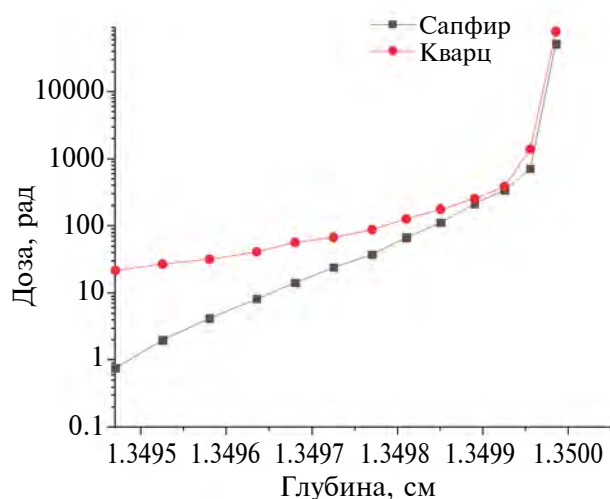


Рис. 2. Сравнение зависимостей поглощенной дозы по глубине в сапфире и кварце.

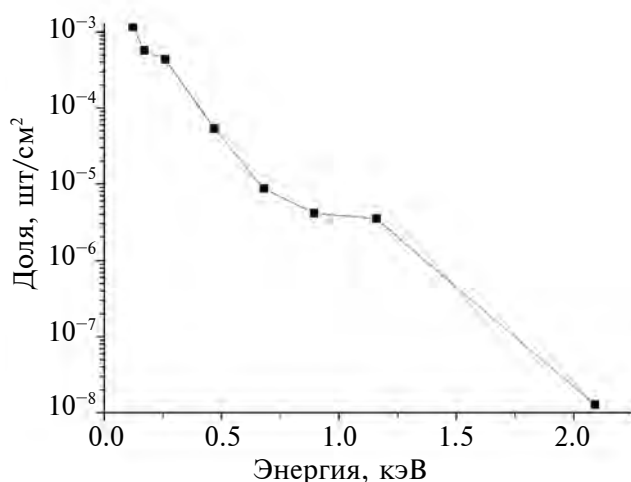


Рис. 3. Спектр фотоэлектронов.

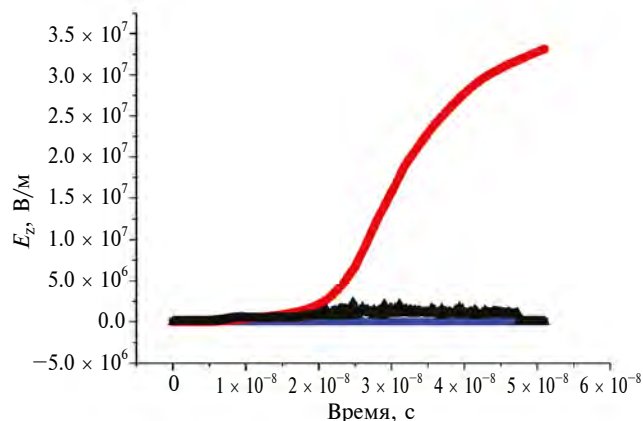
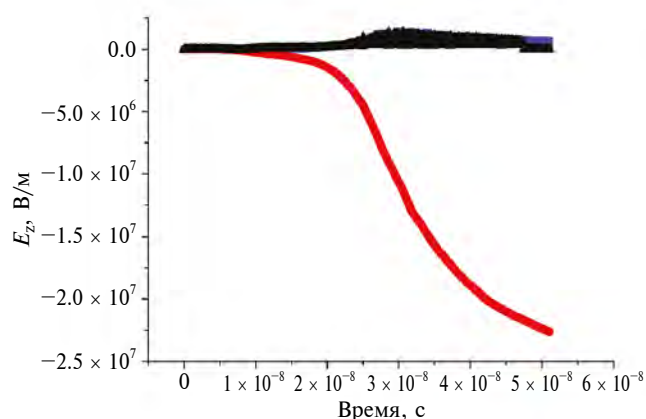
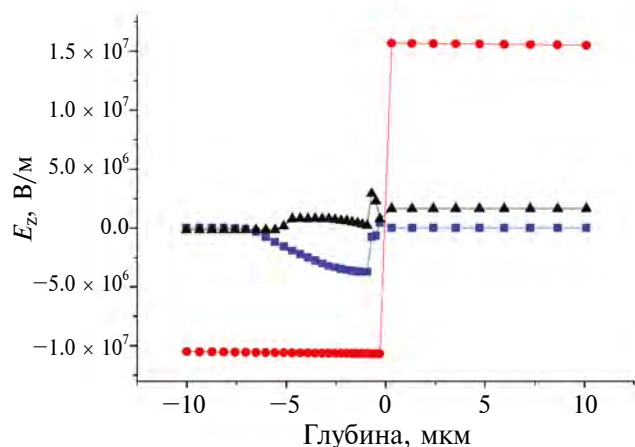


Рис. 4. Зависимость напряженности электрического поля от времени под поверхностью и вблизи поверхности диэлектрика. Синим цветом обозначен первый расчет, красным цветом обозначен второй расчет, черным цветом обозначен третий расчет.



**Рис. 5.** Зависимость напряженности электрического поля по глубине в момент времени, который соответствует максимуму импульса рентгеновского излучения. Синим цветом обозначен первый расчет, красным цветом обозначен второй расчет, черным цветом обозначен третий расчет.

в момент максимума импульса рентгеновского излучения. Объемный сторонний ток в диэлектрике уменьшает напряженность электрического поля вблизи поверхности диэлектрика. Внутри диэлектрика при учете эмиссии с поверхности напряженность электрического поля меняет знак и соответственно изменяется кинетика вторичных носителей заряда. Электроны проводимости могут глубже проникать в толщу диэлектрика создавать радиационную проводимость на большей глубине.

## ВЫВОДЫ

По результатам анализа результатов моделирования радиационной проводимости в кристаллическом диэлектрике типа кварца/сапфира видно, что применение предложенной комплексной математической модели генерации и динамики вторичных носителей заряда в глубине диэлектрика и эмиссии фотоэлектронов с его поверхности позволяет учитывать как поверхностные, так и объемные радиационные эффекты. Учет стороннего ток в объеме диэлектрика уменьшает электрическое поле вблизи поверхности. Также видна качественная разница результатов моделирования электрического поля и кинетики вторичных носителей заряда внутри диэлектрика при учете поверхностных радиационных эффектов. Можно сделать вывод о применимости построенной математической модели объемных и поверхностных радиационных эффектов для моделирования диэлек-

трических датчиков на основе широкозонных диэлектриков при воздействии на них мощного рентгеновского излучения.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Соглашения № 075-15-2024-637 от 28.06.2024 г.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hughes R.C. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 30. № 26. P. 1333.
2. Hughes R.C. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 10. P. 5318.
3. Зайцев В.И., Барыков И.А., Карташов А.В., Терентьев О.В., Родионов Н.Б. // Письма в ЖТФ/2016. Том 42, Вып. 22. С. 72.  
<https://doi.org/10.21883/pjtf.2016.22.43941.16377>
4. Барыков И.А., Вичев И.Ю., Волков Ю.А., Зайцев В.И., Заложный Н.В., Каневский В.М., Тараканов И.А., Федоров В.А. Математическая модель радиационно-индуцированной проводимости в кварце при воздействии мощного рентгеновского излучения. Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2021. № 18. 26 с.  
<https://doi.org/10.20948/prepr-2021-18>
5. Каневский В.М., Тараканов И.А., Федоров В.А. Математическое моделирование радиационной проводимости в сапфире с учетом электрон-фононного взаимодействия. Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2022. № 15. С. 1–20.  
<https://doi.org/10.20948/prepr-2022-15>
6. Барыков И.А., Вичев И.Ю., Зайцев В.И., Каневский В.М., Тараканов И.А., Федоров В.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2022. № 9. С. 27.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096022090023>
7. Жуковский М.Е., Усков Р.В. Математическое моделирование, Т. 23. № 7. 2011. С. 20.
8. Жуковский М.Е., Подолько С.В., Усков Р.В. // Вычислительные методы и программирование, Т. 12. № 1. 2011. С.152.
9. Кольчужкин А.М., Учайкин В.В. Введение в теорию прохождения частиц через вещество. М.: Атомиздат, 1978. 256 с.
10. Жуковский М.Е., Усков Р.В. // Математическое моделирование. Т. 27. № 5. 2015. С. 39.
11. Официальный сайт Национального института стандартов и технологий США. [www.nist.gov.com](http://www.nist.gov.com).
12. Каргин Б.А., Михайлов Г.А. Интегральное уравнение переноса. Метод и алгоритмы Монте-Карло для задач переноса излучения. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. / под ред. Ю.П. По-

- пова. 2008. Том VII-1. Математическое моделирование в низкотемпературной плазме, М.: Янус-К, С. 540.
13. Михайлов Г.А. Весовые методы Монте-Карло. / отв. ред. Б.А. Каргин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 248 с.
  14. Чумаков А.И. Действие космической радиации на ИС.М.: Радио и связь. 2004. 320 с.
  15. Березин А.В., Волков Ю.А., Марков М.Б., Тараканов И.А. //Матем. моделирование, 2016. Т. 28. № 6. С.18.
  16. Березин А.В., Воронцов А.В., Марков М.Б., Плющенко Б.Д. // Математическое моделирование. 2006.Т. 18. №4. С. 43.
  17. Березин А. В. , Воронцов А. С. , Марков М. Б. //Математическое моделирование, 2011. Т. 23. № 12. С. 132.
  18. Whittaker E.T., Watson G.N. A Course of Modern Analysis. Cambridge University Press, 1996.
  19. Shilov G.E. Generalized Functions and Partial Differential Equations. New-York: Gordon and Breech Science Publishers Inc., 1968.

## Mathematical Model of Radiation Conductivity and Electron Emission in Wide-Gap Dielectrics

A. V. Berezin<sup>1</sup>, V. M. Kanevskij<sup>2</sup>, I. A. Tarakanov<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>*Keldysh Institute of Applied Mathematics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125047 Russia*

<sup>2</sup>*National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

\*e-mail: liu\_roach@mail.ru

A complete mathematical model of the generation of radiation and electromagnetic effects inside crystalline dielectrics and at their surface has been constructed. The case of exposure to powerful flows of soft X-ray radiation is considered. The mathematical model is based on the photon and electron transport equations, kinetic equations for photoelectrons and semi-classical kinetic equations for secondary charge carriers. The system of equations is closed by self-consistent Maxwell equations. The transport equations consider in detail the processes of the electron-photon cascade. For secondary charge carriers, conduction electrons and valence band holes, the processes of scattering by phonons are taken into account. A comparison of the results obtained using simpler models with the results of applying the full mathematical model is provided.

**Ключевые слова:** radiation conductivity, photoelectrons, secondary charge carriers, self-consistency, X-ray radiation, mathematical model, wide-gap dielectric, kinetic equation, transport equation, Maxwell's equations.

УДК 539.2:536.911:536.912

## АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИИ В ТЕРНАРНОМ НАНОСПЛАВЕ Pt–Pd–Ni

© 2024 г. Н. И. Непша<sup>а</sup>, Н. Ю. Сдобняков<sup>а,\*</sup>, В. М. Самсонов<sup>а</sup>, И. В. Талызин<sup>а</sup>,  
А. Ю. Колосов<sup>а</sup>, Д. В. Жигунов<sup>а</sup>, К. Г. Савина<sup>а</sup>, А. А. Романов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Тверской государственный университет, Тверь, 170002 Россия

\*e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2024 г.

После доработки 05.08.2024 г.

Принята к публикации 05.08.2024 г.

Представлены результаты сравнительного атомистического моделирования сегрегации и термоиндуцированных структурных превращений (плавления/кристаллизации) в бинарных наночастицах Pt–Pd и тернарных наночастицах Pt–Pd–Ni, где Ni (20 ат. %) выступал в роли допирующего компонента. Атомистическое моделирование осуществляли с использованием комплексного подхода, сочетающего применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Кроме того, для моделирования использовали две независимо разработанные компьютерные программы — LAMMPS и Metropolis, две различные параметризации потенциалов, отвечающих методу погруженного атома, а также альтернативное силовое поле — потенциал сильной связи. Как в бинарных, так и в тернарных наночастицах, состоящих из 2500 и 5000 атомов, наблюдалась поверхностная сегрегация Pd. Наиболее заметно допирование повлияло на структурную сегрегацию, индуцируя переход от нанокристалла, состоящего из нескольких ГЦК-зерен, к нанокластеру с приблизительно пентагональной симметрией. Установлено, что размерный эффект более характерен для параметров гистерезиса плавления–кристаллизации, чем для закономерностей структурной сегрегации, т.е. разделения наночастицы на области, отвечающие различным кристаллическим структурам, и сегрегации компонентов.

**Ключевые слова:** бинарные наночастицы Pt–Pd, тернарный наносплав Pt–Pd–Ni, сегрегация компонентов, структурная сегрегация, гистерезис плавления–кристаллизации, молекулярная динамика, метод Монте-Карло, метод погруженного атома, потенциал сильной связи.

DOI: 10.31857/S1028096024110137, EDN: RDWHET

### ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные объекты, включая металлические наночастицы, могут проявлять свойства, отличные от свойств соответствующих объемных материалов. Наночастицы рассматривают как важный тип наноматериалов, обладающих в ряде случаев уникальными физико-химическими свойствами, что обеспечивает множество применений в оптике, оптоэлектронике, катализе, плазмонике и других направлениях нанотехнологии [1–4]. Кроме того, наночастицы играют роль строительных блоков наноструктурированных материалов, изготавливаемых, например, по технологиям порошковой металлургии путем спекания наночастиц [5, 6]. Следует также отметить

применение металлических наночастиц в биотехнологии, фармакологии и медицине [7, 8]. Однако основной областью применения металлических наночастиц и их ансамблей, безусловно, является катализ, в том числе электрокатализ в топливных элементах [9–12].

Среди монометаллических катализаторов платина находит наиболее широкое применение как в качестве отдельных активных атомных центров в органических соединениях, так и в качестве наночастиц, а также сложных металлических структур, входящих в состав гетерогенных катализаторов [13–15]. Согласно [13], автомобильная промышленность является основным потребителем благородных металлов: платины,

палладия и родия как компонентов автомобильных катализаторов, применяемых для снижения выбросов оксида углерода, несгоревших углеводородов и оксидов азота в атмосферу. Таким образом, к настоящему времени наиболее широкое применение находят не монометаллические нанокатализаторы, а бинарные и многокомпонентные наночастицы (наносплавы), которые демонстрируют гораздо большее разнообразие структур и протекающих в них явлений [16, 17], не характерных для однокомпонентных систем. В частности, биметаллические наночастицы позволяют объединить в одну структуру плазмонные и каталитические металлы, что открывает новые возможности для фотокатализа [18]. Бинарные наночастицы Pt–Pd известны как эффективные нанокатализаторы [16, 19].

Синтез бинарных и многокомпонентных наносплавов, включая нанокатализаторы, а также их последующее применение тесно связаны с характерными для наносплавов спонтанными структурными трансформациями. Очевидно, основным явлением, не характерным для монометаллических наночастиц, но специфическим для бинарных и многокомпонентных наносплавов, является сегрегация компонентов, включая поверхностную сегрегацию. Сегрегацией называют пространственное разделение компонентов. Прежде всего имеют в виду поверхностную сегрегацию, т.е. обогащение поверхностного слоя одним из двух компонентов бинарной наночастицы. Безусловно, поверхностную сегрегацию можно рассматривать как явление, аналогичное адсорбции. Однако, Дж.В. Гиббс, заложивший основы теории адсорбции, имел в виду обогащение отдельными компонентами тонкого поверхностного слоя твердого тела или жидкости. Что же касается наночастиц, то сегрегация может быть сильно выражена и затрагивать весь малый объект. С этой точки зрения биметаллические структуры ядро–оболочка  $A@B$  и  $B@A$  [16, 18, 19], а также янус-структуры [20] можно рассматривать как картины ярко выраженной сегрегации в бинарных наночастицах. В использованных выше обозначениях первый символ (перед знаком @) соответствует ядру наночастицы, а второй — его оболочке). Атомистическое моделирование структурных превращений в биметаллических наночастицах, т.е. бинарных наночастицах с сегрегированными компонентами, обсуждается в [21].

Для наночастиц Pt–Pd результаты [22], полученные методом молекулярной динамики (МД), предсказывают поверхностную сегрегацию Pd, что согласуется с имеющимися эксперименталь-

ными данными [23–25], относящимися, правда, лишь к отдельным размерам наночастиц и отдельным соотношениям компонентов. Согласно [22], поверхностная сегрегация Pd в наносплавах Pt–Pd уменьшается с ростом температуры и с уменьшением размера наночастиц. Следует также отметить, что ни МД-результаты, ни отмеченные выше экспериментальные данные, а также результаты, полученные с использованием метода функционала плотности [26], не предсказывают возможность инверсии поверхностной сегрегации в наносплавах Pt–Pd, т.е. перехода от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt при некоторых размерах и составах наночастиц.

В обзоре [16] отмечены следующие факторы, влияющие на поверхностную сегрегацию в бинарных наносплавах  $A-B$ . Прочность связи, т.е. относительная сила связей  $A-A$ ,  $B-B$  и  $A-B$  между атомами металла — компонент, образующий более прочные связи, должен иметь тенденцию к отделению от ядра, в то время как более сильные связи  $A-B$  будут способствовать смешиванию (очевидно, прочность связи определяется значениями энергии связи компонентов  $A$  и  $B$ ). Поверхностная энергия — металл с более низкой поверхностной энергией будет иметь тенденцию к сегрегации на поверхности наночастиц. Размер атома (это связано со снятием эффектов напряжения в наночастице) — более мелкие атомы стремятся к центру наночастицы. Специфические электронные эффекты для некоторых металлов (направленность связи). Перенос заряда между атомами — наиболее электроотрицательный атом будет стремиться занять место на поверхности. В [22, 27, 28] высказана гипотеза о том, что все эти факторы взаимосвязаны, и основным является соотношение между значениями поверхностной энергии (поверхностного натяжения) компонентов.

На протяжении последнего десятилетия большой интерес проявляют к многокомпонентным наносплавам, включая тернарные наносплавы. Среди тернарных наносплавов особый интерес вызывают наноструктуры Pt–Pd–Ni как высокоэффективные катализаторы [29–34]. В частности, в [29] первые были получены нанокубы Ni–Pd размером несколько десятков нанометров, заключенные в Pt-клетку. Однако, поскольку для бинарных наночастиц Pt–Pd характерен эффект поверхностной сегрегации Pd, можно ожидать, что тернарные наночастицы Pt–Pd–Ni с оболочкой из атомов Pt могут проявлять структурную нестабильность. Соответственно, выяснение закономерностей и механизмов сегрегации компонентов в наночастицах Pt–Pd–Ni

различного состава можно рассматривать как первый этап изучения проблемы стабильности данных наносплавов. Применительно к тернарным наносплавам роль отмеченных факторов поверхностной сегрегации с учетом наличия третьего компонента практически не исследовали, и настоящая работа направлена на восполнение в той или иной степени этого пробела. В развитие [35] она посвящена комплексному атомистическому моделированию закономерностей и механизмов сегрегации в тернарных наносплавах Pt–Pd–Ni. Рассмотрим Ni как допант, содержание которого в наночастицах не превышает 20%. В соответствии с отмеченными выше работами для нанокатализа желательными, как правило, являются наноструктуры, в которых атомы Pt находятся преимущественно на поверхности наночастиц. С этой точки зрения поверхностная сегрегация Pd является нежелательным явлением, и особый интерес представляет влияние допанта (в данном случае Ni) на сегрегацию атомов Pt и Pd.

Особый интерес в последние годы проявляют к высокоэнтропийным сплавам, содержащим не менее пяти компонентов [36]. Имеются единичные работы, посвященные атомистическому моделированию высокоэнтропийных наносплавов [37]. Но с ростом числа компонентов возрастает и необходимость подтверждения адекватности использования силовых полей и параметризации, предложенных первоначально для монометаллических систем. Соответственно, полагаем, что атомистическому моделированию четырехкомпонентных и пятикомпонентных наносплавов должна предшествовать разработка методов и подходов к атомистическому моделированию соответствующих тернарных систем, содержащих те же компоненты. Результаты таких исследований представляют самостоятельный интерес. Их также можно рассматривать в качестве первого шага, направленного на разработку методов атомистического моделирования наносплавов с большим числом компонентов.

#### ПОДХОДЫ К АТОМИСТИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ И ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В настоящей работе атомистическое моделирование тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni осуществляли с использованием комплексного подхода, сочетающего применение методов МД и Монте-Карло (МК). Кроме того, для моделирования использовали две независимо разработанные компьютерные программы: известную откры-

тую программу LAMMPS [38] и собственную разработку — программу Metropolis [39], реализующую метод МК. Для повышения достоверности результатов при моделировании использовали два альтернативных силовых поля, отвечающих методу погруженного атома [40] и потенциалу сильной связи [41]. При атомистическом моделировании с использованием метода погруженного атома применяли две различные параметризации: взаимодействий Pt–Pt, Pd–Pd, Ni–Ni, Pt–Ni и Pd–Ni, предложенные в [42, 43]. В [42] предложена параметризация для 12 металлов, включая Pt, Pd и Ni, а также алгоритм, позволяющий рассчитывать параметризацию перекрестных взаимодействий  $A-B$  по параметризации  $A-A$  и  $B-B$ . В [43] было отмечено, что параметризация [42] неадекватно предсказывает для Pd более высокую температуру плавления, чем для Pt. Соответственно, в [43] были заново рассчитаны для Pt и Pd функции погружения, которые адекватно воспроизводят соотношение между температурами плавления этих металлов. В настоящей работе при использовании параметризаций [43] для Pt и Pd параметризация для взаимодействий Ni–Ni была взята из [44]. Для нахождения перекрестных параметров взаимодействий использовали тот же алгоритм, что и в [42]. Для смешанных связей параметры потенциала сильной связи (потенциала TB–SMA) рассчитывали с использованием правила Лоренца–Бертло: для энергетических параметров брали среднее геометрическое параметров компонентов, для пространственных параметров — среднее арифметическое.

Основной целью настоящей работы было выявление специфических особенностей структурных и фазовых превращений при переходе от бинарных наночастиц Pd–Pt к тернарной наносистеме Pt–Pd–Ni в зависимости от состава. Моделировали тернарные наночастицы Pt–Pd–Ni с концентрацией атомов никеля до 20 ат. %. Для проверки влияния размера наночастиц на структуру и термические свойства были выбраны наночастицы, содержащие 2500 и 5000 атомов. Построение начальных конфигураций смешанного состава было проведено при помощи компьютерной программы Atomsk [45]. Все исследованные наночастицы изначально имели ГЦК-решетку.

Для МД-моделирования с временным шагом 1 фс использовали ансамбль  $NVT$  и термостат Ноузе–Гувера. Предварительно проводили процедуры оптимизаций структуры исходных конфигураций по энергии. Скорости изменения температуры в процессе нагревания составляли 0.4 К/пс, а для охлаждения были выбраны три скорости: 0.1, 1



и 10 К/пс. При МК-моделировании нагревание происходило с шагом 5 К при общем количестве шагов  $30 \times 10^6$ .

Для установления состояния термодинамического равновесия при начальной температуре 300 К, конечной температуре нагрева 1600 К и конечной температуре охлаждения до 100 К проводили отжиг в течение 1 нс. Для анализа структуры наночастиц использовали программу OVITO [46]. Модификатором, который наиболее активно применяют для анализа полученных структур, является метод сопоставления полиэдрических шаблонов. Он позволяет идентифицировать локальную кристаллическую структуру простых конденсированных фаз [47]. Этот способ распознавания структуры основан на поочередном отображении локальной окрестности атома на каждую геометрическую структуру идеальной формы. Данный подход демонстрирует большую надежность при наличии сильных тепловых флуктуаций и деформаций по сравнению с методом анализа ближайших соседей (common neighbor analysis) [46]. Кроме того, он позволяет провести прямой расчет локальной (поатомной) ориентации кристалла, упругих деформаций и напряжений, установить тип химического упорядочения. Этот метод можно надежно использовать для идентификации структур даже при моделировании вблизи температуры плавления.

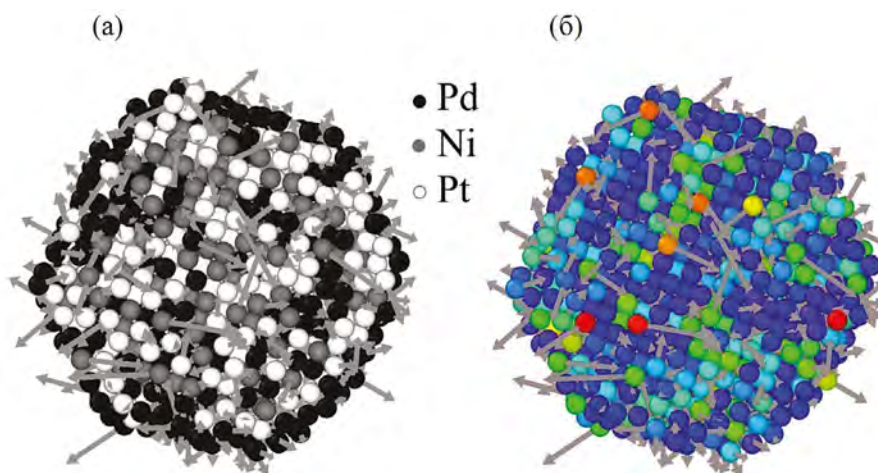
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные МД-эксперименты показали, что результаты моделирования, полученные с использованием двух различных вариантов па-

раметризации методом погруженного атома ([42] и [43]), а также с использованием потенциала сильной связи [41], достаточно хорошо согласуются друг с другом и предсказывают поверхностную сегрегацию Pd в наносплавах Pt–Pd–Ni всех составов наночастиц. Соответственно, в настоящей работе представлены МД-результаты, полученные с использованием потенциалов [41] и [42]. В качестве примера на рис. 1а показано экваториальное сечение наночастицы  $\text{Ni}_{20}\text{Pd}_{40}\text{Pt}_{40}$ , содержащей 2500 атомов. Рисунок демонстрирует выраженную сегрегацию атомов Pd в наружном слое частицы.

В соответствии с рис. 1а в центральной области (ядре) наночастицы какая-либо сегрегация атомов Pt и Pd не наблюдается, но второй (внутренний) монослой представлен почти исключительно атомами Pt. Рис. 1б свидетельствует об интенсивном тепловом движении атомов и их распределении в достаточно широком интервале значений кинетической энергии даже в релаксировавших низкотемпературных конфигурациях.

Обычно под сегрегацией в наносплавах, включая поверхностную сегрегацию, понимают пространственное разделение по сортам атомов бинарной или многокомпонентной наночастицы. В настоящей работе на примере наносплава Pt–Pd–Ni проиллюстрирован особый, не рассматривавшийся ранее тип сегрегации — структурная сегрегация. Имеется в виду сегрегация не по сортам атомов, а по локальным кристаллическим структурам, а применительно к наночастицам — также и областям (нанофазам), характеризующимся осями симметрии пятого



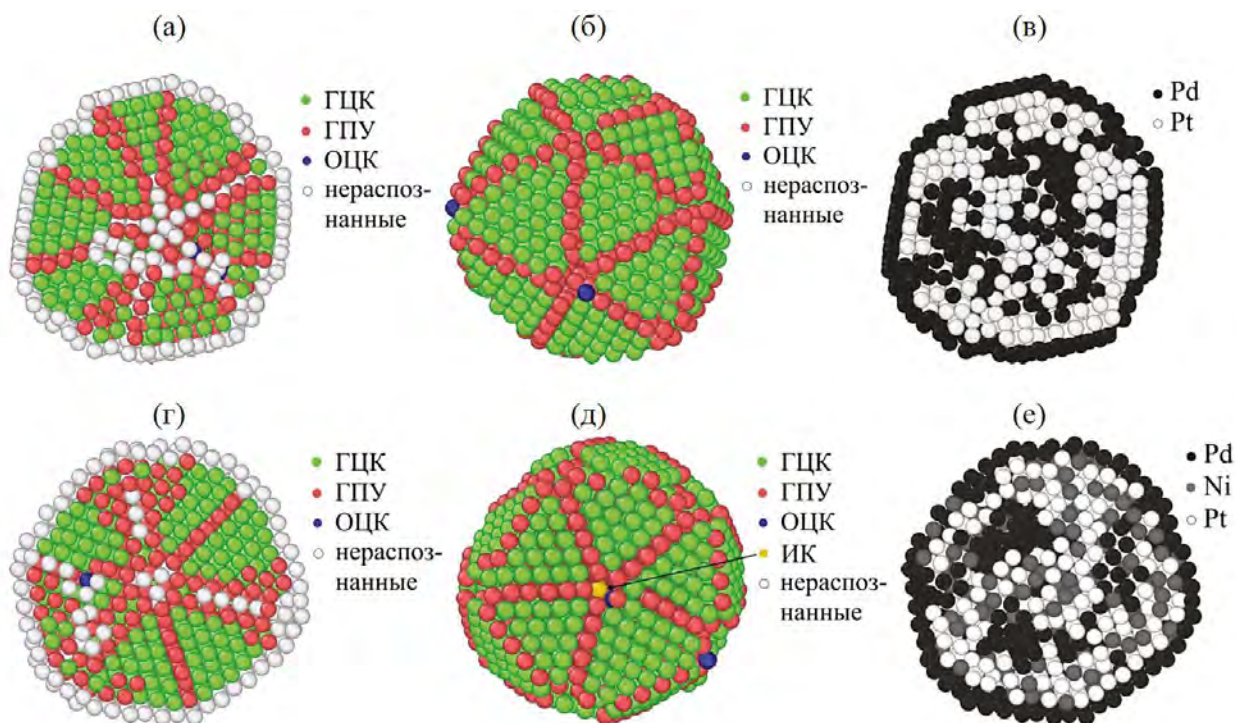
**Рис. 1.** Экваториальное сечение наночастицы  $\text{Ni}_{20}\text{Pd}_{40}\text{Pt}_{40}$ , содержащей 2500 атомов, с раскраской по сортам атомов (Pd, Ni, Pt) (а) и то же сечение с раскраской атомов по значениям кинетической энергии в диапазоне от 0.01 до 0.15 эВ/атом (б): более темные атомы отвечают нижней границе диапазона. Термодинамическая температура, поддерживаемая термостатом, равна 300 К. Стрелками показано распределение скоростей по направлениям для выбранного момента времени (модификатор Velocity [46]).

порядка, которые не рассматривает классическая кристаллография. К таким структурам относятся, в частности, икосаэдрические нанопазы. Примеры конечных конфигураций тернарных наночастиц Ni–Pd–Pt с различным содержанием никеля приведены на рис. 2.

Сравнивая рис. 2в и 2е, можно заключить, что допирование бинарных наночастиц Pt–Pd атомами Ni практически не повлияло на сегрегацию основных компонентов, т.е. Pt и Pd: в обоих случаях наружный монослой представлен атомами Pd. Отдельные атомы Ni и их малые нанокластеры равномерно распределены по объему наночастицы (рис. 2е), т.е. атомы Ni не демонстрируют тенденции к их концентрации в центральной области наночастицы или на ее поверхности.

Вместе с тем несколько неожиданным оказалось заметное влияние третьего компонента, т.е. Ni, на структурную сегрегацию. Действительно, рис. 2б демонстрирует разделение наночастицы на 10 нанозерен треугольного сечения, характеризующихся локальной ГЦК-структурой. В роли границ зерен выступают монослои, которые

состоят из атомов, идентифицированных программой Ovito как имеющие локальное ГПУ-окружение. Среди 10 зерен обнаружены шесть крупных зерен треугольного сечения, тогда как рис. 2д демонстрирует пять крупных зерен треугольного сечения с общей вершиной в центре наночастицы. В некотором приближении можно считать, что через данную вершину проходит ось симметрии пятого порядка, перпендикулярная плоскости рисунка. Упомянув приближенный характер такой закономерности, учитывая, что полное совпадение зерен и их границ при повороте относительно этой оси на угол  $360^\circ/5 = 72^\circ$ , разумеется, не будет иметь места. Вместе с тем упомянутый выше центральный атом (указан стрелкой на рис. 2д) идентифицирован программой Ovito как икосаэдрическое ядро. Такие ядра характерны для икосаэдрических нанокластеров. Таким образом, допирование бинарных наночастиц Pt–Pd атомами Ni приводит к тому, что наноразмерный ГЦК-поликристалл начинает превращаться в икосаэдрическую наночастицу, хотя такая тенденция и не приводит к полному завершению перехода ГЦК®икосаэдр.



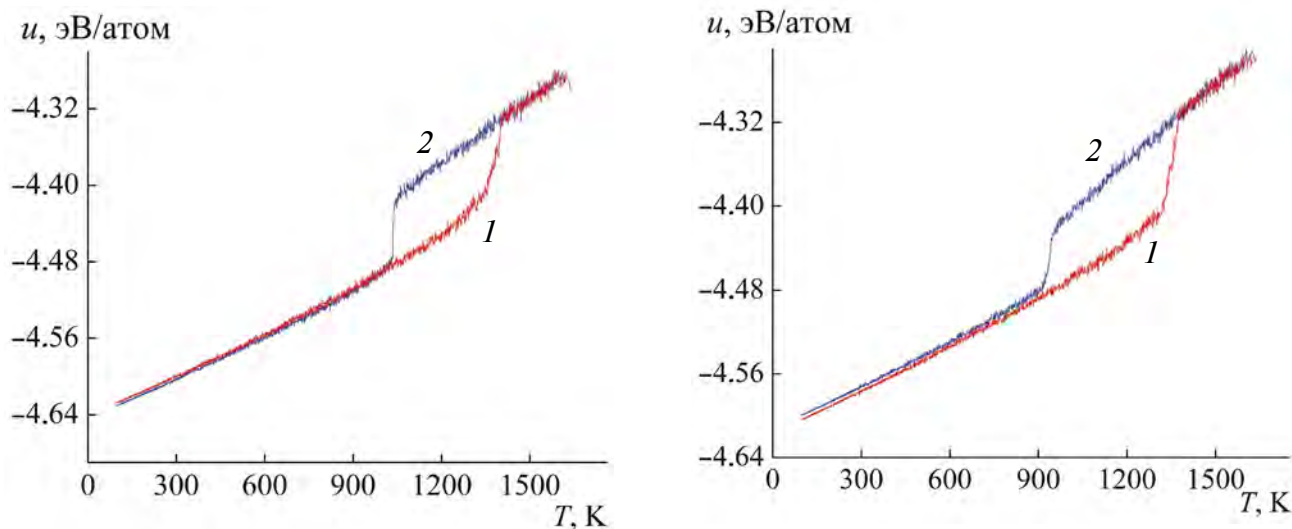
**Рис. 2.** Конечные конфигурации тернарных систем Ni–Pd–Pt ( $N = 2500$ ) с различным содержанием никеля, полученные с использованием параметризации в методе погруженного атома [41] при скорости охлаждения 0.1 К/пс: а–в — бинарные наночастицы Pt–Pd; г–е — тернарные наночастицы, содержащие 20% никеля. Структурная сегрегация (а, б, г, д) и по сортам атомов (в, е). Указана принадлежность атомов к определенной локальной структуре, также показаны атомы, не распознанные программой Ovito (unknown coordination structure [46]). Представлены экваториальные сечения (а, г) и мгновенные снимки с удаленными нераспознанными атомами (б, д). ИК — икосаэдрическое ядро.



Особый интерес представляют результаты, отвечающие сравнительному исследованию термоиндуцированных структурных превращений в бинарных и тернарных наночастицах. С одной стороны, кривые нагрева и охлаждения бинарных наночастиц Pt–Pd и тернарных (допированных) наночастиц Pt–Pd–Ni (20% Ni) имеют в целом тот же вид (рис. 3), что и в случае однокомпонентных металлических наночастиц [48–50]. Эти кривые демонстрируют достаточно резкий рост (скачок) при некоторой температуре  $T_m$ , интерпретируемой как температура плавления (рис. 3, кривые 1) и выраженный спад при температуре  $T_c < T_m$ , интерпретируемой как температура кристаллизации (кривые 2). Иными словами, рис. 3 демонстрирует гистерезисы плавления–кристаллизации. С другой стороны, несколько неожиданным оказалось заметное влияние допирования на вид петли гистерезиса плавления–кристаллизации и его величину, характеризуемую разностью  $\Delta T = T_m - T_c$ . Действительно, в отсутствие допирования (рис. 3а) плавление происходит в достаточно большом

температурном интервале от 1300 до 1400 К. Допирование (рис. 3б) делает скачок  $u(T)$  на кривой нагрева более выраженным, а петлю гистерезиса плавления–кристаллизации — отвечающей по форме параллелограмму. Вместе с тем допирование приводит к росту величины гистерезиса. Так, для бинарных наночастиц Pt–Pd  $T_m = 1405$ ,  $T_c = 1035$ ,  $\Delta T = 370$  К, а для тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni  $T_m = 1375$ ,  $T_c = 920$ ,  $\Delta T = 455$  К (рис. 3а). Таким образом, допирование оказывает заметное влияние на структуру и структурные превращения в наночастицах Pt–Pd.

В соответствии с полученными результатами увеличение размера наночастиц (от 2500 до 5000 атомов) в меньшей степени влияет на закономерности структурной сегрегации, чем на параметры гистерезиса плавления и кристаллизации (табл. 1). Как и следовало ожидать, с ростом размера наночастиц температуры плавления и кристаллизации несколько увеличиваются, а величина гистерезиса уменьшается [5, 28, 48].



**Рис. 3.** Температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии  $u$  для бинарных наночастиц Pt–Pd (а) и тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni, содержащих 2500 атомов (20% Ni) (б), отвечающие их нагреву (1) и охлаждению (2).

**Таблица 1.** Параметры гистерезиса плавления и кристаллизации для бинарных наночастиц Pt–Pd и тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni различного размера

Тип наносплава	$N$	$T_m$ , К	$T_c$ , К	$\Delta T$ , К
Pt–Pd	2500	1405	1035	370
	5000	1425	1070	355
Pt–Pd–Ni	2500	1375	920	455
	5000	1405	1010	395

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При переходе от атомистического моделирования бинарных наночастиц к тернарным возникает вполне резонный вопрос о том, насколько адекватно результаты моделирования воспроизводят структуру и свойства тернарных наночастиц. Для подтверждения адекватности представленных в работе результатов при применении метода погруженного атома была использована не только параметризация [42], но и [43]. Кроме того, структурные превращения в бинарных наночастицах Pt–Pd и тернарных наночастицах Pt–Pd–Ni моделировали как с использованием метода погруженного атома, так и альтернативного силового поля — потенциала сильной связи. В целом результаты атомистического моделирования, полученные с использованием двух альтернативных методов (МД и МК), различных силовых полей и различных видов параметризации, согласуются друг с другом.

С одной стороны, результаты моделирования бинарных наночастиц Pt–Pd и тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni, содержащих 20% Ni, показывают, что в обоих случаях имеет место заметная поверхностная сегрегация Pd, тогда как атомы Ni в тернарных наночастицах довольно равномерно распределены в центральной области наночастицы. С другой стороны, допирование существенно повлияло на структурную сегрегацию и гистерезис плавления—кристаллизации.

Таким образом, МД-результаты подтверждают исходную гипотезу о том, что даже допирование бинарных металлических наночастиц сравнительно небольшим числом атомов третьего компонента [51] открывает новые возможности для управления структурой и свойствами наносплавов, перспективных для применения в качестве функциональных и конструкционных материалов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fendler J.H., Tian Y. // *Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications* / Ed. Fendler J.H. Weinheim: WILEY–VCH, 1998. P. 429.

2. Qazi U.Y., Javaid R. // *Adv. Nanoparticles*. 2016. V. 5. № 1. P. 27.  
<https://doi.org/10.4236/anp.2016.51004>
3. Hernando A., Crespo P., García M.A. // *Sci. World J*. 2005. V. 5. P. 353792.  
<https://doi.org/10.1100/tsw.2005.121>
4. Deshpande M.D., Pandey R., Blanco M.A., Khalkar A. // *J. Nanoparticle Res*. 2009. V. 12. P. 1129.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-009-9654-6>
5. Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2021. 168 с.
6. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V., Vasilyev S.A., Romanov A.A., Alymov M.I. // *J. Chem. Phys*. 2022. V. 156. Iss. 21. P. 214302.  
<https://doi.org/10.1063/5.0075748>
7. Daniel M.-Ch., Astruc D. // *Chem. Rev*. 2004. V. 104. Iss. 1. P. 293.  
<https://doi.org/10.1021/cr030698+>
8. Mody V.V., Siwale R., Singh A., Mody H.R. // *J. Pharm. Bioallied Sci*. 2010. V. 2 Iss. 4. P. 282  
<https://doi.org/10.4103/0975-7406.72127>
9. Zhai Y., Han P., Yun Q., Ge Y., Zhang X., Chen Y., Zhang H. // *eScience*. 2022. V. 2. Iss. 5. P. 467.  
<https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.09.002>
10. Yin H.-J., Zhou J.-H., Zhang Y. // *Inorg. Chem. Frontiers*. 2019. V. 6. Iss. 10. P. 2582.  
<https://doi.org/10.1039/c9qi00689c>
11. Liang S., Chen S., Guo Z., Lan Z., Kobayashi H., Yan X., Li R. // *Catal. Sci. Technol*. 2019. V. 9. Iss. 19. P. 5292.  
<https://doi.org/10.1039/c9cy01136f>
12. Kang S.W., Lee Y.W., Park Y., Choi B.-S., Hong J.W., Park K.-H., Han S.W. // *ACS Nano*. 2013. V. 7. Iss. 9. P. 7945.  
<https://doi.org/10.1021/nn403027j>
13. Balcerzak M. // *Analyst*. 1997. V. 122. Iss. 5. P. 67R.  
<https://doi.org/10.1039/a608153c>
14. Troncoso F.D., Tonetto G.M. // *Chem. Eng. Process.: Process Intensif*. 2022. V. 170. P. 108669.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108669>
15. Cha G., Hwang I., Hejazi S., Dobrota A.S., Pašti I.A., Osuagwu B., Kim H., Will J., Yokosawa T., Badura Z., Kment Š., Mohajernia S., Mazare A., Skorodumova N.V., Spiecker E., Schmuki P. // *iScience*. 2021. V. 24. Iss. 8. P. 102938.  
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102938>
16. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. // *Chem. Rev*. 2008. V. 108. Iss. 3. P. 845.  
<https://doi.org/10.1021/cr040090g>
17. Huynh K.-H., Pham X.-H., Kim J., Lee S.H., Chang H., Rho W.-Y., Jun B.-H. // *Int. J. Mol. Sci*. 2020. V. 21. Iss. 14. P. 5174.  
<https://doi.org/10.3390/ijms21145174>
18. Sytwu K., Vadai M., Dionne J.A. // *Adv. Phys.: X*. 2019. V. 4. Iss. 1. P. 1619480.  
<https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1619480>

19. Zhang Y., Ye K., Gu Q., Jiang Q., Qin J., Leng D., Liu Q., Yang B., Yin F. // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 604. P. 301.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.136>
20. Zhang X., Fu Q., Duan H., Song J., Yang H. // *ACS Nano*. 2021. V. 15. Iss. 4. P. 6147.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01146>
21. Song P., Wen D. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. Iss. 19. P. 8688.  
<https://doi.org/10.1021/jp908788b>
22. Samsonov V., Romanov A., Talyzin I., Lutsay A., Zhigunov D., Puytov V. // *Metals*. 2023. V. 13. Iss. 7. P. 1269.  
<https://doi.org/10.3390/met13071269>
23. Rousset J.L., Renouprez A.J., Cadrot A.M. // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 107. Iss. 5. P. 054411.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2150>
24. Fiermans L., De Gryse R., De Doncker G., Jacobs P.A., Martensy J.A. // *J. Catal.* 2000. V. 193. Iss. 1. P. 108.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2868>
25. Bernardi F., Alves M.C.M., Traverse A., Silva D.O., Scheeren C.W., Dupont J., Morais J. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. Iss. 10. P. 3909.  
<https://doi.org/10.1021/jp805465x>
26. Chepkasov I.V., Visotin M.A., Kovaleva E.A., Manakhov A.M., Baidyshev V.S., Popov Z.I. // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. Iss. 31. P. 18070.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04177>
27. Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Y., Vasilyev S.A., Talyzin I.V. // *J. Ther. Anal. Calorim.* 2018. V. 133. P. 1207.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7245-4>
28. Богданов С.С., Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2023. 144 с.  
<https://doi.org/10.26456/bs.2023.144>
29. Jeyadevan B., Cuya J.L., Inoue Y., Shinoda K., Ito T., Mott D., Higashimine K., Maenosono S., Matsumoto T., Miyamura H. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 26667.  
<https://doi.org/10.1039/c4ra03091e>
30. Akbarzadeh H., Mehrjouei E., Abbaspour M., Shamkhali A.N. // *Topics Curr. Chem.* 2021. V. 379. P. 22.  
<https://doi.org/10.1007/s41061-021-00332-y>
31. Hang N.T.N., Yang Y., Nam N.Q.T., Nogami M., Phuc L.H., Long N.V. // *Crystals*. 2022. V. 12. Iss. 3. P. 375.  
<https://doi.org/10.3390/cryst12030375>
32. Cai X., Lin R., Liu X., Zhao Y. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 884. P. 161059.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161059>
33. Wu Z.-P., Caracciolo D.T., Maswadeh Y., Wen J., Kong Z., Shan S., Vargas J.A., Yan S., Hopkins E., Park K., Sharma A., Ren Y., Petkov V., Wang L., Zhong C.J. // *Nature Commun.* 2021. V. 12. Iss. 1. P. 859.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-21017-6>
34. Zheng T., Wu F., Fu H., Zeng L., Shang C., Zhu L., Guo Z. // *Chem. Asian J.* 2021. V. 16. Iss. 16. P. 2298.  
<https://doi.org/10.1002/asia.202100472>
35. Ненуа Н.И., Соколов Д.Н., Митинев Е.С., Тактаров А.А., Сдобняков Н.Ю. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. Вып. 15. С. 507.  
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.507>
36. Рогачев А.С. // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 8. С. 807.  
<https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
37. Балякин И.А., Ремпель А.А. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 502. № 1. С. 71.  
<https://doi.org/10.31857/S2686953522010046>
38. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://lammps.sandia.gov). Cited 15 April 2024.
39. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Савина К.Г., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 624.  
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.624>
40. Daw M.S., Baskes M.I. // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 29. Iss. 12. P. 6443.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443>
41. Cleri F., Rosato V. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. Iss. 1. P. 22.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22>
42. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. Iss. 14. P. 144113.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.69.144113>
43. Samsonov V.M., Romanov A.A., Kartoshkin A. Yu., Talyzin I.V., Puytov V.V. // *Appl. Phys. A*. 2022. V. 128. Iss. 9. P. 826.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-022-05922-1>
44. Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G. // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. Iss. 1. 1989. P. 102.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0102>
45. Atomsk. [www.url: https://atomsk.univ-lille.fr](http://www.url: https://atomsk.univ-lille.fr). Cited 5 August 2023.
46. Stukowski A. // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010. V. 18. Iss. 1. P. 015012.  
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
47. Larsen P.M., Schmidt S., Schiøtz J. // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 24. № 5. P. 055007.  
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/24/5/055007>
48. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2018. 176 с.
49. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Yu. Ya. // *Crystallogr. Rep.* 2009. V. 54. Iss. 3. P. 526.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774509030250>
50. Sdobnyakov N. Yu., Komarov P.V., Sokolov D.N., Samsonov V.M. // *Phys. Metals Metallogr.* 2011. V. 111. Iss. 1. P. 13.  
<https://doi.org/10.1134/S0031918X11010121>
51. Sdobnyakov N. Yu., Myasnichenko V.S., Cheng-Hung San, Yu-Tsung Chiu, Ershov P.M., Ivanov V.A., Komarov P.V. // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 238. P. 121895.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121895>

## Atomistic Simulation of Segregation in Ternary Pt–Pd–Ni Nanoalloy

N. I. Nepsha<sup>1</sup>, N. Yu. Sdobnyakov<sup>1,\*</sup>, V. M. Samsonov<sup>1</sup>, I. V. Talyzin<sup>1</sup>, A. Yu. Kolosov<sup>1</sup>,  
D. V. Zhigunov<sup>1</sup>, K. G. Savina<sup>1</sup>, A. A. Romanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Tver State University, Tver, 170002 Russia*

*\*e-mail: nsdobnyakov@mail.ru*

The results of comparative atomistic simulation are presented for segregation and thermally induced structural transformations (melting/crystallization) in binary Pt–Pd nanoalloys and ternary Pt–Pd–Ni nanoparticles, where Ni (20 at. %) acted as a doping component. Atomistic simulation was carried out using an integrated approach combining molecular dynamics and Monte Carlo methods. In addition, two independently developed computer programs, LAMMPS and Metropolis, two different parameterizations of potentials corresponding to the embedded atom method, as well as an alternative force field, the tight-binding potential, were used for the simulation. Surface segregation of Pd was observed in both binary and ternary nanoparticles consisting of 2500 and 5000 atoms. Most noticeably, doping affected structural segregation, inducing a transition from a nanocrystal consisting of several fcc grains to a nanocluster with approximately pentagonal symmetry. It has been established that the size effect is more noticeable for parameters of the melting–crystallization hysteresis than for the structural segregation patterns, i.e., dividing the nanoparticle into areas corresponding to different crystal structures and the segregation of components.

**Keywords:** binary Pt–Pd nanoparticles, ternary Pt–Pd–Ni nanoalloy, component segregation, structural segregation, melting–crystallization hysteresis, molecular dynamics, Monte Carlo method, embedded atom method, tight-binding potential.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации «Поверхность.  
Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования» № 0110355, дата  
регистрации 11.07.1995. Статус свидетельства: действующее, выдано: Министерством  
цифрового развития, связи и массовых коммуникаций Российской Федерации

---

Подписано к печати	. Формат 60 × 88 ½ . Усл. печ.	Уч.-изд. л.
Тираж	. Зак.	Цена свободная

---

Учредители: Российская академия наук  
Институт физики твердого тела РАН

---

Издатель Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский пр., 14  
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»  
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1  
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»  
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

**Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке**

Автоматика и телемеханика	Лёд и Снег
Агрохимия	Лесоведение
Азия и Африка сегодня	Литология и полезные ископаемые
Акустический журнал	Мембраны и мембранные технологии
Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы	Металлы
Астрономический журнал	Микология и фитопатология
Биологические мембраны	Микробиология
Биология внутренних вод	Микроэлектроника
Биология моря	Молекулярная биология
Биоорганическая химия	Нейрохимия
Биофизика	Неорганические материалы
Биохимия	Нефтехимия
Ботанический журнал	Новая и новейшая история
Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук	Общественные науки и современность
Вестник древней истории	Общество и экономика
Вестник Российской академии наук	Океанология
Вестник российской сельскохозяйственной науки	Онтогенез
Водные ресурсы	Палеонтологический журнал
Вопросы истории естествознания и техники	Паразитология
Вопросы ихтиологии	Петрология
Вопросы языкознания	Письма в Астрономический журнал
Вулканология и сейсмология	Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
Высокомолекулярные соединения. Серия А	Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
Высокомолекулярные соединения. Серия Б	Почвоведение
Высокомолекулярные соединения. Серия С	Приборы и техника эксперимента
Генетика	Прикладная биохимия и микробиология
Геология рудных месторождений	Прикладная математика и механика
Геомагнетизм и аэронавигация	Проблемы Дальнего Востока
Геоморфология и палеогеография	Проблемы машиностроения и надежности машин
Геотектоника	Проблемы передачи информации
Геохимия	Программирование
Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология	Психологический журнал
Государство и право	Радиационная биология. Радиоэкология
Дефектоскопия	Радиотехника и электроника
Дифференциальные уравнения	Радиохимия
Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления	Расплавы
Доклады Российской академии наук. Науки о жизни	Растительные ресурсы
Доклады Российской академии наук. Науки о Земле	Российская археология
Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки	Российская история
Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах	Российская сельскохозяйственная наука
Журнал аналитической химии	Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова	Русская литература
Журнал вычислительной математики и математической физики	Русская речь
Журнал неорганической химии	Сенсорные системы
Журнал общей биологии	Славяноведение
Журнал общей химии	Современная Европа
Журнал органической химии	Социологические исследования
Журнал прикладной химии	Стратиграфия. Геологическая корреляция
Журнал физической химии	США & Канада: экономика, политика, культура
Журнал эволюционной биохимии и физиологии	Теоретические основы химической технологии
Журнал экспериментальной и теоретической физики	Теплофизика высоких температур
Записки Российского минералогического общества	Успехи современной биологии
Зоологический журнал	Успехи физиологических наук
Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа	Физика Земли
Известия Российской академии наук. Механика твердого тела	Физика и химия стекла
Известия Российской академии наук. Серия биологическая	Физика металлов и металловедение
Известия Российской академии наук. Серия географическая	Физика плазмы
Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка	Физикохимия поверхности и защита материалов
Известия Российской академии наук. Серия физическая	Физиология растений
Известия Российской академии наук. Теория и системы управления	Физиология человека
Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана	Химическая физика
Известия Российской академии наук. Энергетика	Химия высоких энергий
Известия Русского географического общества	Химия твердого топлива
Исследование Земли из космоса	Цитология
Кинетика и катализ	Человек
Коллоидный журнал	Экология
Координационная химия	Экономика и математические методы
Космические исследования	Электрохимия
Кристаллография	Энтомологическое обозрение
Латинская Америка	Этнографическое обозрение
	Ядерная физика