

На правах рукописи

Муслимов Арсен Эмирбегович

**Управляемая перестройка поверхности кристаллических подложек для
формирования эпитаксиальных наноструктур**

Специальность 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Москва 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук".

Научный консультант:

Доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
роста тонких пленок и неорганических
наноструктур
ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

Каневский Владимир Михайлович

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук,
профессор, ведущий научный сотрудник
ФГУП ВНИИОФИ (Всероссийский научно-
исследовательский институт оптико-физических
измерений)

Тодуа Павел Андреевич

Доктор физико-математических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник кафедры
общей физики и молекулярной электроники
отделения экспериментальной и теоретической физики
физического факультета ФГБОУ высшего образования
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

Форш Павел Анатольевич

Доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник, ФГБУН «Институт
проблем технологии микроэлектроники и
особочистых материалов» Российской академии наук.

Редькин Аркадий Николаевич

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «**Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**

Защита состоится «___» _____ 2018 г. в ___ часов__ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном учреждении "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук" по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <https://crys.ras.ru/>.

Автореферат разослан “ “ _____ 2018 года.

Учёный секретарь диссертационного совета

Д 002.114.01 канд. физ.-мат. наук

К.В. Фролов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Эпитаксия закономерным образом определяет нарастание ориентированных слоев на поверхности кристаллов исходной фазы. С момента своего становления как отдельного направления формирования функциональных элементов микроэлектроники эта наука о материалах ставила своей целью получение кристаллических слоев с совершенной структурой. Согласно классическим представлениям, основным критерием достижимости высокого совершенства пленок является структурно-геометрическое подобие кристаллических решеток [1] пленки и подложки при учете характера кристаллохимических связей и состояния поверхности подложки. Однако в современной электронике вопрос кристаллического совершенства пленок зачастую рассматривают через призму их функциональности. Основное внимание исследователей направлено на поиск материалов с новыми свойствами, которые чаще проявляются в напряженных пленках толщиной менее 100 нм. Известно [2,3], что напряженное состояние в эпитаксиальных пленках некоторых материалов позволяет реализовать свойства, доступные объемным аналогам только в экстремальных условиях. Так, например, мультиферроик $\text{BiFeO}_3(\text{BFO})$ проявляет свои магнитные свойства в сильно напряженном состоянии. В объемном материале BFO намагниченность компенсирована ввиду наличия спиновой сверхструктуры (циклоиды). Присутствие значительных упругих напряжений на границе раздела BFO и подложка [2] может позволить существенно снизить величину критического поля перехода из состояния с пространственной модуляцией спинов в однородное магнитное состояние. Другим примером может служить экстремально высокое значение коэрцитивного поля в напряженных нестехиометрических пленках $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{CFO})$ [3]. Отметим, что формировать напряженные пленки возможно, изменяя условия процесса нанесения или кристаллографическую ориентацию подложек. При этом выбор оптимальной ориентации подложки может существенно увеличить эффективность устройств на основе эпитаксиальных пленок. Например, в нитридной технологии применение подложек небазисных ориентаций позволяет получать неполярные или полуполярные пленки нитридов [4] и снижать потери, возникающие за счет наведенных пьезоэлектричеством внутренних электрических полей в полярных пленках. Представленные примеры показывают, что подбор подложек по параметрам структурно-геометрического соответствия не всегда оправдан, а роль состояния поверхности подложки и характера химической связи на границе раздела в процессах эпитаксиального наращивания очень велика.

Отдельно следует рассматривать одно из наиболее перспективных на сегодняшний день направлений теоретического материаловедения - методику "предсказания кристаллической структуры" [5], предполагающую разработку надёжных методов прогнозирования кристаллической структуры соединений, основанную на их молекулярном строении. Такой предсказательный подход позволяет существенно снизить объем исследований, но при этом существенно усложняется задача получения эпитаксиальной пленки искомого материала с заданными свойствами в связи с необходимостью поиска оптимальной по параметрам и кристаллохимическому соответствию подложки.

Очевидно, что для соответствия требованиям современных технологий микроэлектроники необходим поиск методики создания оптимальной структуры

поверхности на внутренней границе раздела фаз в системе “растущий слой – подложка”, пригодной для формирования пленки с требуемыми параметрами. При этом необходимо существенно снизить влияние таких факторов, как структурно-геометрическое подобие кристаллических решеток и характер кристаллохимических связей.

В процессе эпитаксии в системе “растущий слой – подложка” только поверхность подложки является стационарной, а параметры растущей пленки определяются структурой переходной области на границе раздела. Вследствие этого целенаправленное модифицирование поверхности кристаллических подложек, а также варьирование величины и знака (сжатие, растяжение) механических напряжений на границе раздела сопрягающихся решёток позволяет контролировать процесс формирования эпитаксиальных гетероструктур с заданными свойствами.

В целом ряде работ было показано влияние на рост слоя химического взаимодействия компонентов подложек и осаждаемых материалов, а также выявлена роль электростатических эффектов [6]. Поэтому привлечение современных методов зондовой и растровой электронной микроскопии высокого разрешения, позволяющих получать исчерпывающую информацию о наноструктуре поверхности и приграничных областей, является крайне важным для управления процессом роста.

Для модифицирования поверхности кристаллических подложек можно использовать методы, основанные на твердофазных превращениях. Их можно разделить на твердофазные реакции и твердофазную рекристаллизацию. Частным случаем рекристаллизации является перестройка наноструктуры поверхности кристаллических подложек в процессе высокотемпературного отжига на воздухе (окислительная среда) или в условиях вакуума (восстановительная среда). Перестройка наноструктуры поверхности в процессе отжига зависит от химического состава материала подложки: например, оксид металла (Al_2O_3), оксид переходного металла (V_2O_5), карбид (SiC). Для вицинальных срезов оксидных кристаллов типа сапфира предпочтителен отжиг на воздухе. Такая обработка приводит к формированию атомно-гладкой террасно-ступенчатой наноструктуры (ТСН) с высотой ступеней в несколько ангстрем, определяемой параметрами решётки и ориентацией вицинальной плоскости. Однако ступени минимальной высоты не могут существенно влиять на процессы миграции и зародышеобразования в адсорбированном слое. Весьма перспективным в этой связи представляется применение подложек с периодическим рельефом высотой более 1 нм для нанесения эпитаксиальных пленок полупроводниковых материалов даже при сравнительно большом несоответствии параметров решёток (графоэпитаксия, реализованная на наноуровне). Кроме того, такие подложки можно рассматривать как эффективный шаблон для самоорганизации металлических нанокластеров, применяемых в устройствах фотоники, в дифракционных решетках рентгеновского излучения. Следует также отметить, что атомная гладкость поверхности подложки необходима для снижения вероятности отслаивания и растрескивания пленок, поскольку движущей силой генерации деформационных дефектов и структурно-фазового распада в пленках является высокая локальная кривизна границ раздела[7].

Особенностью перестройки поверхности подложек из оксидов переходных металлов типа пятиокси ванадия в результате вакуумного отжига является формирование на поверхности новых фаз низших оксидов[8], которые обладают отличными от объема

физическими свойствами. Управление режимом отжига подложек из оксидов переходных металлов важно для формирования гетеросистем с заданными свойствами.

Для кристаллов карбида кремния высокотемпературный отжиг в вакууме приводит к термической диссоциации, десорбции атомов кремния с поверхности и образованию фаз графита и графена. Проведение процесса термодеструкции поверхности карбида кремния с одновременным нанесением других материалов позволило бы формировать низкоразмерные структуры с новыми свойствами, например, низкоразмерные магнитные структуры, ассоциированные с графеновыми слоями, с проявлением магнитной анизотропии в перпендикулярной подложке плоскости.

Для исследования роли электростатических эффектов в процессах эпитаксиального осаждения можно создать на поверхности кристалла заряженные центры высокой плотности путем облучения электронным или ионным пучком, либо допированием кристаллов, в частности сапфира ионами металла более высокой валентности, например ионами титана.

Очевидно, что поиск способов управляемой твердофазной перестройки поверхности кристаллических подложек и создания гомо- и гетероструктур с требуемыми физическими свойствами является весьма актуальной задачей. Для ее выполнения необходимо применить комплекс методик, включающих в себя многочисленные эксперименты по обработке поверхности кристаллов и исследования структурно-фазового состава и морфологии поверхности образцов с помощью современных поверхностно-чувствительных методов, в том числе зондовой и высокоразрешающей электронной микроскопии, дифракции быстрых электронов. Для создания гомо- и гетероструктур с требуемыми физическими свойствами на данном этапе развития микроэлектроники оптимальными методами считаются твердофазный синтез, термическое и магнетронное напыление.

Цели и задачи работы:

Целью работы является обнаружение и обоснование закономерностей твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов различной структуры и химического состава (сапфир, пентаоксид ванадия, карбид кремния) в процессе отжига в различных средах и изучение возможностей управления ими при использовании в качестве подложек для эпитаксиального наращивания наносистем с заданными свойствами.

Задачи исследования:

- выявление особенностей морфологии поверхности сапфира в процессе ее твердофазной перестройки в зависимости от условий термообработки, ориентации (A, C, R) сапфира, величины заданного отклонения вицинальной поверхности от сингулярной грани, обоснование процессов высокотемпературной эволюции структуры приповерхностных слоев сапфира;
- изучение особенностей электрофизических свойств поверхности подложек до и после предростового модифицирования путем облучения электронным пучком и внедрения примесных атомов титана в приповерхностные слои сапфира;
- исследование ориентирующего влияния особенностей морфологии и заряда поверхности сапфира на процессы формирования наращиваемых пленок;
- исследование особенностей физических свойств металлических, полупроводниковых, сегнетоэлектрических, магнитных пленок на подложках сапфира, полученных методом

твердофазного синтеза и изучение зависимости этих свойств от условий получения, структурного совершенства и эпитаксиальных напряжений;

- характеристика процессов твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов пентаоксида ванадия в зависимости от условий отжига;
- изучение процессов твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов карбида кремния в результате вакуумного отжига и формирования композитных структур на основе железа и графеновых слоев;
- исследование влияния структуры поверхности подложек сапфира на ее олеофобные свойства.

Объекты исследования:

В основу развиваемого в данной работе подхода к модифицированию поверхности кристаллов положена обоснованная методика изменения ее морфологии и электростатического рельефа поверхности, что позволяет формировать на ней эпитаксиальные структуры с заданной ориентацией и свойствами.

В качестве объектов исследований выбраны материалы, имеющие важное практическое значение:

- кристаллы синтетического сапфира Al_2O_3 , пентаоксида ванадия V_2O_5 , карбида кремния SiC , сколы (010) кристалла триглицинсульфата в сегнетоэлектрической фазе;
- металлические пленки Au , полупроводниковые пленки CdTe , Ga_2O_3 , ZnO , AlN , Fe_2O_3 , In_2O_3 , TiO_2 , BiFeO_3 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , диэлектрические пленки Al_2O_3 ;
- модельный белок лизоцим, олеиновая кислота.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые визуализированы, систематизированы и обоснованы процессы твердофазной рекристаллизации в приповерхностных слоях подложек сапфира разной ориентации в зависимости от условий обработки и отклонения вицинальной поверхности от сингулярной грани. Применение комплекса методов зондовой и электронной микроскопии в совокупности с методами рентгеновского рассеяния позволило выявить морфологические особенности процесса эволюции наноструктуры поверхности сапфира при отжиге в зависимости от направления разориентации поверхности для грани (0001).
2. Впервые продемонстрирована возможность целенаправленного модифицирования электрофизических свойств поверхности подложек сапфира, способствующих эпитаксиальному разрастанию осажденного вещества. Для этой цели облучали поверхность сапфира электронным пучком или применяли допирование поверхностного слоя оксидом титана. Было установлено, что знак заряда поверхности не влияет на зародышеобразование, а определяет скорость диффузионных процессов. Отрицательный заряд способствует более высокой подвижности адатомов и образованию, в итоге, сплошной эпитаксиальной пленки.
3. Впервые показано, что наличие террасно-ступенчатой наноструктуры поверхности подложек сапфира способствует гетероэпитаксиальному росту слоя, даже при значительном несоответствии параметров решетки на границе раздела (до 18 %). В эпитаксиальных пленках оксида цинка наблюдалось подавление роста 30 градусных

доменов благодаря структурированию поверхности. Продemonстрировано, что кристаллическое совершенство пленок CdTe на сапфире повышается при направлении молекулярного потока под углом к входящему углу ступеней. На примере эпитаксиальных пленок AlN, ZnO, CdTe, Au подтверждено, что ступени являются областями стока диффундирующих вдоль поверхности адатомов и предпочтительны в качестве центров гетерогенного зародышеобразования. Приведена оценка притягивающего взаимодействия незаряженного куполообразного наноструктура с равномерно заряженной ступенью, как частного случая электрических границ, существующих на поверхностях диэлектрических кристаллов.

4. Впервые предложена методика роста эпитаксиальных пленок AlN на сапфире прямой высокотемпературной нитридизацией предварительно нанесенных слоев алюминия посредством твердофазных химических реакций.
5. Впервые проведены исследования плазменных особенностей спектров поглощения покрытий золота на сапфировой подложке различной морфологии: квазипериодические слои, упорядоченные ансамбли островков золота, неупорядоченный ансамбль монодисперсных и полидисперсных островков золота.
6. Впервые продемонстрирована возможность формирования многослойной структуры V_2O_3 - VO_2 - V_2O_5 путем твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов V_2O_5 . Показано, что в полученных образцах наблюдается пропускание в оптическом диапазоне и переход в низкоомное состояние при температуре 61.5°C.
7. Впервые получены композитные структуры железа с графеновыми слоями путем вакуумной термодеструкции карбида кремния в потоке атомов железа, обладающие выпрямляющими свойствами.
8. Предложена методика формирования напряженных монокристаллических, поликристаллических и аморфных пленок ферритов кобальта и никеля, путем твердофазного синтеза, с целью управления их магнитными свойствами. Разработана методика твердофазного синтеза дискретных нанокристаллов феррита висмута, в которых обнаружен эффект магнитоэлектрического переключения при приложении электрического напряжения ± 10 В без нанесения обменно-связанных слоев.
9. Впервые предложена методика твердофазного синтеза пленок системы In_2O_3 - β - Ga_2O_3 , обладающих фотопроводящими свойствами в “солнечно-слепой” области ультрафиолетового спектра, отжигом на воздухе исходной металлической пленки сплава галлий–индий на подложках сапфира.

Практическая значимость работы:

Предложенный способ управляемой твердофазной рекристаллизации (перестройки) поверхности сапфира путем формирования высокочастотной ТСН с высотами ступеней 0,22 и 0,44 нм на поверхности C- пластин сапфира, а также периодических структур с высотой 0,24 нм и 0,36 нм на поверхности A- и R- пластин соответственно, может найти широкое применение в эпитаксиальных технологиях и для формирования упорядоченных низкоразмерных систем.

2. Разработанная методика подавления полидоменной структуры на начальных стадиях роста пленок ZnO на сапфире базисной ориентации при нормальном падении пучка, а также способ выращивания эпитаксиальных пленок CdTe с применением наклонной геометрии падения пучка осаждаемого вещества могут быть использованы в

технологии формирования высококачественных тонкопленочных материалов для микроэлектроники.

3. Предложенная методика формирования пленок ZnO на темплейтах AlN/сапфир (полуширина кривой дифракционного отражения порядка 3", с высоким значением подвижности носителей заряда ($195 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и удельным сопротивлением ($22 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$)) перспективна для применения в микроэлектронике. Методика формирования эпитаксиальных пленок ZnO на подложках сапфира с буферными слоями золота с контролируемой морфологией поверхности (пленки или ориентированные одноосные нанокристаллы) может найти применение в технологии формирования сенсорных устройств.

4. Развита методика идентификации островков золота на сапфире с ТСН в перспективе может применяться для фазового анализа низкоразмерных систем с периодическим рельефом. Предложенная методика формирования покрытий золота на подложке сапфира (включая квазипериодические слои, ансамбли упорядоченных и монодисперсных островков золота), в оптических спектрах поглощения которых наблюдаются плазмонные особенности, перспективна в оптоэлектронике и технологии изготовления сенсорных устройств.

5. Предложенная методика окислительного отжига алюминиевых микроструктур с заданными параметрами на поверхности подложек сапфира любой технологически доступной площади позволяет формировать регулярный рельеф с заданными параметрами, исключая трудоемкую стадию литографии, перспективна в нитридных технологиях.

6. Разработанные основы твердофазного синтеза пленок ферритов никеля и кобальта различного структурного совершенства позволяют изменять магнитные свойства пленок с учетом напряжений и магнитострикционных эффектов в широком диапазоне величин. Экспериментально продемонстрированная возможность формирования на них магнитной структуры методом магнитно-силовой микроскопии может иметь применение как в бионанотехнологиях, так и в композитных структурах магнитной записи.

7. Выращенные методом твердофазного синтеза пленки оксидов системы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ с фотопроводящими свойствами в "солнечно-слепой" области УФ спектра перспективны для создания нового класса высокочувствительных приборов дистанционного анализа и диагностики в пожарной безопасности и других сферах.

8. Разработанная методика формирования гетероструктур на основе оксидов ванадия с заданными свойствами в приповерхностных слоях сколов (001) кристалла пентаоксида ванадия V_2O_5 с использованием процессов твердофазных превращений перспективна в микроэлектронике. Продemonстрированная методами туннельной микроскопии стабильность параметров рельефа скола пентаоксида ванадия V_2O_5 или реконструированной по типу $(1/\sqrt{3} \times 1/\sqrt{3})$ плоскости (0001) пленки V_2O_3 позволяют рекомендовать их в качестве эталонной меры при калибровке сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) в атмосферных условиях.

9. Разработанный способ повышения олеофобности поверхности сапфировых пластин может использоваться в технологии производства стойких к органическим загрязнителям защитных прозрачных стекол в оптических устройствах.

10. Предложенный способ формирования композитных структур железа с графеновыми слоями на поверхности кристаллов карбида кремния может найти широкое применение в спинтронике и микроэлектронике.

Положения, выносимые на защиту:

1. На основе детальных исследований и анализа процессов твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов Al_2O_3 , V_2O_5 , SiC разработан комплекс методов, позволяющий управляемо изменять морфологию и электрофизические свойства поверхности с целью их дальнейшего использования в качестве подложек для осаждения слоев различного функционального назначения. Для сапфира проведена перестройка наноструктуры поверхности пластин разных ориентаций с помощью отжига на воздухе и создан электростатический рельеф на поверхности путем предростового облучения электронным пучком и внедрения примесных атомов титана в приповерхностные слои сапфира. В приповерхностных слоях кристаллов пентаоксида ванадия V_2O_5 создана многофазная система с образованием низших оксидов, существенно расширяющая функциональность V_2O_5 . Проведена вакуумная термодеструкция поверхности кристаллов карбида кремния в потоке атомов железа с образованием композитных структур железа с графеновыми слоями, проявляющих выпрямляющие свойства.

2. Обоснованность и результативность методики предростового модифицирования поверхности сапфира, оказывающего ориентирующее влияние на начальных стадиях роста пленок ZnO , CdTe , AlN , включающего твердофазную рекристаллизацию поверхности сапфира с образованием атомно-гладкой террасно-ступенчатой наноструктуры, изменение электрофизических свойств поверхности сапфира путем предварительного облучения электронным пучком и внедрения примесных атомов титана в приповерхностные слои сапфира.

3. Установленная зависимость плазмонных особенностей в спектрах поглощения от морфологии покрытий золота на сапфире, включая квазипериодические слои, упорядоченные ансамбли, полидисперсные и монодисперсные ансамбли островков золота.

4. Методика получения пленок ферритов никеля и кобальта с использованием процессов твердофазного синтеза, позволяющая контролировать структуру, эпитаксиальные, внутренние напряжения в пленках и влиять на их магнитные свойства. Установленная зависимость величины коэрцитивных полей в ферромагнитных пленках от сжимающих напряжений в них. Результаты исследований магнитоэлектрического эффекта в нанокристаллах мультiferроика феррита висмута ромбоэдрической фазы.

5. Установленная зависимость фотопроводящих свойств в ультрафиолетовой "солнечно-слепой" области ($\lambda = 200 - 300$ нм) пленок системы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, полученных методом твердофазного синтеза, от их структурно-фазового состава. Новые методы высокотемпературного окисления на воздухе и прямой высокотемпературной нитридации в чистом азоте предварительно нанесенных алюминиевых структур, позволяющие формировать как регулярный микрорельеф, так и эпитаксиальные пленки Al_2O_3 , AlN без использования трудоемких методов фотолитографии, ионного травления и токсичных реагентов.

6. Методика оценки шероховатости поверхностей с террасно-ступенчатым рельефом, включающая: оценку минимальных параметров шероховатости на основе модели ступенчатой поверхности; исследования шероховатости вихинальных срезов

кристаллов; использование сколов V_2O_5 в качестве эталонной меры для калибровки сканирующего туннельного микроскопа в атмосферных условиях в направлении вдоль поверхности (x,y) и по нормали (z) к поверхности образца.

Личный вклад автора

Постановка задач, непосредственное участие в получении образцов и проведении экспериментальных исследований, а также разработка и апробирование методик атомно-силовой микроскопии (АСМ), анализ полученных результатов и представление их к печати. Расчет оптических спектров проводился сотрудником МЛЩ МГУ к.ф.-м.н. Коновко А.А. Термохимическая нитридизация проводилась по методике, разработанной в Институте Монокристаллов НАН Украины.

Апробация работы Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: конференции EXMATEC 06, Испания, 14-17 мая 2006 г; 10 the European Conference on Non-destructive Testing, Moscow, 2010, June 7-11; XXIV, XXV Российских конференциях по электронной микроскопии РКЭМ-2012; 17-th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-17. Варшава.; XVIII Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2013); Международном симпозиуме «Физика кристаллов 2013» на базе (НИТУ «МИСиС»), 28 октября-02 ноября 2013 г., Москва; International Workshop on Nitride Semiconductors (Wroclaw, August 24-29, 2014). - Wroclaw, Poland; The 6th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience 15-18 October, 2014 Szeged, Hungary; 6-й Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». 26-28 мая 2015 г. Москва, НИТУ «МИСиС»; 5th European Conference on Crystal Growth 9-11 September 2015; Area della Ricerca CNR, Bologna, Italy; 5th International Workshop on Nuclear Resonance Scattering of Synchrotron Radiation: Status, Highlights, Methodology and Trends (21-23 September 2015, DESY, Hamburg) ; XXVI Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ – 2016). 30 мая – 3 июня 2016 г. Москва Зеленоград; Кристаллография и деформационное поведение перспективных материалов. Материалы 7-й международной конференции НИТУ «МИСиС». Москва. 2-5 октября 2017 г.

Публикации. Результаты диссертации представлены в 43 публикациях, из них 34 статьи в изданиях, входящих в утвержденный ВАК перечень ведущих рецензируемых научных изданий и 1 глава в сборнике.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения (общая характеристика работы), 7 глав, перечня основных выводов, списка цитированной литературы из 600 наименований. Диссертация содержит 313 страниц машинописного текста, включающих 220 рисунков, 18 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируются цели и задачи исследований, обозначаются используемые пути решения поставленных задач, представлены научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 посвящена анализу литературных данных по направлениям, связанным с темой диссертационной работы. **Раздел 1.1.** посвящен описанию особенности синтеза эпитаксиальных пленок с использованием твердофазных реакций. В **разделе 1.2.** анализируются литературные данные по исследованию процессов твердофазной рекристаллизации в приповерхностных слоях оксидных кристаллов, подвергнувшихся отжигу в атмосферных условиях и в вакууме, отмечается, что отжиг кристаллов сапфира в вакууме приводит к обеднению поверхностных слоев кислородом, в результате чего на поверхности формируются структуры, отличные от структуры сапфира. В то же время отжиг кристаллов сапфира С-ориентации, разориентированных в направлении А-плоскости, в атмосферных условиях приводит к формированию ТСН с параметром 0,22

нм, соответствующим расстоянию между плотноупакованными кислородными слоями в структуре сапфира. Приводятся данные по отжигу пластин с различным углом разориентации $0,03-5^\circ$ при температуре отжига $1000-1400^\circ\text{C}$. При этом отсутствуют данные о начальных этапах формирования ступеней, об особенностях морфологии и термической эволюции ТСН в зависимости от направления разориентации, исходной шероховатости пластин. Имеется незначительное количество исследований процесса формирования ТСН на *R*-плоскости сапфира, а имеющиеся данные для срезов *A*, *C*, *R* находятся часто в противоречии друг с другом. Авторами не рассматривается вопрос зависимости огранки ТСН для *A*-, *C*-, *R*- срезов сапфира от атомного строения различно ориентированных плоскостей, которая определяет их удельную поверхностную энергию. Обсуждается перспективность использования пленок CdTe , ZnO , AlN , Fe_2O_3 , TiO_2 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, In_2O_3 , ферритов висмута, никеля, кобальта в самых разных областях современной электроники, а также приводится обзор данных с описанием и анализом существующих трудностей по эпитаксиальному наращиванию таких пленок на поверхности полированных пластин сапфира. Отмечается отсутствие систематических данных об использовании сапфира с контролируемыми параметрами нанорельефа поверхности в эпитаксиальных технологиях, не исследована возможная роль террасно-ступенчатой наноструктуры в процессах, протекающих на начальных стадиях роста пленок. Недостаточно полно исследованы возможности методики термохимической нитридации и нитридации металлизированной алюминием поверхности сапфировых подложек различных ориентаций с целью получения пленок AlN и гетероструктур различной полярности. Отсутствуют данные о применении методики нанесения пленок под углом к ступенчатой структуре на поверхности сапфира. Для пленок CdTe это позволило бы решить проблему “удержания” атомов кадмия в адсорбционном слое при достаточной миграционной активности. Рассматривается критическая толщина слоя, типичная для зарождения дислокаций, которая позволяет провести качественную оценку толщины, ниже которой пленки остаются нерелаксированными. Описаны методы обработки поверхности кристаллов сапфира, которые позволяют достичь шероховатости на уровне $0,2\text{ нм}$, а также методика контроля шероховатости. Отмечается, что на этапе подготовки поверхности пластин сапфира после формирования ТСН нецелесообразно прибегать к трудоемкому контролю шероховатости с использованием комплекса специальных поверхностно-чувствительных методов исследования, и необходим поиск более оперативной методики контроля. Отдельное внимание уделяется часто пренебрегаемой производителями проблеме интервала пространственных частот, на которых осуществляется оценка шероховатости. Рассматривается решение проблемы формирования периодических наноразмерных фаз различных перспективных материалов с использованием подложек сапфира с ТСН. Приводятся данные об использовании прозрачных сапфировых стекол в оптических устройствах, обсуждается проблема олеофобности, особенно важная для портативных компьютеров, планшетов, а также измерительных оптических систем, применяемых в средах с органическими загрязнителями. Предлагается использование рельефных сапфировых стекол. Обсуждается решение проблемы получения регулярного рельефа в виде правильной двумерной системы выступов на поверхности сапфировых пластин предварительным нанесением микроструктур алюминия с заданными параметрами и дальнейшим отжигом. Такая методика позволит исключить трудоемкую и дорогостоящую стадию литографии.

Раздел 1.3. посвящен возможностям изменения электрофизических свойств поверхности подложек сапфира с активацией электрически заряженных центров. Имеются данные, что при предварительной обработке электронным пучком поверхности подложек формируются заряженные центры, которые изменяют микро топографию электрически активных элементов поверхности и могут способствовать зародышеобразованию слоя. При этом не используется методика формирования электрически активного приповерхностного слоя за счет образования дефектных центров Ti^{4+} в кристаллической

решетке сапфира, сопровождающейся формированием вакансий алюминия, которые могут действовать как ловушки носителей заряда. В разделе 1.4. рассматриваются вопросы фазообразования в оксидах переходных металлов в процессе отжига на примере V_2O_5 . Отмечается, что отжиг на воздухе не приводит к каким-либо существенным изменениям структурных параметров и физических свойств. В то же время авторами приводятся различные данные о формировании фаз низших оксидов в системе V-O в вакууме. При отжиге кристаллов V_2O_5 в вакууме в приповерхностных слоях формируются фазы низших оксидов ванадия, однако имеющиеся в литературе данные не позволяют судить однозначно о распределении фаз по глубине. Необходимо привлечение таких поверхностно-чувствительных методов, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, туннельная микроскопия в комплексе с дифракционными методами. Изменения структуры приповерхностных слоев V_2O_5 может позволить формировать полифункциональные элементы на базе V_2O_5 . В разделе 1.5. приводятся методики формирования эпитаксиальных графеновых слоев, однослойных и многослойных, анализируется трудоемкость методик формирования однослойного графена и обсуждается перспективность использования методики встречных адсорбционных потоков атомов в процессе термодеструкции карбида кремния как для формирования однослойных графеновых слоев, так и композитных структур с уникальными свойствами на основе графена.

В Главе 2 рассматриваются методологические вопросы оценки шероховатости поверхности подложек, использования методов атомно-силовой микроскопии для контроля шероховатости, идентификации гетерогенных островков на нанорельефных подложках, методов формирования подложек сапфира с ТСН, методов нанесения эпитаксиальных пленок, методики отжига пленок в атмосферных условиях. В разделах 2.1-2.5 приводится описание методов магнетронного распыления, термического испарения для нанесения эпитаксиальных пленок, отжига нанесенных пленок, дается описание методики термохимической нитридации подложек сапфира в газовой смеси N_2 , CO, H_2 , а также термической нитридации в атмосфере N_2 пленок алюминия. Приводится описание методов зондовой и электронной микроскопии, твердометрии, рентгеновских и электронографических методов исследования ориентации и структурного совершенства получаемых покрытий. Использовались просвечивающий электронный микроскоп FEI Osiris (разрешение до 0,12 нм, с EDX-анализатором (Super-X SDD), с возможностью построения карт распределения элементов в образце с разрешением порядка 1 нм), настольный растровый электронный микроскоп JCM-6000, порошковый рентгеновский дифрактометр X'pert Pro (MPD), универсальный рентгеновский дифрактометр SmartLab (9kW), электронографы ЭМР-102, ЭМР-100, ЭГ-75. В разделе 2.6. предложена и обоснована методика, позволяющая идентифицировать наноразмерные островки золота, нанесённые на рельефную подложку сапфира. Результаты были получены с использованием зондовой нанолаборатории «ИНТЕГРА Прима» и применением методов атомно-силовой микроскопии, включавших стандартную полуконтактную моду (разрешение в режиме топографии по высоте менее 0,2 нм) и режим отображения фазового контраста. Это позволило разделить топографию подложки и покрытия, а также дальнейшую идентификацию материалов по локальным физическим параметрам (сила адгезионной связи и модуль упругости), что было выполнено посредством методики контактной зондовой спектроскопии. Раздел 2.7. посвящен методике оценки шероховатости поверхности пластин с ТСН. На основе предложенного подхода рассчитаны предельно достижимые значения шероховатости вицинальных поверхностей кристаллов, которые обусловлены структурным вкладом. Рассчитанные по этим соотношениям параметры шероховатости практически совпадают с экспериментальными данными, полученными атомно-силовой микроскопией с участков площадью $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ и $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ на поверхности сапфировых пластин со ступенями. Проведено сравнение рельефа и параметров шероховатости поверхностей сапфировых

пластин с различным качеством полировки и установлено существование размерного эффекта, заключающегося в том, что с уменьшением величины шероховатости поверхности распределение высоты рельефа меняется от стохастического к регулярному. Показано, что конечной ненулевой шероховатостью обладает любая кристаллическая поверхность, а экспериментально определяемая величина зависит от разрешающей способности прибора. В **разделе 2.8.** описаны методы и оборудование для измерения механических свойств. **Раздел 2.9.** посвящен исследованию механических свойств приповерхностных слоев и топографии поверхности различных участков пластин сапфира диаметром до 3". **Раздел 2.10.** посвящен оценке погрешности измерений.

Глава 3. посвящена исследованиям процессов твердофазной перестройки поверхности подложек сапфира с образованием ТСН. Исследуются особенности процессов формирования ТСН на *A,C,R*-срезах кристаллов сапфира и активационному влиянию ТСН поверхности сапфира на процессы гетерогенного зародышеобразования полупроводниковых пленок ZnO, AlN, CdTe и металлических пленок Au. Для получения данных о начальной стадии формирования ступеней в **разделе 3.1** используются *R*-пластины сапфира, разориентированные в направлении [0001], с высотой ступеней 0.36 нм. Предложена методика “заковки” процесса термической перестройки поверхности, заключающаяся в отжиге в течение 20-30 минут и резком охлаждении образцов. Такой подход позволяет визуализировать морфологический переход от первоначальных несформировавшихся ступеней к атомно-гладкой структуре (рис.1а-д). При объяснении наблюдаемых процессов необходимо учитывать перенос отдельных атомов (молекул или агрегатов), осуществляющийся как путем диффузии по поверхности или через объем кристалла, так и по схеме испарение–конденсация. При этом первый вариант представляется наиболее вероятным для случая сапфировых пластин. Согласно данным зондовой микроскопии, достаточно заметные диффузионные процессы на поверхности начинают активизироваться при температурах более 1000°C. При нагреве выше 1000°C, одновременно с активацией диффузионных процессов, наблюдается процесс деструкции поверхности. Известно, что в процессе полировки поверхность становится неоднородной в механическом смысле - кристалл покрывается более рыхлым нарушенным слоем толщиной до нанометра. Высокое значение удельной поверхностной энергии рыхлого слоя приводит к существенному снижению его температуры плавления и проявляется в образовании нехарактерной для кристаллов сапфира при 1050°C островковой структуры (рис.1б). Следует отметить, что подобный результат наблюдался и при исследованиях термической перестройки поверхности кристалла лангасита.

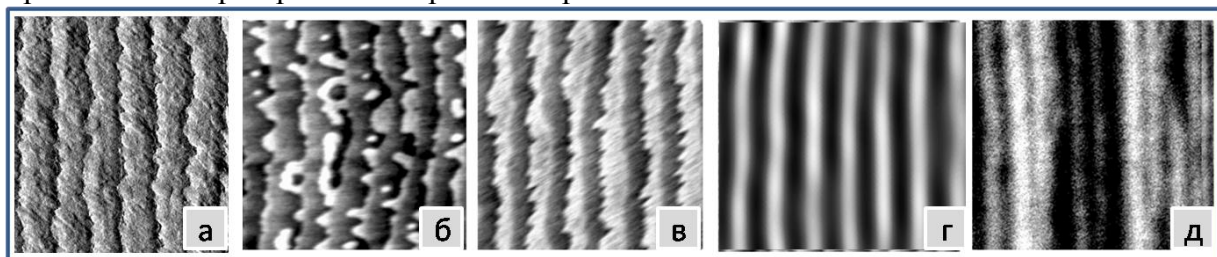


Рис.1. АСМ-изображения ТСН на плоскости ромбоэдра сапфира: а - после ХМП, б - отжиг (1050°C, 20 мин), в - отжиг (1100°C, 20 мин), г - отжиг (1100°C, 1 час), д - отжиг (1400°C, 1 час). Размер: 700x700 нм.

Как показывают исследования различных участков поверхности сапфира на этапе продемонстрированном на рис.2, деструкции подвергается вся поверхность сапфировой пластины. После повышения температуры до 1100°C наблюдается процесс рекристаллизации с формированием атомно-гладких ступеней с диффузными границами (рис.1.в). При визуализации ступеней методом фазового контраста можно наблюдать направление процесса рекристаллизации (рис.3) от входящего угла к краю ступени. При дальнейшем отжиге при 1100°C и выше, после этапа формирования ступеней основную

роль играют экспоненциально возрастающие с температурой диффузионные потоки (D_s -коэффициент диффузии) вдоль поверхности в соответствии с формулой Аррениуса:

$$D_s \sim \exp(-E_A/kT),$$

где E_A – энергия активации поверхностной диффузии (высота энергетического барьера), k - константа Больцмана, T - абсолютная температура.

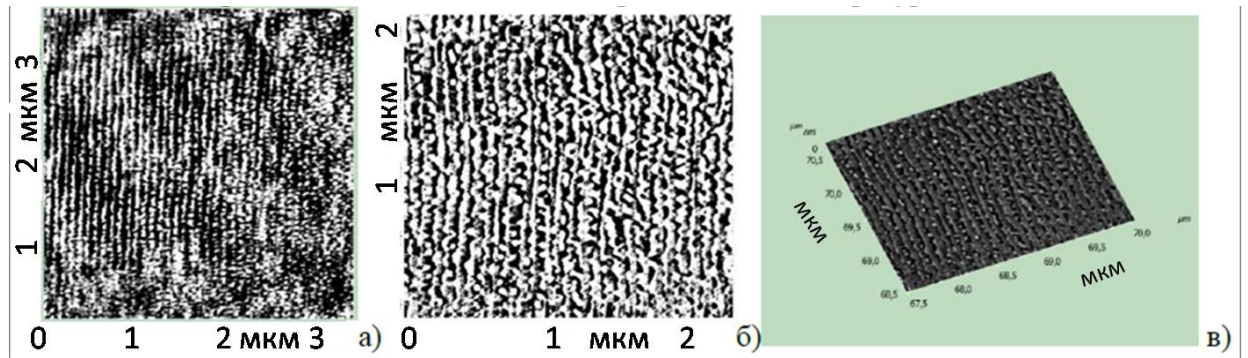


Рис.2. АСМ-изображения различных участков (а,б,в) поверхности ТСН на плоскости ромбоэдра сапфира (отжиг 1050°C, 20 мин).

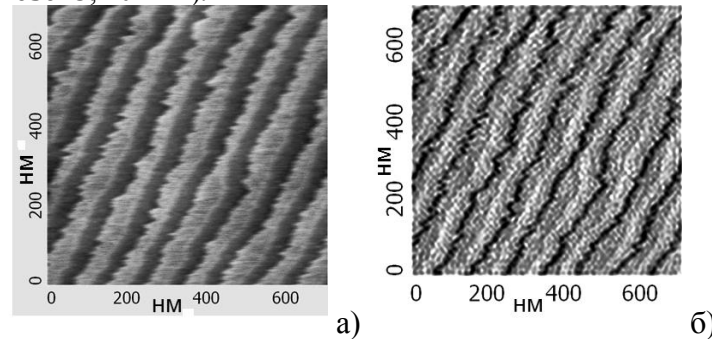


Рис. 3. АСМ изображение ТСН на R -срезе сапфира после ХМП и отжига (1100°C, 20 мин): а- топография, б- фазовый контраст.

Как видно из рис. 1г, диффундирующие вдоль поверхности атомы стремятся к выпрямлению ступени, т.е. уменьшению ее длины и плотности изломов. Отжиг при температуре 1400°C, в данном случае, приводит (рис.1 д) к ухудшению атомной гладкости ступенчатой поверхности.

Раздел 3.2. посвящен эволюции ТСН на поверхности сапфира в процессе отжига в зависимости от разориентации. После завершения этапа первичного образования ступеней возможна дальнейшая эволюция ТСН, приводящая как к разрастанию ступеней с сохранением линейности ребер, так и фасетированию вследствие расклинивания ступеней. Предположить сценарий разрастания основных граней позволяют результаты расчета удельных поверхностных энергий кристаллов сапфира [9]:

$$C\{0001\} < R\{1\bar{1}02\} < A\{11\bar{2}0\} < M\{10\bar{1}0\}$$

Наименьшей удельной поверхностной энергией обладает базисная плоскость, поэтому для C -срезов, вне зависимости от направления разориентации (в направлении граней A или M), не должно наблюдаться фасетирования. При этом процессы эволюции ТСН могут протекать различным способом. С большей вероятностью можно наблюдать фасетирование для поверхности A и M срезов. Для R -срезов сапфира вероятнее всего может наблюдаться фасетирование C -плоскостью. **Подраздел 3.2.1** посвящен исследованию процесса термического разрастания ступеней на поверхности C -среза сапфира и анализу их регулярности. Разориентация задается в направлении A -, M -плоскостей, отличающихся анизотропией плотности атомов. На основании теоретических расчетов [10] предполагается схема процессов эволюции ТСН. Согласно расчетам, расстояния между плотноупакованными атомными плоскостями в направлениях $[1\bar{1}00]$ и $[11\bar{2}0]$ одинаковы, однако имеет место более низкая линейная плотность атомов в

направлении $[1\bar{1}00]$, чем в $[11\bar{2}0]$, что может сказаться на процессе термического разрастания ступеней. В случае разориентации вдоль направления $[11\bar{2}0]$ торец ступени образован A -гранью сапфира, которая имеет меньшую по сравнению с M -гранью поверхностную энергию, и модель разрастания ступеней может выглядеть следующим образом (рис. 4):

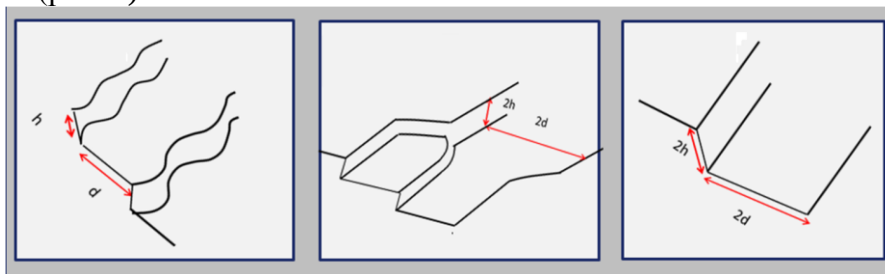


Рис. 4. Модель разрастания ступеней на C -плоскости сапфира при разориентации в направлении A -плоскости.

При использовании разориентации вдоль направления $[1\bar{1}00]$ в результате отжига пластин можно ожидать появления треугольных выступов, ограниченных семейством плоскостей $A(2\bar{1}\bar{1}0)$ и $A(1\bar{2}10)$, объясняющегося их более низкой поверхностной энергией и более высокой плотностью атомов в направлении этих плоскостей. Предполагаемая схема эволюции ТСН в этом случае может выглядеть так (рис.5):

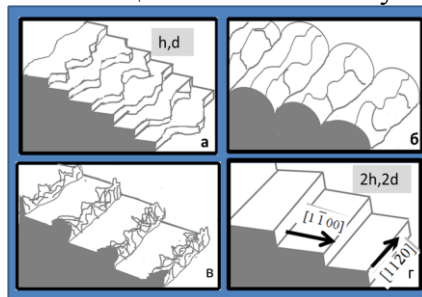


Рис. 5. Предлагаемая схема термической эволюции ступеней на C -плоскости сапфира при разориентации в направлении M -плоскости.

Рис. 5а и 5г описывают начальный и конечный этапы эволюции ступеней. На промежуточном этапе **б** (рис.5) будет наблюдаться наращивание на ступени бесформенной массы материала, из которого далее на этапах **в** и **г** образуется гладкая поверхность. При более высоких температурах отжига дальнейшее разрастание может идти по механизму для разориентации вдоль направления $[11\bar{2}0]$ (рис.4). Экспериментальные исследования процессов формирования и эволюции ТСН на поверхности подложек сапфира (0001), разориентированных вдоль направления $[1\bar{1}00]$, представлены на рис.6. В результате отжига при температуре 1000°C в течение 1 часа на поверхности пластины образовывались ступени высотой $h = 0,22$ нм при расстоянии между ступенями $d = 110$ нм, которые максимально гладко огранялись при 1100°C . Последующий отжиг при фиксированной температуре 1100°C в течение 2 – 6 часов не приводил к изменению параметров (h,d) ступеней. Согласно результатам исследований, для инициирования процесса разрастания ступеней необходимо преодолеть температурный порог 1100°C . При кратковременном нагревании сапфира от 1100 до 1200°C и быстром охлаждении до 700°C на его поверхности (0001) формируются участки, которые можно интерпретировать как «закаленные» области, где происходит рост высоты ступеней при одновременном увеличении расстояния между ними (рис. 6а). Такие области распределены по поверхности и обладают различной формой (рис. 7). Можно наблюдать локальную топографическую неоднородность поверхности сапфира: перестроенные области граничат с областями, где наблюдаются исходные ступени, что говорит о существенном влиянии локальной неоднородности свойств поверхности на

этом этапе эволюции. Также были обнаружены области, где наблюдается возникшая на ступени бесформенная масса материала (рис.7б), присутствие которой предполагалось на этапе б рис. 5.

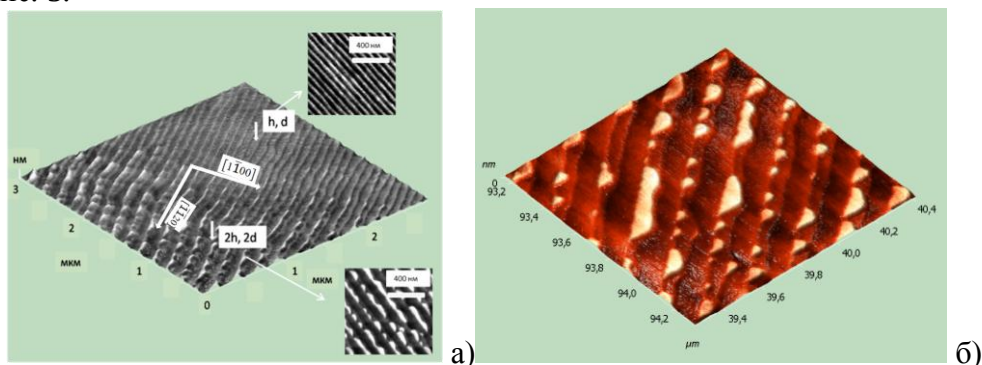


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности (0001) сапфира после увеличения температуры отжига до 1200°C и быстрого охлаждения до 700°C, показывающее область объединения 2-х ступеней при увеличении высоты ступеней и расстояния между ними в 2 раза (а). АСМ-изображение отдельной области поверхности после “заковки” (б). На вставках: сверху - область ступеней с $h=0,22$ нм и периодом 110 нм, снизу - область несформированных окончательно ступеней с $h=0,44$ нм и периодом 220 нм .

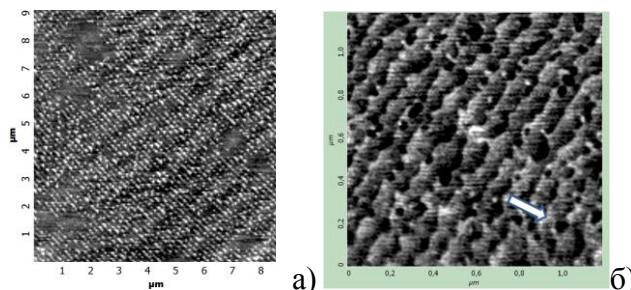


Рис. 7. АСМ-изображения различных участков поверхности (0001) сапфира, показывающее распределение областей различной формы, на которых происходит переход ТСН. Стрелкой указана область формирования бесформенной массы материала.

Ступени, расположенные вдоль направления $[1\bar{1}20]$, объединяются попарно по направлению к плоскости $(1\bar{1}00)$. Их объединение происходит в четыре этапа. Во-первых, образуются выступы треугольной формы, ограниченные (предположительно) плоскостями $A(2\bar{1}\bar{1}0)$ и $A(1\bar{2}10)$, образующими угол 120°. В дальнейшем происходит разрушение упорядоченной структуры с формированием неупорядоченной массы материала (рис.7б). В процессе увеличения времени отжига инициируется процесс кристаллизации и образуются гладкие ступени удвоенной высоты ($h=0,44$ нм) и с большим расстоянием ($d = 220$ нм) между ними (рис.8а). При повышении температуры до 1400°C происходит существенное разрастание ступеней (рис. 8б), согласно модели рис.4. с нарушением периодичности структуры из-за высокой плотности Y-образных точек соединения трех ступеней.

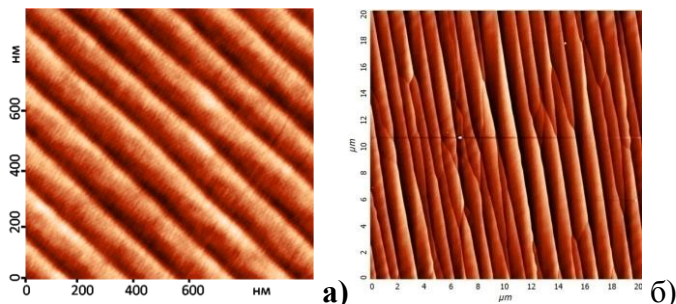


Рис. 8. АСМ-изображения поверхности (0001) сапфира после окончательного установления ТСН после отжига при температурах 1200°C (а) и 1400°C (б).

В подразделе 3.2.2. описан процесс формирования ТСН на $R(1\bar{1}02)$ - срезах сапфира, а также показано, что при разориентации $(1\bar{1}02)$ - среза поворотом вокруг оси $[\bar{1}\bar{1}20]$ эволюции ТСН не происходит вплоть до температур 1400°C . Однако при высоких температурах возможна деградация поверхности сапфира (рис.9), при сохранении высоты ступеней порядка 0.36 нм .

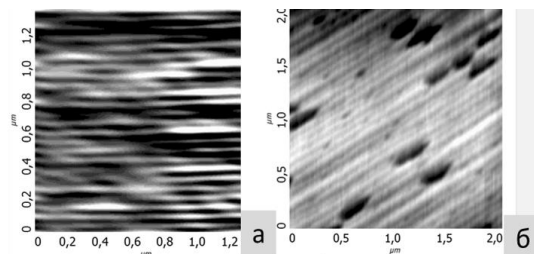


Рис.9. АСМ изображения R -срезов различных образцов сапфира с ТСН после отжига при 1400°C .

При разориентации R -среза в направлении A -плоскости возможно фасетирование ТСН плоскостью C , которая обладает наименьшей поверхностной энергией. Были отобраны образцы R -срезов с разориентацией до $0,5^\circ$ в направлении $[11\bar{2}0]$ с сверхгладкой полировкой (шероховатость $\sim 2\text{Å}$). При температуре 1200°C на топографии поверхности начала отчетливо проявляться (рис.10) фасетированная базисной плоскостью ТСН.

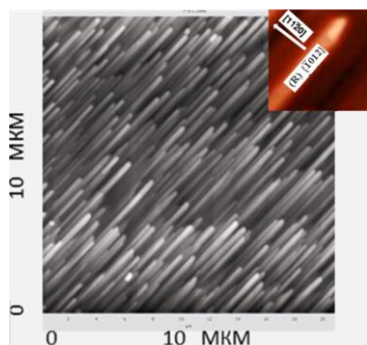


Рис.10. АСМ изображение R -среза сапфира в направлении $[11\bar{2}0]$ после отжига при 1200°C . На врезке: фрагмент отдельной ступени.

Подраздел 3.2.3. посвящен процессу формирования ТСН на A -срезах сапфира. Получить линейную ТСН на A -срезах сапфира с выраженной направленностью можно, задавая разориентацию в направлении базисной плоскости. Однако и в этом случае морфология ТСН будет существенно зависеть от исходной шероховатости пластин. Были изготовлены несколько пластин A -срезов сапфира с одинаковой разориентацией в направлении C -плоскости (порядка $0,2^\circ$) и шероховатостью порядка 2Å и 3Å . Как видно из рис. 11, увеличения высоты ступеней не происходит в процессе отжига до 1400°C . Высота ступеней соответствует параметру $a/2$ в структуре сапфира. Однако морфология ТСН существенно зависит от шероховатости исходной пластины после ХМП. При увеличении шероховатости ТСН приобретает холмистые очертания (рис.11б).

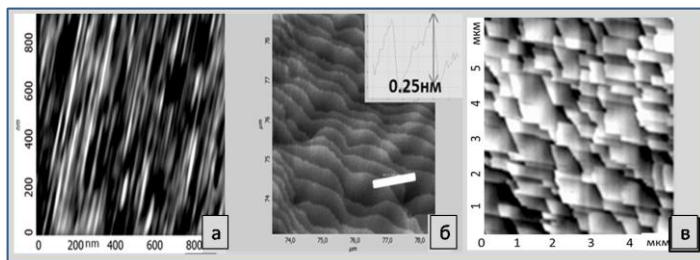


Рис.11. АСМ изображение ТСН на A -срезе сапфира, разориентированного в направлении C -плоскости, после ХМП и отжига при 1400°C (исходная шероховатость пластин порядка 2Å (а) и 3Å (б)). АСМ изображение A -среза сапфира со случайной разориентацией после отжига при 1200°C (в).

Значительные изменения морфологии ТСН для *A*-срезов пластин сапфира происходят при случайной разориентации с преимущественным наклоном в направлении *M*-плоскости. Поверхность уже при 1200°C становится фасетированной (рис.11в). ТСН представляет собой прерывистую структуру ступеней, ограненных *A*- и *M*- плоскостями, а также пересеченную гранями *C* и *R*-ориентаций.

Разделы 3.3-3.5. посвящены активационному воздействию ТСН поверхности сапфира на процессы поверхностной диффузии и гетерогенного зародышеобразования. В **разделе 3.3.** описывается методика подавления доменов при росте ZnO на (0001) Al₂O₃ (несоответствие параметров решеток ZnO и сапфира ~18%). Эксперименты по росту пленок ZnO на плоскости (0001) Al₂O₃ проводили при температуре подложки 650°C и при малом потоке ZnO. В экспериментах осаждение ZnO осуществлялось как на подложку с ТСН, так и на подложку «epi-ready»-качества после ХМП обработки. Электронограммы показали, что в начальной стадии островки ZnO размерами порядка 50 нм на обеих подложках разориентированы. Однако на подложках с ТСН наблюдалось расположение островков ZnO преимущественно вдоль ступеней (рис.12а).

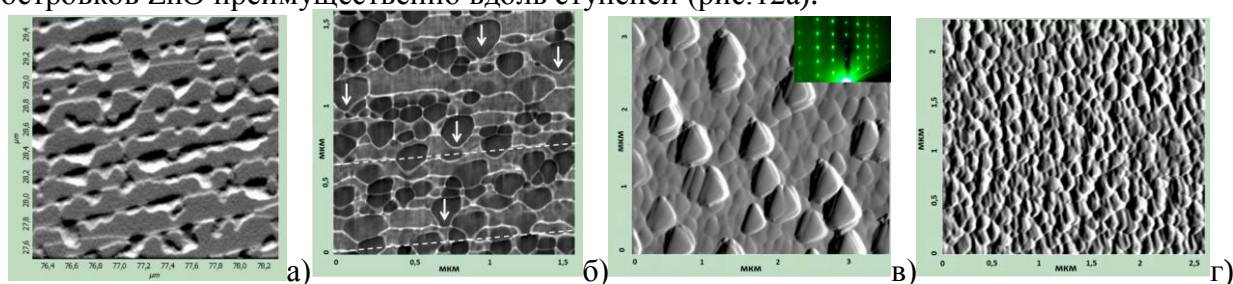


Рис.12. Начальная стадия роста (а), этапы формирования островковой (б) и сплошной (в) пленок ZnO на подложках сапфира с ТСН (на врезке ее электронограмма). АСМ-изображение сплошной пленки оксида цинка на подложках сапфира без регулярного нанорельефа (г). Стрелками (б) обозначено направление роста крупных островков, штриховой линией- направление ступеней.

С увеличением толщины слой ZnO на подложках после ХМП остается неориентированным (рис.12г). Для ZnO на подложках с ТСН с увеличением толщины наблюдаются кардинальные ориентационные изменения. Островки ZnO, разрастаясь до размеров порядка 80 нм, располагаются относительно подложки базисной плоскостью: ZnO(0001)||Al₂O₃(0001) и азимутально в 2-х ориентациях: ZnO<10 $\bar{1}$ 0>||Al₂O₃<11 $\bar{2}$ 0>; ZnO<11 $\bar{2}$ 0>||Al₂O₃<11 $\bar{2}$ 0>, так что образуются домены с разворотом на 30°. В дальнейшем островки ZnO в процессе увеличения их размеров стягиваются к ступеням (рис. 12б) и остается только одна ориентация:



так что доменная структура полностью исчезает. Дальнейший рост ZnO на структурированной поверхности Al₂O₃ приводит к образованию сплошной эпитаксиальной пленки (рис. 12в).

В **разделе 3.4.** исследуются процессы твердофазной эпитаксии пленок AlN на *C*-пластинах сапфира с ТСН двумя методами. Получению методом термохимической нитридации посвящен **подраздел 3.4.1.** *C*-подложки сапфира с ТСН подвергались термохимической нитридизацией при 1400°C в газовой смеси N₂, CO, H₂. Скорость роста пленки AlN лимитируется скоростями диффузии азота к границе раздела фаз AlN и Al₂O₃, а также кислорода к границе AlN/газовая среда. По данным электронной микроскопии поперечного среза образца AlN/Al₂O₃ (рис. 13а) на поверхности сапфировой подложки с ТСН после термохимической нитридизации образуется сплошная пленка нитрида алюминия толщиной 100 нм с резкой границей между слоем и подложкой AlN/Al₂O₃.

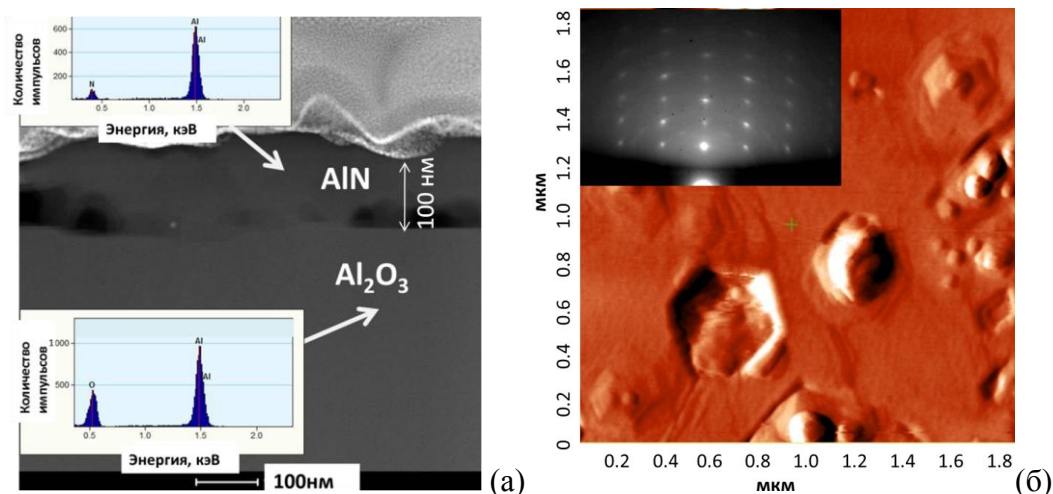


Рис. 13. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза, результаты рентгеновского микроанализа гетеросистемы (на вставках) (а), АСМ-изображение поверхности и электронограмма (врезка) (б) сапфировой подложки после термохимической нитридации.

Результаты рентгеновского микроанализа подтверждают полную нитридизацию поверхностного слоя подложки сапфира на глубину ~ 100 нм. По данным электронной дифракции на отражение на поверхности сапфировых подложек после термохимической нитридизации присутствует монокристаллическая фаза AlN с гексагональной структурой типа вюрцита (рис. 13б, врезка). Индексирование электронограммы показывает, что слой AlN ориентирован плоскостью (0001) параллельно поверхности подложки. На поверхности нитридной пленки видны (рис. 13 б) характерные гексагональные ямки травления с линейными размерами ребер до 200 нм и глубиной до 10 нм. Шероховатость поверхности подложек по данным АСМ порядка 5 нм. О ключевой роли наноструктур в процессе гетерогенного зародышеобразования можно судить по данным электронной микроскопии среза (рис.14): на торцах ступеней преимущественно сосредоточены зародыши гетерогенной фазы. Можно наблюдать совпадение границ монокристаллических блоков AlN со ступенями на поверхности сапфира, а сами блоки ассоциированы с отдельными атомно-гладкими террасами на поверхности сапфира.

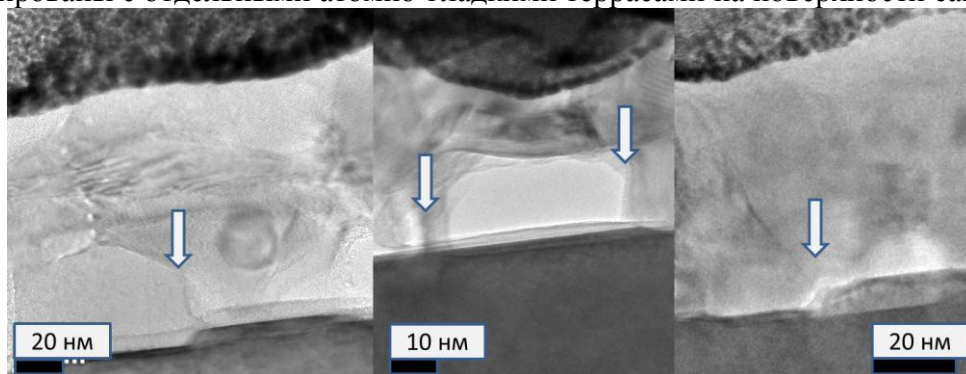


Рис.14. Электронно-микроскопические изображения различных участков границы раздела пленки AlN/Al₂O₃. Стрелками указаны границы блоков.

Важно отметить, что наблюдаемая террасно-ступенчатая структура на поверхности сапфировой подложки (рис.14) образовалась в процессе ее термохимической нитридизации как результат травления в восстановительной газовой среде при высокой температуре 1450°C. При этом отсутствует отслаивание пленок толщиной свыше 100 нм. По всей видимости, температура 1450°C близка к температуре образования оксинитридов алюминия (порядка 1600°C) и способствует образованию прочных связей на границе раздела. В результате измерений методом индентирования пленок AlN на сапфире была получена величина их микротвердости ~ 16 -17 ГПа. **Подраздел 3.4.2.** посвящён получению эпитаксиальных пленок AlN методом нитридизации пленок алюминия на сапфире. На подложки сапфира с ТСН предварительно осаждались в вакууме слои Al

толщиной порядка 50 нм, после чего они подвергались высокотемпературной нитридации в потоке особочистого N_2 . Когда нитридизацию Al/Al_2O_3 проводили при нагревании со скоростью $\sim 100^\circ C/час$ и выдержкой в температурном диапазоне $700 \div 800^\circ C$, на картинах ДБЭ от поверхности образцов наблюдали широкие бесструктурные линии; при дальнейшем повышении температуры нитридизации до $1200^\circ C$ (со скоростью нагрева $\sim 100^\circ C/час$) и выдержке в течение 1 часа картина изменялась и возникали точечные рефлексы (рис.15, вставка). При этом на рентгеновской дифрактограмме, наряду с интенсивной линией от сапфировой подложки, появлялись дополнительные линии, которые можно интерпретировать как отражения от пленки AlN (рис. 15). Данные электронной и рентгеновской дифракции свидетельствуют, что получены пленки AlN на сапфире при следующих эпитаксиальных соотношениях:

$$(0001)\langle 10\bar{1}0 \rangle AlN \parallel (0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle Al_2O_3.$$

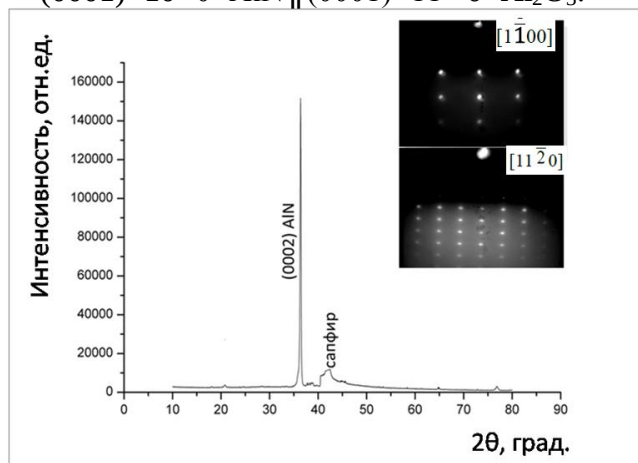


Рис. 15. Данные рентгеновской дифракции “на отражение” для образца AlN/Al_2O_3 . На вставке: электронограммы пленки в различных азимутах. Ширина КДО на полувысоте $0,31^\circ$.

В данном случае процесс преобразования металла в монокристаллическую пленку AlN проходит в несколько этапов. Сначала происходит плавление алюминия при $660^\circ C$, затем при $700 \div 800^\circ C$ металл вступает во взаимодействие с азотом в соответствии с реакцией $2Al + N_2 = 2AlN$.

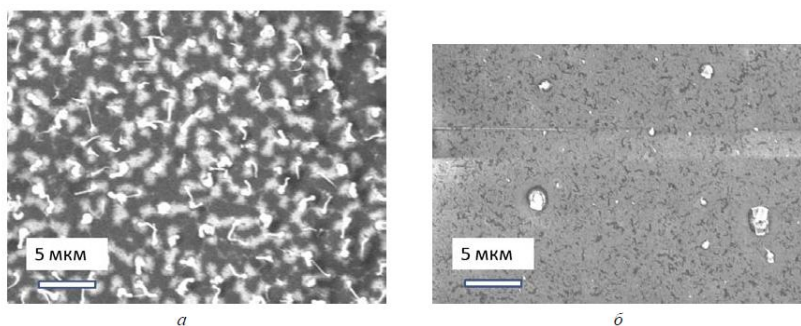


Рис. 16. РЭМ – изображения поверхности пленок AlN/Al_2O_3 , полученных в разных режимах: нагрев до температуры $1200^\circ C$ и выдержка в течение 1 часа со скоростью нагрева $\sim 300^\circ C/час$ (а) и $\sim 100^\circ C/час$ (б).

При дальнейшем повышении температуры формируется ориентированная монокристаллическая пленка AlN на подложке путем твердофазной эпитаксии. Быстрый нагрев образцов ($\sim 300^\circ C/час$) приводит к значительному увеличению шероховатости поверхности пленки AlN/Al_2O_3 (рис. 16 а). При использовании ступенчатого нагревания Al/Al_2O_3 с выдержкой в температурном диапазоне нитридизации $700 \div 800^\circ C$ (скорость нагрева $\sim 100^\circ C/час$) шероховатость поверхности пленки AlN не превосходила 1 нм (рис. 16б), по данным атомно-силовой микроскопии.

Раздел 3.5. посвящен процессу осаждения пленок $CdTe$ на С-подложки сапфира с ТСН с использованием наклонного падения пучка при испарении вещества из тигля. При

эпитаксии теллурида кадмия, ввиду высокой упругости паров кадмия, существует проблема обеспечения необходимого для нуклеации пересыщения на поверхности подложки при достаточной миграционной активности. Предложенная методика роста пленок теллурида кадмия на структурированной поверхности (0001) сапфира, помещенной под некоторым углом (рис.17а) к направлению потока пара, может обеспечить появление продольной составляющей диффузионного потока молекул и атомов CdTe по направлению к ступеням с внутренней стороны.

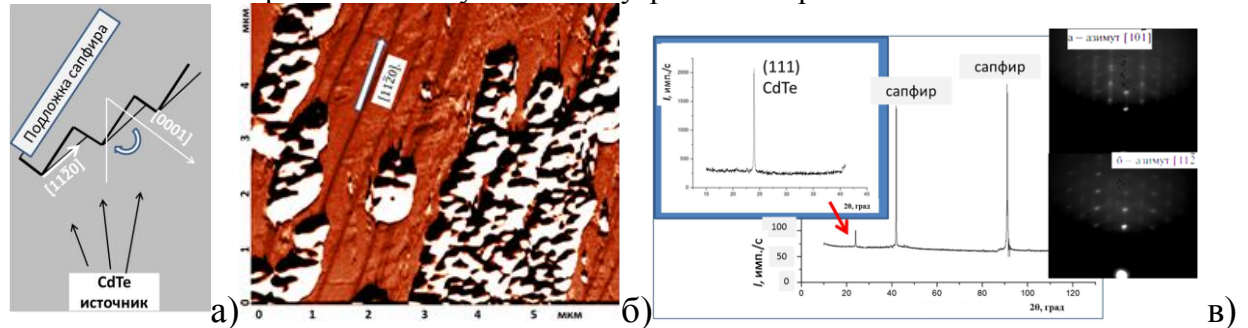


Рис.17. Схема расположения подложки по отношению к тиглю испарителя (а). АСМ-изображение первичного осадка CdTe (б). Рентгенограмма и картины ДБЭ сплошной пленки CdTe (в) при падении потока газа под углом 44° и температуре подложки 300°C.

В результате проведения исследований показано, что в случае наклонного напыления под углом 44° к поверхности подложки, когда высота ступеней составляла не менее 1 нм, формируется эпитаксиальная пленка (рис. 17). Последующее напыление приводит к образованию сплошной пленки ориентации (111) $[1\bar{1}0]\text{CdTe} \parallel (0001)[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3$. Ориентационное соотношение было подтверждено методами рентгеновской и электронной дифракции (рис. 17в). **Раздел 3.6.** посвящен твердофазной эпитаксии пленок $(01\bar{1}2)\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на R-срезах сапфира с ТСН. Пленки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) получали окислением на воздухе при 700°C предварительно нанесенных пленок железа толщиной порядка 50-100 нм методом термического испарения. В **разделе 3.7.** рассматриваются процессы твердофазной эпитаксии неполярных пленок $(11\bar{2}0)\text{AlN}$ на сапфировых подложках R-ориентации $(10\bar{1}2)$ с ТСН на поверхности. Пленки AlN на $(10\bar{1}2)$ плоскости сапфира получали термохимической нитридизацией в газовой смеси N_2 , CO, H_2 при температуре 1450°C. Данные зондовой и электронной микроскопии, а также дифракции быстрых электронов (рис.18а) и рентгеновской дифракции указывают на то, что на $(10\bar{1}2)$ плоскости сапфира после термохимической нитридизации формировалась сплошная монокристаллическая пленка AlN с гексагональной структурой типа вюрцита.

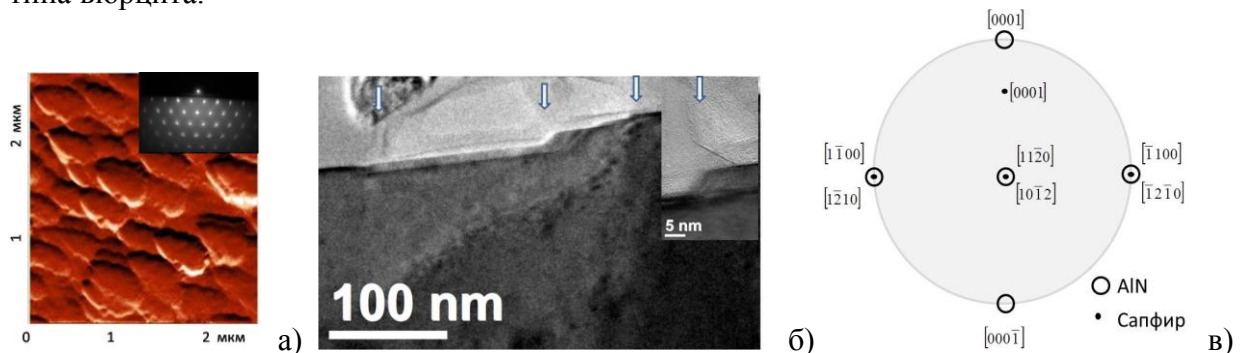


Рис.18. Двумерное АСМ-изображение пленки $(11\bar{2}0)\text{AlN} \parallel (10\bar{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3$ (а). На врезке: картина дифракции быстрых электронов этой пленки. Электронно-микроскопическое изображение границы раздела пленки $(11\bar{2}0)\text{AlN} \parallel (10\bar{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) и ее гномостереографическая проекция (в). Стрелками указаны границы блоков. На врезке (б): граница раздела пленки $(11\bar{2}0)\text{AlN} \parallel (10\bar{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3$ в увеличенном масштабе.

Согласно результатам исследований (рис.18) пленка AlN ориентируется неполярной $(11\bar{2}0)$ гранью параллельно плоскости $(10\bar{1}2)$ сапфировой подложки. Дополнительные рефлексы, возникающие при наличии доменов и двойников, здесь отсутствуют. Электронная микроскопия выявляет четкую границу раздела между пленкой AlN толщиной порядка 300 нм и подложкой (рис.18б), при этом пленка мозаичная: наблюдаются отдельные монокристаллические блоки AlN с латеральными размерами 100-200 нм. О мозаичности пленки свидетельствует также некоторое уширение дифракционных рефлексов на электронограмме (рис.18а). Как и в случае нитридации сапфира С-ориентации с ТСН в (подраздел 3.4.1.), обращает на себя внимание совпадение границ блоков со ступенями на поверхности сапфира (на рис. 18б ступени отмечены стрелками), а монокристаллические блоки AlN в пленке ассоциированы с отдельными атомно-гладкими террасами. Рост ориентированной пленки AlN на сапфире происходил путем твердофазной эпитаксии из слоя AlN (аморфного или поликристаллического), образовавшегося из Al_2O_3 в процессе термохимической нитридации. Эпитаксиальное соотношение $\langle 1\bar{1}00 \rangle (11\bar{2}0) AlN \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle (10\bar{1}2) Al_2O_3$, (рис. 18в) вероятно, обусловлено сходством в расположении узлов обеих решеток на соответствующих плоскостях: это прямоугольник (почти квадрат) со сторонами 0,5 нм на плоскостях $(11\bar{2}0)$ AlN и $(10\bar{1}2)$ Al_2O_3 , соответственно.

Раздел 3.8. посвящен эпитаксии пленок золота на подложках сапфира с ТСН. Рассмотрены процессы осаждения золота на подложки сапфира с ТСН при комнатной температуре и в режиме нагрева подложек. Использовались С-ориентированные подложки сапфира с ТСН. При температуре подложки 300°C и скорости роста порядка 0.2 Å/с для слоя толщиной до 2 нм сохраняется корреляция между рельефом поверхности слоя и подложки (рис. 19а) и его можно считать квазипериодическим. При температуре подложки 300°C и уменьшении скорости осаждения до 0.09 Å/с образуются геометрически упорядоченные вдоль ребер ступеней нанокристаллы без какой-либо предпочтительной кристаллографической ориентации относительно поверхности сапфира (рис. 19б-г). Нанокристаллы располагаются на ребрах ступеней, что показывает трехмерное изображение (рис. 19б, г). Здесь имеет место декорирование ступеней.

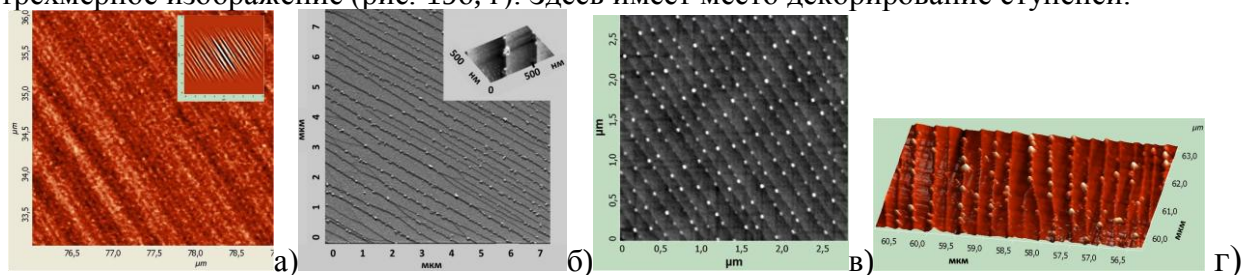


Рис. 19. АСМ-изображения квазипериодического слоя золота (полуконтактный режим сканирования) 2 нм (а), островковых структур золота ($T_p = 300^\circ\text{C}$) на структурированной поверхности сапфира различной степени регулярности (б,в,г). На вставках - автокорреляционная функция (опция в программном обеспечении АСМ) рельефа поверхности пленки (а) и трехмерное изображение островков (б).

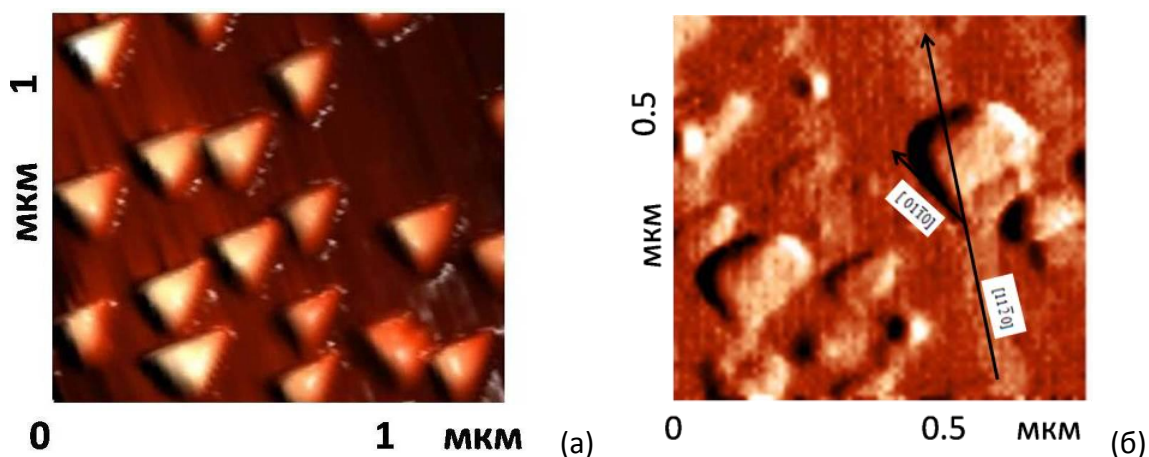
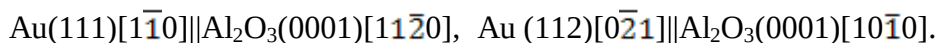
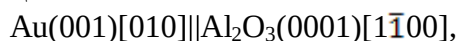


Рис. 20. АСМ-изображение монодисперсной (а) и полидисперсной (б) структуры золота, полученных при $T_n = 450^\circ\text{C}$ и $T_n = 500^\circ\text{C}$, соответственно.

Возникновение ориентации происходит при скорости осаждения $0.09 \text{ \AA} / \text{с}$ и температуре подложки $450\text{-}500^\circ\text{C}$ (рис. 20), при достижении нанокристаллами определенного размера при фиксированных внешних параметрах. Наблюдаются монодисперсный (рис.20а) и полидисперсный (рис.20б) ансамбли нанокристаллов. Кристаллическая структура подложки определяет и стадию возникновения ориентации наносимого слоя (золота). Электронографический анализ показал наличие трех преимущественных ориентаций:



Отмеченные ориентации оказались довольно устойчивыми даже при отжиге при температуре выше 500°C , что можно объяснить хорошим размерным соответствием по указанным направлениям. Эпитаксия Au на сапфировых подложках относится к случаю слабой адгезии кристалла на подложке, а эпитаксиальный рост происходит путем образования трехмерных кластеров. При этом структура поверхности подложки, в данном случае наличие атомно-гладких террас и ступеней, обуславливает формирование упорядоченного ансамбля нанокристаллов Au на ребрах ступеней. Множественность эпитаксиальных соотношений также типична для случая слабой адгезии, и существенным для ориентации нанокристаллов Au на сапфировой подложке являются не метрические соотношения решеток Au и корунда, а параллельность плоскостей и направлений с наибольшей плотностью атомов в обеих решетках.

В разделе 3.9. обсуждается, экспериментально установленная в результате исследований процессов эпитаксии ZnO, CdTe, Au на поверхности подложек сапфира с ТСН, активность ступеней при росте осадков. Предполагается, что нанокластеры осаждаемых веществ совершают броуновское движение по поверхности подложки. В процессе такого хаотического движения они сталкиваются, образуя более крупные островки. Помимо этого в процессе движения они сталкиваются со ступенями – или входят в внутренний угол ступени, или их останавливает на ребре ступени сверху барьер Швобеля–Эрлиха [11]. Вероятность фиксирования наноостровка во входящем угле ступени достаточно высока, но остается вопрос о его попадании в это положение при броуновском движении. В случае наклонного падения пучка (рис.17а) на подложку имеется продольная составляющая диффузионного потока молекул и атомов по направлению к ступеням. При прямом падении пучка диффузионный поток по поверхности изотропен. Рассчитанная величина барьера Швобеля–Эрлиха составляет менее 0.1 эВ [11], что может не являться критичным при броуновском движении. Предлагается модель электрически активной ступени поверхности, как частного случая электрических границ, существующих на поверхностях диэлектрических кристаллов. Приведена оценка взаимодействия незаряженного куполообразного наноостровка с

равномерно заряженной ступенью, которая показывает, что на островок вблизи электрической границы будет действовать притягивающая сила. Однако, параметры этой оценки нельзя рассматривать в качестве точных единиц, поэтому заряженные ступени необходимо учитывать наряду с барьером Эрлиха–Швобеля, вхождением в угол, а также силой Казимира, которая может быть определяющей для наноразмеров. **Раздел 3.8.** посвящен оптическим исследованиям покрытий золота на сапфире различной морфологии. Для квазипериодического слоя золота толщиной 2 нм (рис.19а) экспериментально полученная зависимость коэффициента отражения (энергетического коэффициента) падающего излучения p - (рис. 21а) R_{Ep} и s -поляризации (рис. 21б) R_{Es} под углами 60° и 70° на пленку золота толщиной 2 нм от длины волны показывает наличие экстремума на длине волны 0,61 мкм.

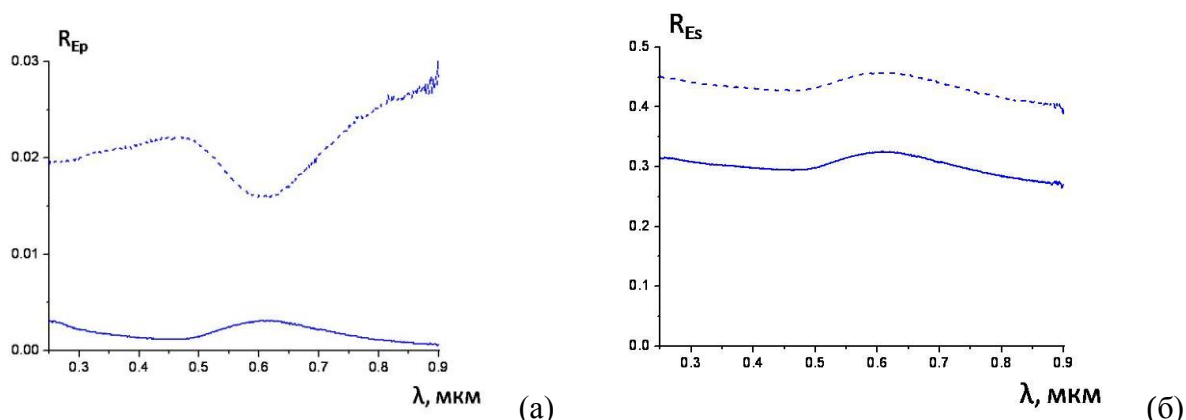


Рис.21. Экспериментальная зависимость R_E от длины волны падающего излучения для квазипериодического слоя золота на сапфире толщиной 2 нм: а) p -поляризация падающего света, б) s -поляризация падающего света. Угол падения света 60° - сплошная линия, 70° - пунктир.

Расчет оптических спектров отражения и пропускания проводился для двух моделей: сплошная пленка золота на сапфире толщиной 2 нм и квазипериодическая наноструктура золота на сапфире (рис.19а, вставка) с периодом $\Lambda = 0.5$ мкм и расстоянием между полосками золота $l = 0.25$ мкм (усредненный период автокорреляционной функции по рис. 19 а, вставка). Численное моделирование спектров для случая падения p - и s -поляризации первичной волны на сплошную пленку показывает отсутствие спектральных особенностей. Наблюдать особенности представляется возможным при рассмотрении слоя квазипериодическим. На рис. 22 приведен оптический спектр отражения поверхностной решетки золота толщиной $d = 2$ нм, расположенной на подложке сапфира.

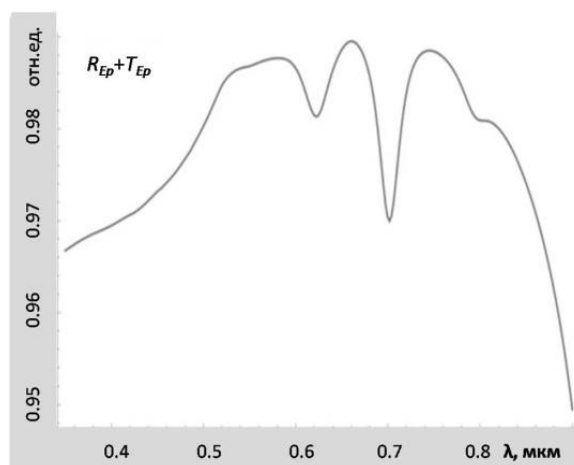


Рис. 22. Рассчитанный энергетический спектр ($R_{Ep} + T_{Ep}$) пленки золота толщиной 2 нм при $\Lambda = 0.5$ мкм, $l = 0.25$ мкм. Угол падения $\theta = 70^\circ$.

Период нанорешетки $\Lambda=0.5$ мкм, расстояние между полосками золота $l = 0.25$ мкм. Первичная волна p -поляризована, угол падения $\theta = 70^\circ$, схема дифракции компланарная. Видно, что в спектре отражения решетки с параметрами $\Lambda=0.5$ мкм, $l = 0.25$ мкм, $d=2$ нм существуют два достаточно узких локальных минимума на длинах волн $\lambda = 0.63$ и 0.71 мкм. Этим спектральным особенностям можно поставить в соответствие широкую полосу с минимумом в спектре отражения (рис. 21а) на длине волны $\lambda = 0.61$ мкм, по всей видимости, обусловленной плазмонным поглощением. Отсутствие на рис. 21(а) полосы 0.7 мкм, имеющейся в спектре отражения идеальной структуры, связано с несовершенством поверхностной решетки реального образца, что в свою очередь, привело к уширению и "размытости" полосы 0.61 мкм.

В спектрах поглощения монодисперсного ансамбля нанокристаллов золота (рис.20а) на сапфировой подложке наблюдаются 2 полосы с максимумами в областях 236 и 526 нм (рис.23). Полоса в области 526 нм обычно наблюдается в коллоидных растворах золота и связана с поверхностным плазмонным резонансом [12]. Для объяснения полосы в области 236 нм были использованы результаты [13] и показано, что при увеличении размера островка золота длина волны плазмонного резонанса стремится к 238 нм (рис. 23 б). Таким образом, спектральную особенность в области 236 нм можно связать с возбуждением плазмонного резонанса – плазмона, локализованного на нанокристалле золота.

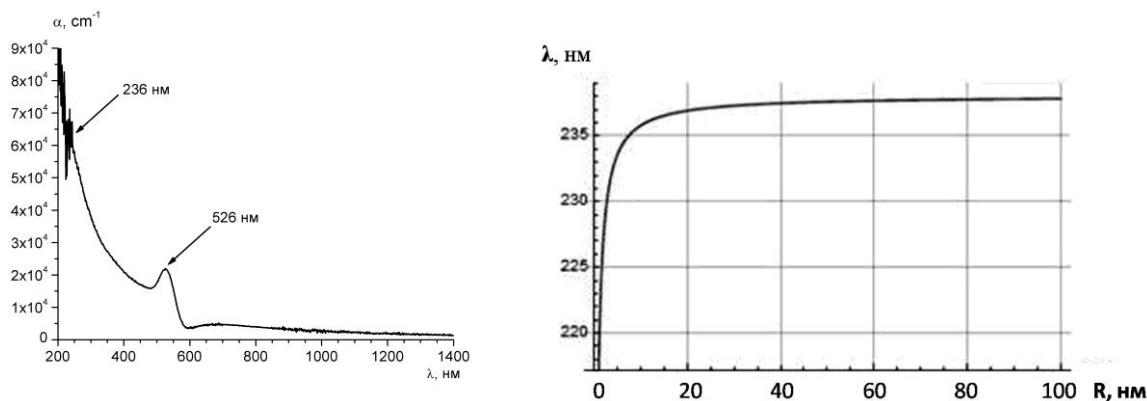


Рис. 23. Спектр поглощения монодисперсного ансамбля островков золота на сапфире (а) и зависимость длины волны плазмонного резонанса от радиуса островка золота(б).

Глава 4. посвящена применению буферных слоев AlN и Au в эпитаксии пленок ZnO на сапфире, исследованию их электрофизических параметров. В **разделе 4.1.** приводятся результаты исследований процессов роста гетероструктур ZnO/AlN на подложках сапфира. ZnO и AlN являются изоструктурными соединениями, относятся к одному структурному типу вюрцита с близкими параметрами элементарной ячейки, что должно обеспечить лучшее согласование кристаллических решеток на границе раздела. Поскольку методика термохимической нитридации подложек сапфира позволяет получать сравнительно однородные пленки AlN толщиной до 1 мкм, использовались композитные подложки AlN/сапфир, полученные этим методом. Интерес к гетероструктурам ZnO/AlN с заданными толщинами слоев обусловлен перспективой использования в акустооптике и электронике. Пленки наносили методом магнетронного напыления со скоростью $\sim 1-2$ нм/с при температуре подложки 650°C . Поверхность пленок ZnO на композитной подложке AlN/сапфир (рис.24а) имела зернистую микроструктуру с размерами зерен порядка $50-70$ нм. На поверхности присутствовали кратеры с линейными размерами до 1 мкм и глубиной до 50 нм, предположительно сформировавшиеся на дефектах поверхности композитной подложки. Анализ электронограммы показывает (рис. 24а, вставка), что пленки ZnO кристаллизуются в структурной фазе вюрцита и ориентированы плоскостью (0001) параллельно плоскости (0001) Al_2O_3 . Дополнительных рефлексов, возникающих при наличии доменов и двойников, здесь не наблюдается. На рис. 24б представлены для

сравнения экспериментальные кривые дифракционного отражения (КДО) эпитаксиальных пленок ZnO для двух полученных структур ZnO/Al₂O₃ (на стохастической поверхности сапфира) и ZnO/AlN/Al₂O₃, полученные на автоматизированном дифрактометре SmartLab Rigaku (9 кВт).

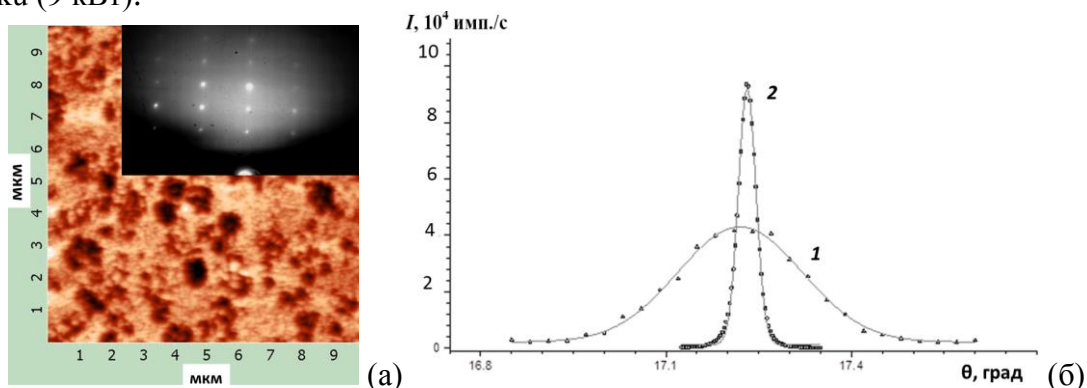


Рис. 24. АСМ-изображение пленки оксида цинка на (0001) сапфире с нитризированной поверхностью и соответствующая ей электронограмма (на вставке) (а). Экспериментальные кривые дифракционного отражения (КДО) пленки ZnO: 1 – образец без буферного слоя AlN, 2 – образец с буферным слоем AlN. Точки – эксперимент; сплошная линия – аппроксимация функцией Гаусса с разной шириной на полувысоте (FWHM): 1 – 0.237°; 2 – 0.034°. Указана интенсивность, нормированная на интенсивность падающего пучка. Интенсивность кривой 1 показана умноженной на 350 (б).

Из сравнения КДО видно, что в случае структуры ZnO/AlN/Al₂O₃ интенсивность отражения (002) от плоскости ZnO значительно выше (в 800 раз), а полуширина кривой значительно меньше (в 7 раз), чем в случае ZnO/Al₂O₃. Как и картины дифракции быстрых электронов, данные рентгеновской дифрактометрии свидетельствуют о том, что термохимическая нитридизация поверхности (0001) сапфировых подложек с образованием AlN изоструктурного оксиду цинка приводит к существенному повышению структурного совершенства эпитаксиальных пленок ZnO (ширина на полувысоте КДО – 0.034°).

Раздел 4.2. (продолжение в разделе 4.4.) посвящен исследованию возможности управления морфологией пленок ZnO на подложках сапфира с использованием буферных слоев золота. Пленки ZnO наносились методом магнетронного напыления на (0001) подложки Al₂O₃ со сверхтонким (менее 0.7 нм) буферным слоем Au со скоростью 3-5 н/с. Электронограмма и данные, полученные электронно-микроскопическими методами (рис. 25), подтверждают, что пленка ZnO является эпитаксиальной и имеет гексагональную структуру типа вюрцита (рис. 25б).

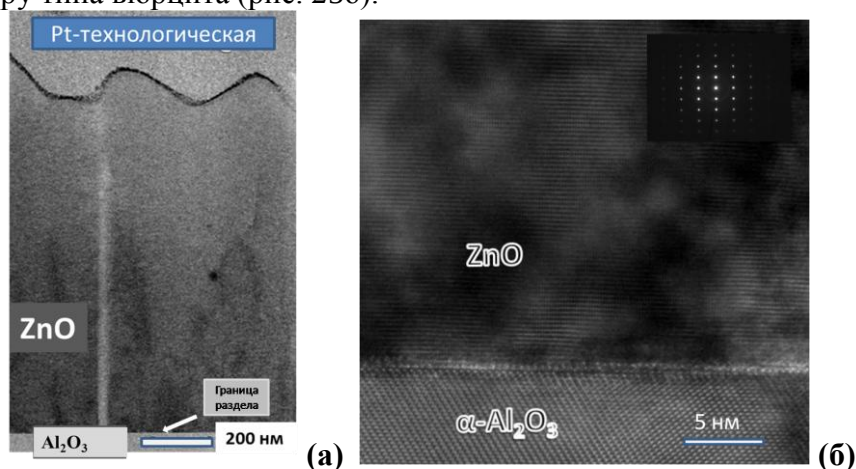


Рис.25. Электронно-микроскопическое (а) и светлопольное высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображения (б) поперечного среза пленки ZnO. На вставке : типичная картина дифракции электронов с участка среза пленки ZnO.

При модификации поверхности подложек сапфира путем нанесения сверхтонких слоев Au отсутствуют кластеры Au на границе раздела пленка–подложка и значительно улучшается структурное совершенство эпитаксиальных пленок ZnO. Можно сделать вывод, что подслои золота на подложке сапфира (0001) способствует ориентированному росту ZnO на Al_2O_3 . Влияние золота на эпитаксию ZnO можно объяснить химическим взаимодействием между металлическим цинком, который, по всей видимости, присутствует в облаке магнетронной плазмы в ростовой камере, и золотом на начальных стадиях осаждения ZnO при заданной температуре кристаллизации. При этом образуется переходный слой между подложкой Al_2O_3 и ZnO толщиной менее 0.5 нм, который не удается визуализировать методами ВР ПЭМ. Как следует из [13], такой переходный слой может представлять собой соединение $Au_{1.2}Zn_{8.8}$, которое также кристаллизуется в гексагональной фазе вюрцита.

В разделе 4.3. приведены результаты сравнения электрофизических параметров пленок ZnO. Исследованы три типа пленок: тип I – на подложках сапфира с ТСН (рис.12в), тип II-на композитных подложках AlN/сапфир (рис.24а), тип III- на подложке сапфира с буферным слоем золота (рис.25а). Для корректной оценки параметров пленки отбирались одинаковой толщины порядка 100 нм, с высокой однородностью, контролируемой методом АСМ.

Таблица 1. Электрофизические параметры пленок ZnO.

Образец	Подвижность, $cm^2/V\cdot s$	Удельное сопротивление, Ом-см	Концентрация носителей, cm^{-3} заряда
I	165	12	$3.16 \cdot 10^{16}$
II	195	$22 \cdot 10^3$	$1.43 \cdot 10^{13}$
III	24	$76 \cdot 10^1$	$3.41 \cdot 10^{15}$

Сравнительный анализ электрофизических параметров пленок ZnO показывает (табл.1), что наибольшую подвижность и удельное сопротивление имеют пленки ZnO (тип II), обладающие наибольшим кристаллическим совершенством (полуширина КДО $\approx 0.034^\circ$), с наименьшей дефектностью границы раздела и отсутствием примесей.

В разделе 4.4., на основе результатов, полученных в разделе 4.2. отработана методика роста одноосных нанокристаллов (0001) ZnO (рис.26) на подложках сапфира по механизму пар-кристалл с использованием каталитических свойств островков золота. Соответствие разброса диаметра островков Au и наращенных на них одноосных нанокристаллов свидетельствуют о том, что размеры первоначальных островков Au, задают диаметр растущих на них структур ZnO. Отличительной особенностью методики является отсутствие загрязнения структур ZnO атомами золота(рис.26б), характерного для механизма пар-жидкость-кристалл.

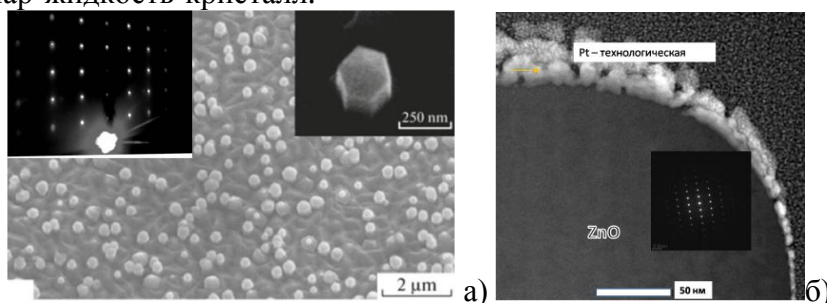


Рис.26. РЭМ изображение ансамбля одноосных нанокристаллов ZnO на сапфире при температуре подложки 650°C (а). ПРЭМ-изображение среза отдельного нанокристалла ZnO (б). На врезках: картины ДБЭ и РЭМ-изображение отдельного нанокристалла.

Глава 5 посвящена изучению влияния предростового модифицирования электрофизических свойств поверхности сапфира на эпитаксиальный рост CdTe. В завершении главы, приводятся результаты исследований олеофобности (отталкивание жиров) поверхности сапфира после полировки и отжига. В разделе 5.1. приводятся результаты исследований эпитаксиального роста пленок CdTe на подложках сапфира,

модифицированных двумя способами: путем предварительного облучения электронным пучком и внедрения примесных атомов титана в приповерхностные слои сапфира. Коллимированный пучок электронов ориентировался в заданном направлении вдоль поверхности подложки. Область покрытия пучка можно наблюдать на оптическом изображении поверхности пленки (рис.27, а-светлая область). Приведены результаты исследований области сплошной пленки, выращенной на необлученной (рис.27 б) и облученной электронами поверхности (рис.27в), методами зондовой микроскопии и электронной дифракции.

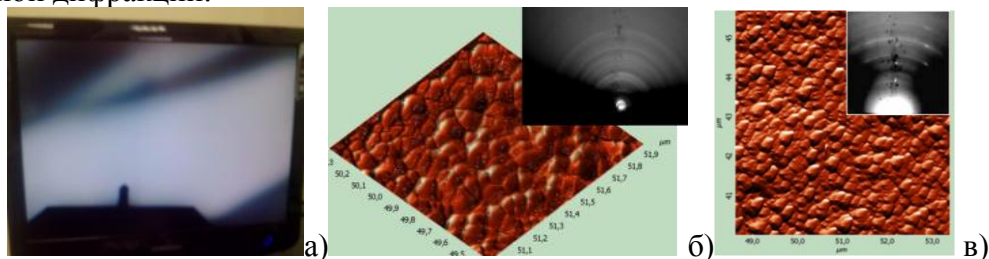


Рис. 27. Оптическое изображение поверхности пленки CdTe (а). АСМ-изображения поверхности пленки CdTe на необлученном электронами участке (б) и облученным (с). На врезках: соответствующие им картины электронной дифракции.

В результате детальных исследований влияния электрических зарядов на рост CdTe на поверхности диэлектрического кристалла сапфира было установлено, что зародышеобразование протекает независимо от заряда поверхности и наличия зарядов в осаждаемом паре, а заряд поверхности подложки проявляется в процессе роста при достижении растущими островками определенных размеров. Отрицательный заряд поверхности, приобретаемый ею в результате облучения электронным пучком, способствует высокой подвижности растущих островков CdTe и образованию, в итоге, сплошной эпитаксиальной пленки (рис.27 в). На стадии образования первичных зародышей CdTe на отрицательно заряженных дефектах поверхности сапфира могут закрепляться, создавая центры зародышеобразования, адсорбированные и диффундирующие вдоль поверхности атомы кадмия, сорбция которых на поверхность горячей подложки затруднена. В работе представлена модель образования сплошной пленки на поверхности, обладающей отрицательным связанным или свободным зарядом.

Несмотря на достигнутые результаты, необходимо отметить, что технологический процесс не всегда позволяет предварительно обрабатывать поверхность подложки пучком электронов. В **разделе 5.2.** предлагается использование твердофазных химических реакций в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti-O}_2$ при температуре выше 1300°C для модифицирования электрофизических свойств поверхности сапфира. Модифицирование достигается посредством допирования приповерхностных слоев ионами Ti^{4+} . На поверхность сапфира наносили методом магнетронного напыления слои титана толщиной 5 нм (тип I) и 20 нм (тип II).

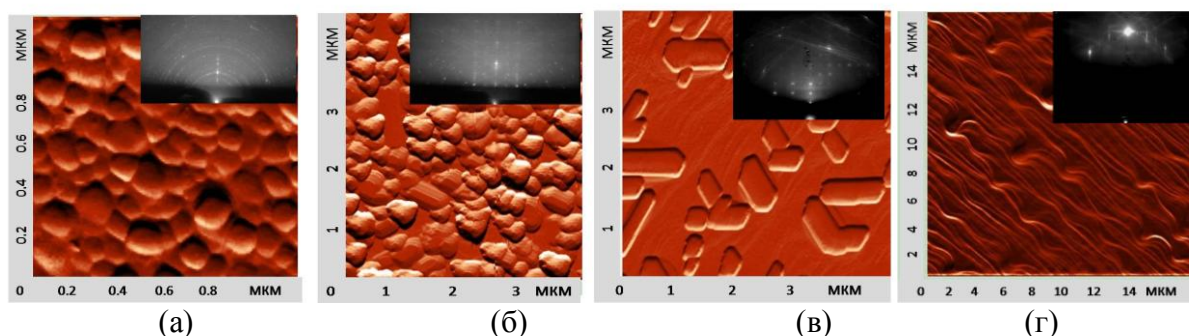


Рис. 28. АСМ-изображения слоя титана толщиной 20 нм (тип II) на сапфире после отжига в атмосферных условиях при температуре 1100°C (а), 1300°C (б), 1400°C (в) и слоя титана толщиной 5 нм (тип I) после отжига при 1400°C (г). На врезках: соответствующие им картины дифракции быстрых электронов.

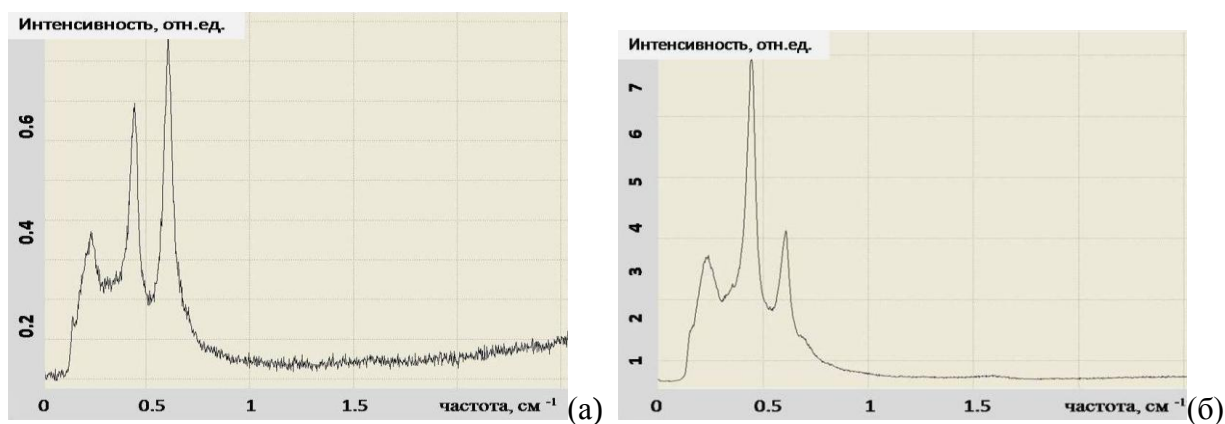


Рис.29. Спектры КР слоя титана толщиной 20 нм (тип II) на сапфире после отжига в атмосферных условиях при температуре 1000°C (а), 1400°C (б).

Очевидно, что процесс окисления слоя титана проходит в несколько этапов. При комнатной температуре в атмосферных условиях поверхность титана покрывается защитным пассивирующим слоем оксида TiO_2 . Формирование оксида Ti_2O_3 маловероятно, поскольку он образуется только в восстановительной среде. При увеличении температуры начинается окисление более глубоких слоев титана. Можно ожидать встречной диффузии титана в обратном направлении к поверхности слоя, а также внедрению в приповерхностные слои сапфира. Поскольку температура плавления оксида титана равна 1843°C, соответственно, вероятнее всего плавление при температурах порядка 1000°C титанового слоя толщиной 20 нм не происходит даже с учетом наноразмерных эффектов в слое (рис.28а). По мере нагревания образца нарастает толщина окисленного слоя титана, который достигает поверхности подложки. На спектрах КР для слоев типа II (рис. 29) после высокотемпературного отжига наблюдаются пики 138, 230, 443, 606 см^{-1} , которые демонстрирует формирование фазы рутила. При нагреве от 1100°C до 1300°C (тип II), начинают проявляться признаки ориентирования (рис. 28 б) за счет влияния подложки. Следует отметить, что отжиг при температурах 1300°C и выше позволяет избежать возможного выпадения фазы Al_2TiO_5 на границе раздела пленки рутила с сапфировой подложкой, поскольку при этих температурах соединение Al_2TiO_5 склонно к эвтектоидному распаду на оксид алюминия и рутил. Анализ АСМ-изображения и индентирование картины ДБЭ из точечных рефлексов (рис. 28 в) пленки рутила на (0001) сапфировой подложке полученной отжигом при 1400°C дает следующее эпитаксиальное соотношение: TiO_2 (100) $\parallel$ Al_2O_3 (0001). Однако вытянутые вдоль оси $\langle 001 \rangle$ кристаллиты рутила разориентированы друг относительно друга на 120°. В природных кристаллах сапфира ориентированные аналогичным образом игольчатые включения рутила вызывают эффект астеризма.

Нагрев образца (тип I) до 1400°C ведет к радикальным изменениям морфологии поверхности тонкого слоя (рис. 28г). Микроморфология террас при этом нетипична для сапфировой поверхности с ТСН и существенно развита. Такие изгибные границы наблюдались в работе [14] на поверхности кремния при движении эшелонов ступеней, огибающих примесные атомы или точки выхода дислокаций на поверхность. Поскольку десорбция с поверхности оксидов титана при использованных температурах отжига (не более 1400°C) не свойственна [15], титан диффундирует в сапфировую матрицу, образуя твердый раствор. Таким образом, поверхностный слой сапфировой подложки после завершения перекристаллизации будет иметь дефектную кристаллическую решетку сапфира с внедренными примесными атомами Ti^{4+} при наличии вакансий алюминия V_{Al}^m , обеспечивающих компенсацию заряда для ионов Ti^{4+} . Миграционная активность примесных атомов Ti^{4+} влияет на эволюцию террасно-ступенчатой наноструктуры поверхности сапфира и формирует изогнутые торцы ступеней. Для эпитаксии теллурида кадмия использовались подложки сапфира типа I (рис.28г) и типа II (рис.28в) после нанесения титана и отжига. Далее на эти композитные подложки наносились пленки CdTe

при температурах 300-400°C. Расчетная скорость осаждения составляла ~ 1 мкм/час. На поверхности сапфира со слоем TiO₂ (тип II), независимо от температур подложки, росла поликристаллическая пленка. При использовании подложек типа I наблюдался эпитаксиальный рост CdTe при температуре 350°C. Слой ориентирован плоскостью (111) параллельно грани (0001) сапфира (рис.30).

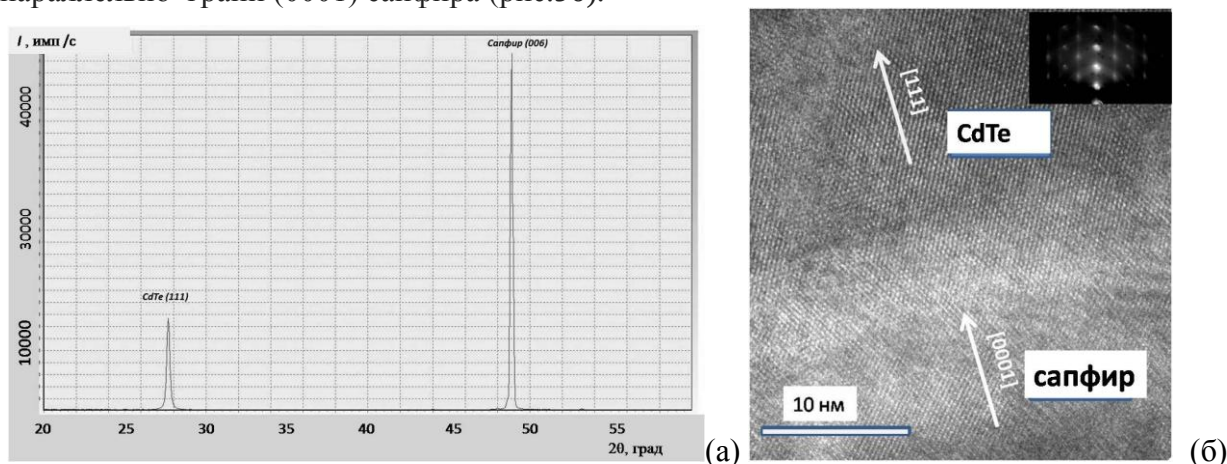


Рис.30. Рентгеновская дифракция (а) и ВРЭМ изображение среза пленки теллура кадмия на (0001) сапфире типа I (б). На врезке: электронограмма от пленки теллурида кадмия.

Сформированные внедрением титана зарядовые состояния на поверхности диэлектрического кристалла сапфира проявляют себя аналогично электрически-активным центрам формируемым при воздействии электронного пучка и способствуют высокой подвижности растущих островков CdTe. Предложенная в работе методика подготовки поверхности подложки сапфира перспективна для широкого практического применения в эпитаксии полупроводниковых соединений.

Известно, что эффект смачивания зависит от микрогеометрии поверхности кристалла. В разделе 5.3. рассматривается возможность повышения олеофобности поверхности сапфира после химико-механической полировки путем твердофазной перестройки его поверхности. В работе обнаружен эффект резкого увеличения олеофобности поверхности сапфира при использовании пластин с ТСН. Исследования показали, что основной причиной повышения олеофобности является уменьшение шероховатости и изменение ее капиллярной структуры.

Глава 6 посвящена росту пленок Al₂O₃, BiFeO₃, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, In₂O₃ и оксидов системы β-Ga₂O₃-In₂O₃ на подложках сапфира различных ориентаций методом твердофазного синтеза и исследованию их физических свойств. Использовались модифицированные подложки с ТСН на поверхности.

В разделе 6.1. методами электронографии, электронной и зондовой микроскопии изучено строение пленок, полученных отжигом на воздухе и в азоте (чистота 99,9%) предварительно нанесенных слоев и микроструктур металлического алюминия на поверхность сапфировых пластин (0001). В работе найдены технологические условия получения микрорельефа (рис.31) с заданными параметрами. Косвенным подтверждением кристаллического совершенства отдельных элементов микрорельефа является наличие террасно-ступенчатой наноструктуры на его боковой поверхности и уплощение вершины холмиков.

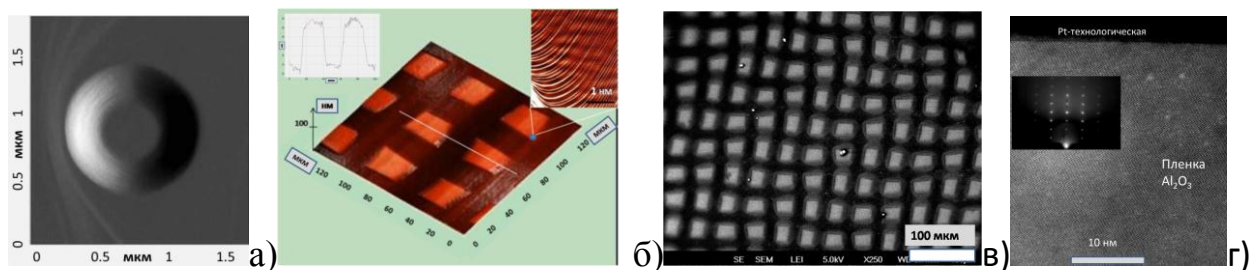


Рис.31. АСМ-изображения структур, полученных методом вакуумного напыления алюминия через трековую мембрану (а) и сетку (б) с последующим отжигом при 1400°C на воздухе; (в)- РЭМ изображение структур. Светлопольное ВРЭМ-изображение структуры сапфировой пленки (скорость нагрева образца ~50°C/час). На врезке (б) дано АСМ-изображение боковой поверхности элемента шаблона и топографическое сечение рельефа.

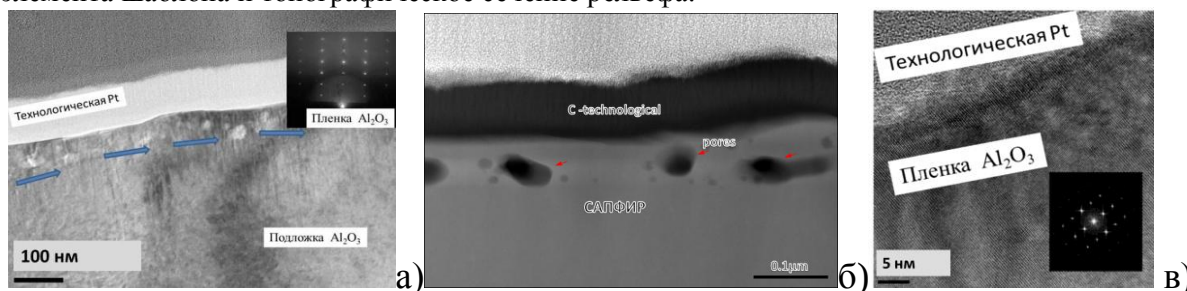


Рис. 32. ПЭМ (а,б) и ВРЭМ(в) - изображения сапфира с алюминиевой пленкой толщиной 100 нм после отжига на воздухе (скорость нагрева образца ~300°C/час). На вставках даны соответствующие электронограммы от поверхности пленки и двумерный спектр Фурье.

При отжиге на воздухе сплошной пленки алюминия толщиной 100 нм (скорость нагрева 50°C час⁻¹, время 1 час, температура 1400°C), по данным ДБЭ и микроскопии высокого разрешения, формируется пленка Al_2O_3 , имеющая мозаичную структуру (рис.31г). Ее структурное совершенство значительно уступает подложке сапфира. При быстром нагреве образцов (~300°C/час) в сплошной пленке Al_2O_3 (рис. 32) образуются крупные каверны, а на ее поверхности наблюдаются бугорки. Это может быть обусловлено плавлением и испарением металла в пространстве между сапфировой подложкой и прочной оксидной пленкой на поверхности металла. При отжиге в азоте (чистотой 99,9%) в условиях минимальной концентрации кислорода, проявляющего активность уже при низких температурах, преобразование металлической пленки в оксидную усложняется: над поверхностью сапфировой подложки образуются уже два оксидных слоя (рис. 33а). Судя по ВРЭМ-изображениям, Фурье-анализу и данным энергодисперсионного микроанализа, **слой 2** (рис 33а) имеет структуру сапфира и сильно разориентирован относительно подложки. **Слой 3** (рис 33а,в) характеризуется дефицитом кислорода по сравнению со стехиометрией.

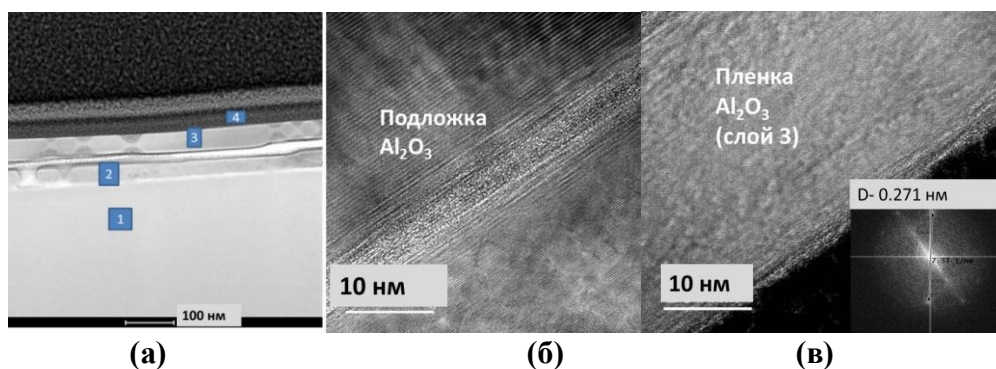


Рис. 33. ПЭМ-изображение (а) многослойной структуры поперечного среза подложки (0001) сапфира с алюминиевой пленкой после отжига в азоте: слой 1 –сапфир, слои 2 и 3 – оксиды алюминия, слой 4– технологическая платина; ВРЭМ-изображения слоев 2 (б) и 3 (в). На вставке дано фурье-изображение участка пленки.

При недостатке кислорода окисление пленки алюминия происходит за счет диффузии кислорода из объема сапфировой подложки. Качество ПЭМ-изображения от слоя 3 (рис. 33в) позволило лишь обнаружить атомные плоскости с межплоскостным расстоянием $d \approx 2.71 \text{ \AA}$, и можно предположить, что слой представляет собой одну из метастабильных фаз оксида алюминия, которая разориентирована относительно подложки.

Раздел 6.2. посвящен исследованию процессов роста пленок феррита висмута BiFeO_3 (BFO) на сапфире и изучению их магнитоэлектрических свойств. Отжигом при 650°C в атмосферных условиях чередующихся слоев металлов Bi-Fe (20 слоев) на ромбоэдрической $R(1\bar{1}02)$ -границы сапфира в течение 10 мин были получены зернистые пленки BFO ромбоэдрической фазы (рис.34). Фазовый состав пленки определяли методом рентгеновской, электронной дифракции и рамановской спектроскопии. На спектре КР присутствовали наиболее интенсивные пики $139, 172$ и 220 см^{-1} , соответствующие колебательным модам ромбоэдрической фазы BFO. Обертона ромбоэдрической фазы BFO на частотах 967 см^{-1} , 1087 см^{-1} , 1255 см^{-1} проявляются на длине волны лазера 532 нм и наблюдались ранее в [16].

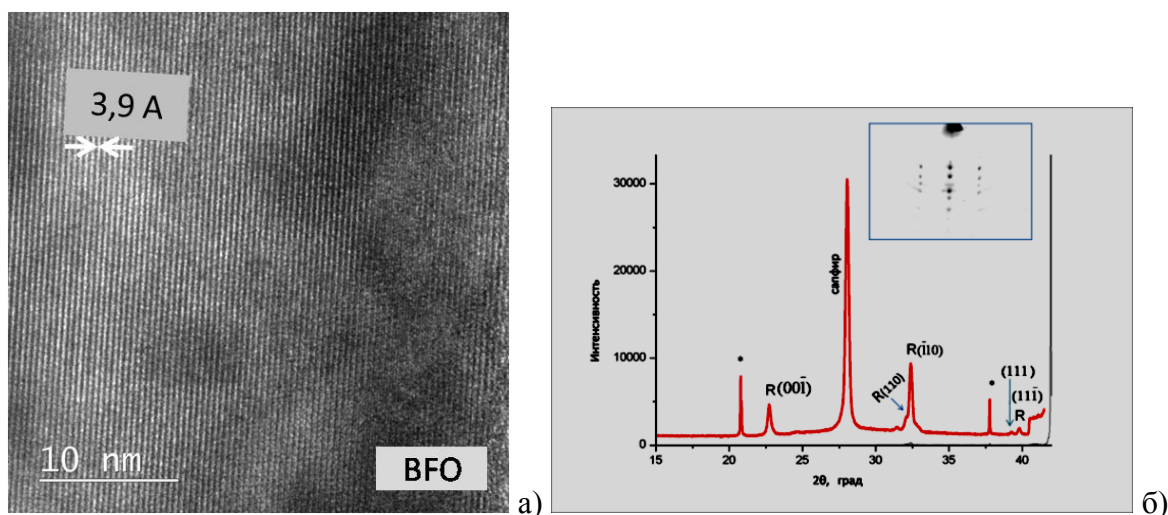


Рис.34. ВРЭМ-изображение отдельного кристаллита BFO (а) и рентгенограмма (б) пленки BFO на R-срезе сапфира, полученного при 650°C . На врезке: электронограмма пленки BFO.

Морфология поверхности BFO после осаждения на сапфире представлена на рис. 35а. Размер кристаллов порядка $100\text{-}500 \text{ нм}$ и высота до 200 нм . Исследования образца методом магнитно-силовой микроскопии не позволили визуализировать какую-либо магнитную структуру. Множественность ориентаций в зернистой пленке BFO на сапфире подтверждает наблюдаемая с применением микроскопии пьезоотклика (обратный пьезоэффект) (рис.35) доменная структура пленок. Сегнетоэлектрические домены в кристаллитах BFO образуют равномерно-распределенную полосовую структуру (рис.35б, вставка) с поперечным размером порядка 52 нм . Угол взаимной ориентации векторов поляризации для полосовой доменной структуры в BFO составляет 71° [17]. Картина полосовой доменной структуры получена с низким разрешением (рис.35, вставка). Для высококачественного отображения доменной структуры, по всей видимости, необходимо применения специальным образом модифицированного зонда.

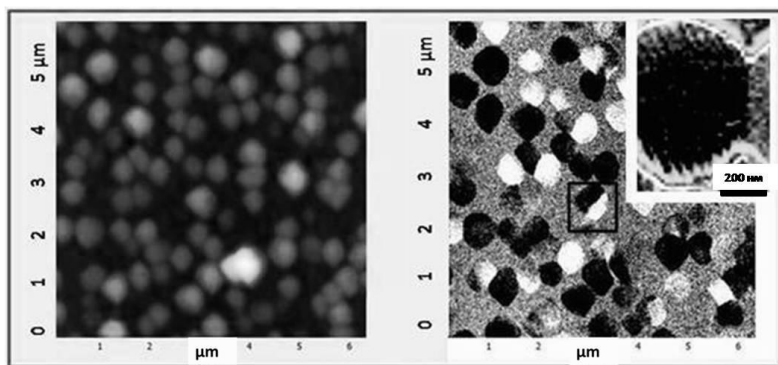


Рис.35. Исследование пьезоэлектрических свойств пленок BFO в режиме пьезоотклика. На вставке: полосовая доменная структура отдельного кристаллита BFO. Рамкой отмечен кристаллит с несколькими направлениями полосовой доменной структуры.

Прямыми измерениями, с использованием метода АСМ, абсолютных деформаций кристаллитов в нормальном направлении был оценен пьезоэлектрический модуль $d_{33} \sim 2$ рм/В для отдельных кристаллитов. Результат согласуется с полученными ранее данными для пленок феррита висмута.

В работе варьированием соотношения компонентов в исходной смеси Bi-Fe формировалась система фаз силленит ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$)- BFO (рис.36). Наблюдалась текстура BFO, представленная наиболее интенсивными отражениями от плоскостей $(1\bar{1}0)$ и (110) (рис.36б). Кристаллики ромбоэдрического феррита висмута с латеральными размерами от 500 нм до 3 мкм и высотой до 20 нм ромбической и квадратной формы отчетливо проявлялись на микроскопических изображениях (рис.36а). На образце были проведены исследования магнитоэлектрического эффекта при приложении поля величиной ± 10 В вдоль поверхности. Наблюдается эффект переключения магнитного момента на 180° при изменении направления поля на противоположное (рис.37). С учетом магнитного момента, коэффициента жесткости и угла отклонения зонда было получено значение магнитного момента кристаллика с линейными размерами 2×2 мкм и высотой 20 нм, которое составило $\sim 10^{-11}$ А·м².

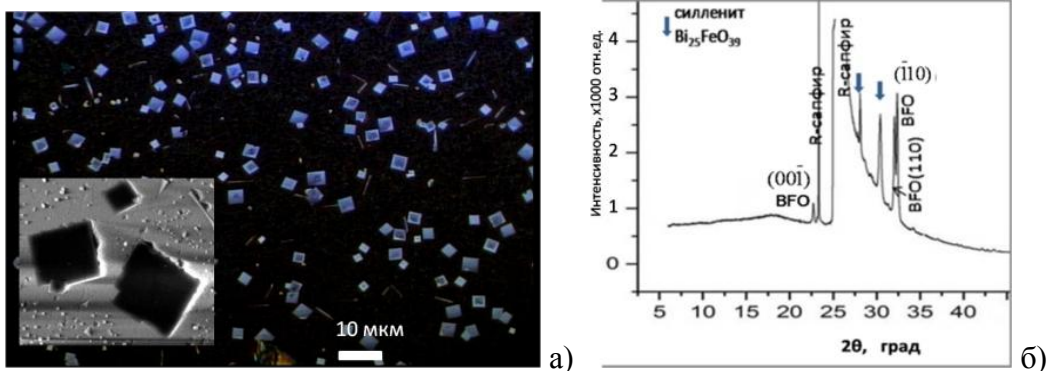


Рис.36. Оптическое и РЭМ- изображение (а), рентгенограмма (б) от образца BFO на R-срезе сапфира полученного при 750°C.

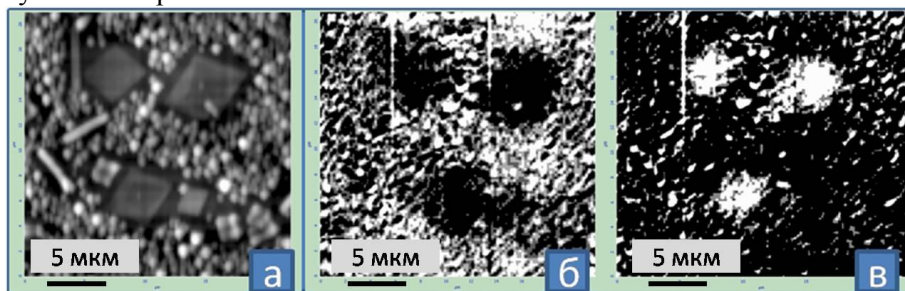


Рис.37. Исследование процесса обратного магнитоэлектрического переключения в кристалликах $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ –BFO: топография (а) и магнитоконтрастные изображения при приложении напряжения +10В (б) и -10В (в).

В разделе 6.3. исследовалось влияние эпитаксиальных напряжений и магнитострикции на магнитные свойства пленок ферритов никеля и кобальта, выращенных на подложках сапфира с ТСН методом твердофазного синтеза. Особый интерес представляли особенности магнитных свойств тонких пленок феррита никеля (NFO), объемные образцы которого являются магнитомягким материалом. Были получены близкие к стехиометрии текстурированные пленки NFO (серия 1) на С, А –плоскостях сапфира толщиной~ 30 нм нанесением чередующихся слоев Ni-Fe, с последующим отжигом на воздухе при 750°C и поликристаллические пленки NFO (серия 2) на С –плоскости сапфира двукратным отжигом чередующихся слоев Ni-Fe при 750°C и 1300°C толщиной 55 нм. В пленках серии 2 имелся избыток железа порядка 10-12%. По данным рентгеновской дифракции пленки NFO серии 1 на С-сапфире были текстурированы в направлении [111]. Они испытывали сжимающие напряжения вдоль границы раздела $\sigma_{xx} \sim -14.21 \text{ GPa}$. Исследования магнитных свойств всех образцов проводили при комнатной температуре. Пленки обладали высоким значением коэрцитивных полей для магнитомягкого материала (рис. 38а). Коэрцитивные поля H_c в геометрии *out-of-plane* и в геометрии *in-plane* порядка 32.5 мТ. Кристаллиты в пленке NFO (серии1) на А-плоскости сапфира были преимущественно ориентированы вдоль [100]. Также наблюдались кристаллиты ориентацией (111), (311) параллельно А-плоскости сапфира. Пленки NFO на А-плоскости сапфира испытывали эпитаксиальные растяжения вдоль границы раздела. Коэрцитивные поля проявлялись только в *out-of-plane* геометрии, порядка 25 мТ (рис.38б). В *in-plane* геометрии пленка NFO вела себя как магнитомягкий объемный материал.

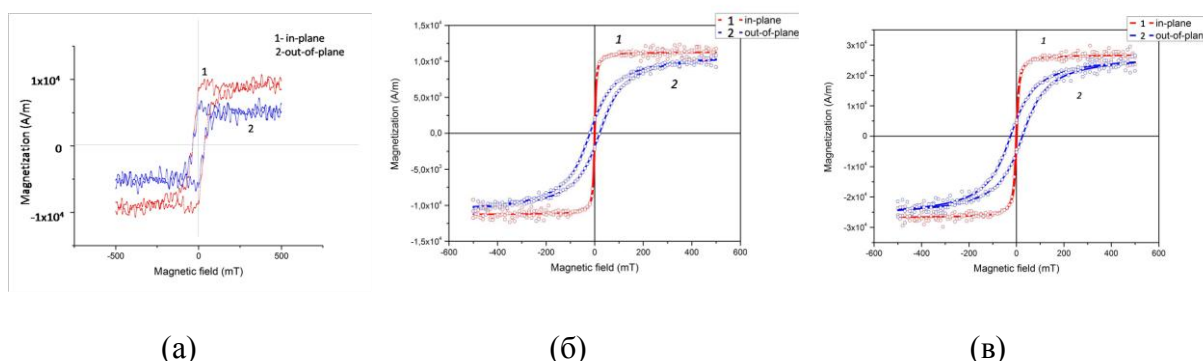


Рис.38. Кривые магнитного гистерезиса пленок в геометрии *out-of-plane* и *in-plane* : NFO (серии 1) на С-сапфире(а), А-сапфире(б), полученных при 750°C; NFO (серии 2) на С-сапфире (в), полученных отжигом при 750°C и 1300°C.

Двукратный отжиг пленок NFO (серии 2) приводил к формированию поликристаллических пленок фазы шпинели типа $(\text{Ni,Fe})_3\text{O}_4$, по причине избыточного содержания железа. Несмотря на релаксацию эпитаксиальных напряжений, в объеме пленок могут присутствовать значительные внутренние сжимающие напряжения, связанные с спецификой образования оксида на границе раздела оксид/ металл в процессе твердофазного окисления. Пленки NFO (серия 2) имели коэрцитивное поле порядка 30 мТ при измерениях *out-of-plane* геометрии (рис.38в). При измерении *in-plane* геометрии проявлялись свойства магнитомягкого объемного NFO. Во всех образцах величина намагниченности насыщения в геометрии *out-of-plane* была ниже измеренной в геометрии *in-plane*, что характерно для ферромагнитных слоев. Аналогичное влияние сжимающих напряжений на коэрцитивные поля в пленках были получены и для пленок феррита кобальта CFO. Была сформирована магнитная доменная структура в пленках CFO и NFO с использованием магнитного зонда в полуконтактном режиме магнито-силовой микроскопии (MCM) (рис.39). Приведенные результаты могут найти применение в технологии формирования биотропных магнитных структур.

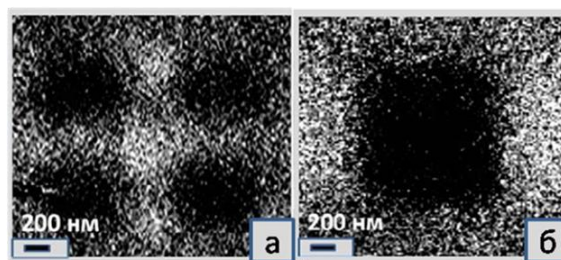


Рис.39. МСМ изображение наведенной магнитной структуры в пленках CFO (а) и NFO(б).

Раздел 6.4. посвящен исследованиям фотопроводимости в “солнечно-слепой” (спектральный диапазон $\lambda = 200 \div 300$ нм) ультрафиолетовой области в пленках системы β - Ga_2O_3 - In_2O_3 на подложках сапфира. На первоначальном этапе исследовался эпитаксиальный рост пленок In_2O_3 на ромбоэдрической плоскости сапфира методом твердофазного синтеза. Были получены пленки In_2O_3 с кубическим типом решетки, ориентированные плоскостью (111) параллельно R-плоскости сапфира. По всей видимости, для формирования пленок In_2O_3 с ромбоэдрическим типом решетки необходимы значительные напряжения. Ширина запрещенной зоны в In_2O_3 составляет порядка 3 эВ. Максимумом фотопроводимости наблюдается обычно в длинноволновом УФ диапазоне в области 390-400 нм. Для смещения максимума в спектральный диапазон $\lambda = 200 \div 300$ нм использовались пленки системы β - Ga_2O_3 - In_2O_3 , получаемые твердофазным синтезом. Смесь Ga-In предварительно осажденная на подложки сапфира C, R-ориентаций отжигалась в воздушной атмосфере. Исследования фотопроводимости проводилось с использованием УФ источника с длинами волн в интервале 230-400. Для пленок с соотношением компонентов In/Ga ($\sim 69,67/30,33$) наблюдалось усиление фотопроводимости при освещении УФ с длиной волны 230 нм на 10-100% с временем релаксации порядка 1 с (рис.40а) и низкой чувствительностью 10^{-2} А/Вт при напряжении 50 В. Использование микроскопии сопротивления растекания АСМ продемонстрировано усиление проводимости при УФ облучении: локальное (рис. 40б) для пленок типа I. Пленки с соотношением компонент In/Ga ($\sim 84,1/15,9$) на R-плоскости сапфира обладали чувствительностью порядка 10^{-2} А/Вт при напряжении 0.01В в области длин волн 320-325 нм, с коэффициентом усиления 400% (рис.41а) и временем релаксации фотопроводимости порядка 3-часов, что свойственно пленкам на основе In_2O_3 . Было показано, что при резком нагреве до температур ~ 200 - 230 °С сила тока снижается до первоначального значения за 1-2 с (рис.41а). Для пленок с содержанием компонентов In/Ga($\sim 5/95$) наблюдается усиление проводимости при облучении УФ излучением на длине волны 218 нм на 150-200% с чувствительностью 10^{-4} А/Вт при 1В и временем спада фотопроводимости порядка 1 с.

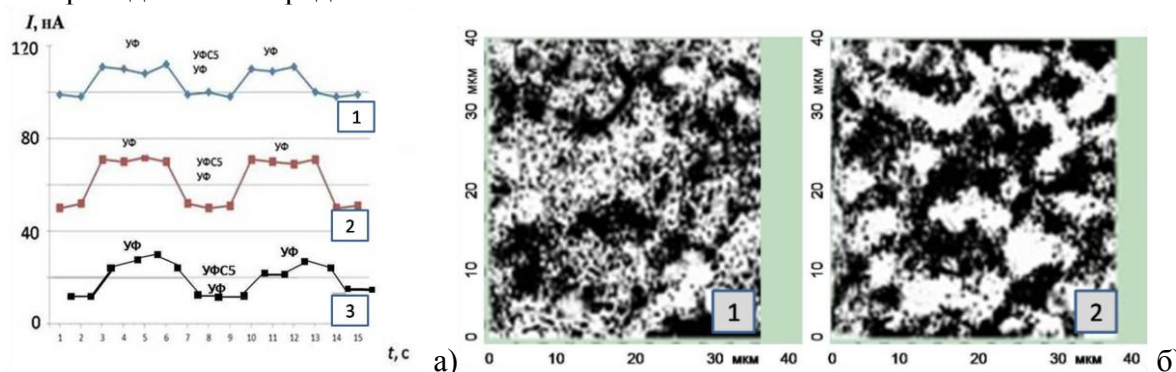


Рис. 40. Исследование активации УФ-проводимости (а) пленок In/Ga $\sim 69,67/30,33$ (R,C – использованные плоскости подложек сапфира; 1000⁰С-температура отжига в атм.условиях) при напряжении 50В. Тип пленки: 1- (R); 2 –(C₁), 3 –(C₂). Области УФ и УФС5 на кривых – включение УФ источника и использование фильтра УФС5 (выделение области спектра 250-400 нм), соответственно. C₁ и C₂ –пленки на различных C-подложках сапфира. Исследование токового контраста (б) образца типа –I (C₂,1000): 1 - до облучения УФ, 2 - после облучения УФ.

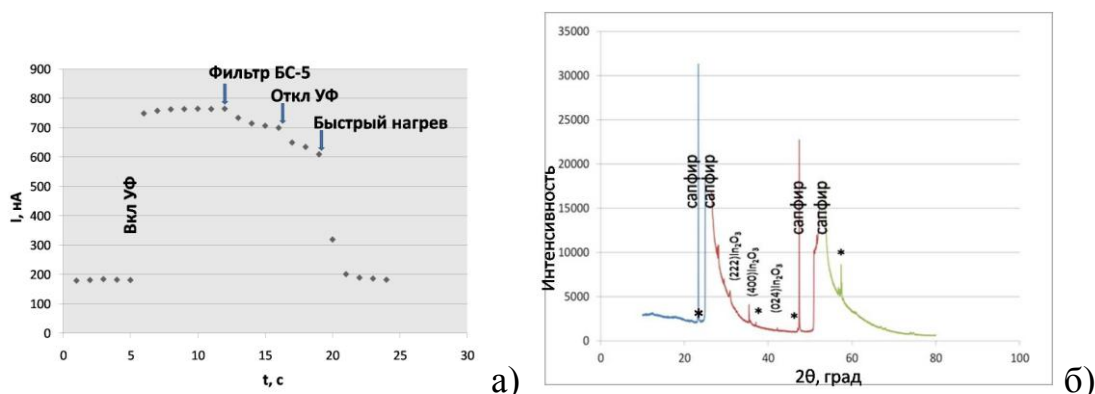


Рис. 41. Исследование активации УФ-проводимости (а) пленки $\text{In/Ga} \sim 84,1/15,9$ (R -плоскость сапфира, отжиг в атм.условиях при 1000°C) при напряжении $0,01\text{В}$ и ее рентгенограмма (б). Исследование фотопроводящих свойств: включение УФ-источника, фильтрование (фильтр БС-5 полоса пропускания более 325 нм), отключение УФ-источника, быстрый нагрев до 230°C . На рентгенограмме: значком * обозначена ромбоэдрическая фаза In_2O_3 .

В главе 7 приводятся результаты исследований твердофазной перестройки в приповерхностных слоях сколов (001) кристалла пентаоксида ванадия V_2O_5 и формирования композитных структур железа с графеновыми слоями на поверхности кристаллов SiC в процессе вакуумного отжига с использованием комплекса методов рентгеновской дифракции и фотоэлектронной спектроскопии, а также туннельной микроскопии. Раздел 7.1 посвящен исследованиям сколов кристалла V_2O_5 . Для измерений методом сканирующей туннельной микроскопии СТМ были использованы сколы (001) кристалла пентаоксида ванадия V_2O_5 (ромбическая сингонии, $a = 3.563$, $b = 11.510$, $c = 4.369\text{ \AA}$). В режиме постоянной высоты были получены изображения атомарной структуры поверхности (001) скола кристалла пентаоксида ванадия, которая формируется, главным образом, за счет атомов кислорода (рис. 42).

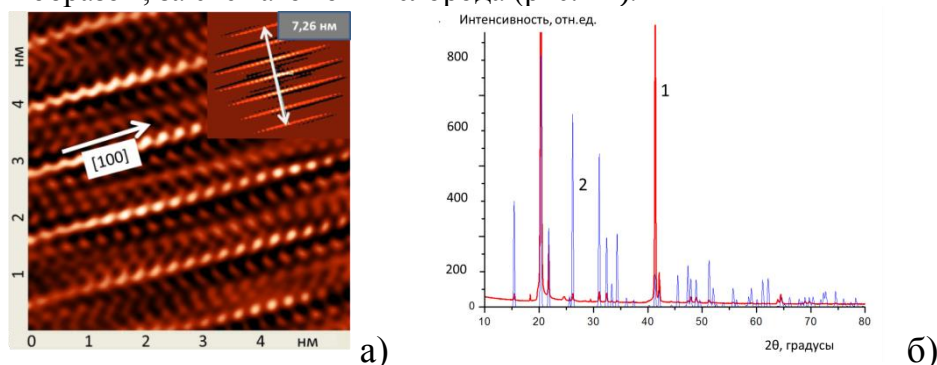


Рис. 42. СТМ-изображения атомарной структуры плоскости (001) кристалла V_2O_5 (на вставке – автокорреляционная функция рельефа этой поверхности) (а). Рентгенограмма исследуемого кристалла V_2O_5 (1) и модельная рентгенограмма для чистого соединения V_2O_5 (2).

Особенности строения и состава кристаллов не приводят к значительной реконструкции поверхности скола и формированию естественных оксидов на ней. Полученное изображение позволяет с высокой точностью определить параметры решетки a (вставка рис.42а), b и использовать сколы кристалла пентаоксида ванадия V_2O_5 в качестве эталонной меры при калибровке СТМ в атмосферных условиях, в направлениях вдоль поверхности (x, y). Также сканированием в режиме постоянного тока СТМ были получены изображения атомно-гладких террас шириной до $0,5\text{ мкм}$ и ступеней с высотой $8.6\text{ \AA}$ на поверхности (001) нескольких сколов кристалла пентаоксида ванадия (рис. 43). Это значение высоты ступеней кратно параметру ячейки c в кристаллической структуре пентаоксида ванадия. Благодаря совершенной спайности по (001) наблюдается хорошая воспроизводимость результатов (рис.43). Полученная наноструктура из атомно-гладких ступеней на поверхности (001) скола кристалла пентаоксида ванадия может быть

использована в качестве эталонной меры при калибровке СТМ в направлении по нормали к поверхности образца (z).

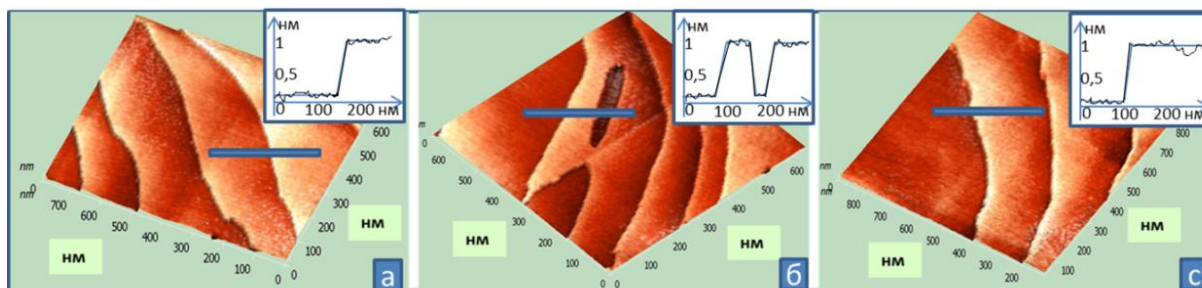


Рис. 43. СТМ изображения (в режиме постоянного тока) поверхности (001) сколов кристалла V_2O_5 . На вставках - профили сечения рельефа поверхности скола.

Раздел 7.2. посвящен исследованиям перестройки приповерхностных слоев (001) сколов монокристалла V_2O_5 в процессе вакуумного отжига при давлении остаточных газов $< 10^{-4}$ мм.рт.ст и температурах 450 и 550°C в течение 30 минут. Нужно отметить, что радикальные изменения в образцах происходили в результате вакуумного отжига при температуре 550°C и выше. До и после отжига, по данным рентгеновской дифракции, сохранялась фаза V_2O_5 . Сканированием гладких участков было получено изображение поверхности с атомарным разрешением (рис. 44а). Межатомное расстояние равно $a=3.1\text{Å}$, симметрия 3-го порядка. Учитывая, что из оксидов ванадия только V_2O_3 кристаллизуется в тригональной сингонии (структурный тип корунд $a=4.9717\text{Å}$, $c=14.005\text{Å}$), можно предположить формирование на поверхности образца типа III в процессе отжига реконструированной по типу $(1/\sqrt{3} \times 1/\sqrt{3})$ плоскости (0001) соединения V_2O_3 .

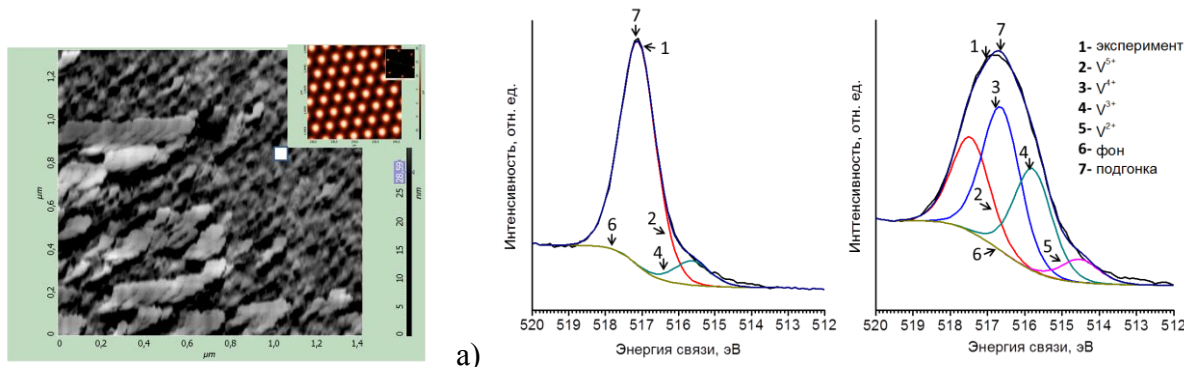


Рис. 44. СТМ-изображения атомарной структуры поверхности образца V_2O_5 после вакуумного отжига (на вставке – автокорреляционная функция от этой поверхности) (а). РФЭ спектр линии $V 2p_{3/2}$ с разложением на составляющие исходного V_2O_5 и после вакуумного отжига (б).

Полученные параметры атомарной структуры (рис. 44а) находятся в хорошем согласии с [18], где указанная сверхструктура на (0001) поверхности V_2O_3 формируется при низком парциальном давлении кислорода в системе. Наличие фазы V_2O_3 в приповерхностных слоях подтвердили и данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭ). Были исследованы образцы исходного V_2O_5 после вакуумного отжига. Обнаружены положения линий с энергией связи ($E_{св}$) 530 эВ для исходного и 530,2 эВ после отжига, соответствующие энергетическому положению 1s линии кислорода в химической связи с металлом, но со сдвигом в сторону меньших энергий связи относительно табличных данных для эталонного объемного образца - 531 эВ. Возрастание энергии связи пика O1s исходного образца относительно образца после отжига можно связать с процессами частичного восстановления оксида V^{5+} в сторону промежуточных низших оксидов, имеющих другую кристаллическую структуру и, соответственно, другие по величине длины химических связей. На рис. 44б представлены РФЭ спектры линии $V 2p_{3/2}$ с разложением на составляющие. Видно, что у исходного образца доминирует фаза V_2O_5 ($E_{св}=517,2$ эВ) с некоторой примесью фазы V_2O_3 ($E_{св}=515,7$

эВ). После отжига ванадий восстанавливается с образованием фаз VO_2 ($E_{\text{св}}=516,7$), V_2O_3 ($E_{\text{св}}=515,6$) и незначительной примеси VO ($E_{\text{св}}=514,5$ эВ). Энергетические положения пиков разложения отличаются друг от друга на величину $\Delta E=1,1$ эВ. Таким образом, на основании проведенных исследований, можно предположить, что в процессе вакуумного отжига кристаллов V_2O_5 в приповерхностной области формируется слоистая структура толщиной до нескольких нанометров $\text{V}_2\text{O}_3/\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, с возрастанием степени окисления вглубь образца, что вполне логично, учитывая условия отжига. Образуется чешуйчатой формы (рис.44а), видимо, связаны с присутствием на поверхности фазы VO . Сверхструктура на (0001) плоскости V_2O_3 является стабильной, что может позволить использовать ее в качестве эталонной меры при калибровке СТМ в атмосферных условиях, в направлениях вдоль поверхности (x,y). На исходном образце и образце после вакуумного отжига проводились исследования температурной зависимости сопротивления (рис. 45). Для этого на противоположные стороны образцов наносились платиновые контакты. Для исходного образца, как видно из рис. 45, температурная зависимость соответствует поведению диэлектрика, которым при этих температурах является объемный V_2O_5 .

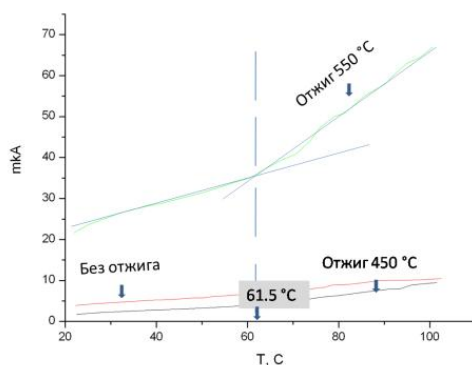


Рис. 45. Температурная зависимость силы тока ($U=0.5$ В) для исходного образца и образцов после отжига в вакууме при 450 и 550 °С.

Совсем иначе ведет себя образец после вакуумного отжига. В процессе отжига электрическое сопротивление его возрастает примерно в 5 раз, что связано с формированием в приповерхностной области слоев низших оксидов, которые при комнатной температуре являются полупроводником (VO_2) и проводником (V_2O_3). При повышении температуры до $T=61.5^\circ\text{C}$ наблюдается переход в низкоомное состояние. Температура перехода близка к $T_{\text{п}}$ в диоксиде ванадия (VO_2), который происходит при $T_{\text{п}}=67^\circ\text{C}$. Наблюдаемый спад сопротивления в области перехода достаточно мал и его можно связать с фазой VO_2 формируемой, как в приповерхностных слоях, так и в виде включений в объеме кристалла в процессе электроформовки.

В разделе 7.3. приводятся результаты исследований влияния потоков металлического железа (встречный осаждаемый поток) на формирование слоев графена на поверхности монокристаллов карбида кремния в процессе его вакуумной термодеструкции. Установлено, что структура графеновых слоев зависит от миграционной активности атомов железа, осажденных на поверхность карбида кремния в процессе вакуумной термодеструкции. При небольшой скорости потока железа (~ 1 нм/мин), когда атомы железа осаждаются и активно мигрируют вдоль поверхности наблюдается преимущественное содержание монослойного графена (рис.46 а). Железо растворяется в графеновых слоях без образования нанокристаллов, кластеров, образуя композитную структуру графен-железо. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показывают, что основной максимум ($E_{\text{св}}=706,7$ эВ) сдвинут в сторону больших $E_{\text{св}}$ на 0,4-0,5 эВ относительно металлического железа ($E_{\text{св}}=707,2$). Этот сдвиг можно связать с влиянием углерода, то есть с образованием химической связи Fe-C [19]. Силицидов и оксидов железа обнаружено не было, при том что в воздушной атмосфере поверхность

быстро окислялась и наблюдалась особенность с $E_{\text{св}} = 102,8$ эВ соответствующая связи Si-O. Касаемо кинетики процессов в приповерхностной области карбида кремния, можно предположить, что мигрирующие атомы железа способны нарушить формирующуюся в процессе вакуумной термодеструкции многослойную структуру графена, что наблюдается при скорости потока железа ~ 1 нм/мин. При интенсивных потоках железа (скорость ~ 6 нм/мин), когда миграционная активность атомов железа минимизирована давлением потока, наблюдаются слои графита и многослойного графена, покрытые металлической пленкой железа. Показано, что внедрение железа в слои графена позволяет получать на границе раздела графен-SiC контакт с выпрямляющими свойствами с барьером Шоттки 0,95 эВ и напряжением пробоя при обратном токе до 10 В (рис.46б). В отсутствие потоков железа в процессе термодеструкции на поверхности карбида кремния обнаружен только многослойный графен с различным содержанием дефектов. Такая система обладает выпрямляющими свойствами с низким порогом пробоя.

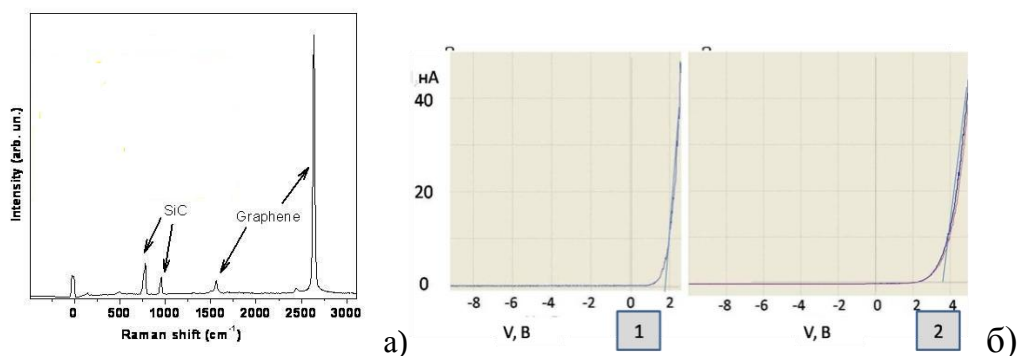


Рис.46. Спектр КР композитной структуры железа с монослойным графеном на карбиде кремния (а). ВАХ, снятая в различных точках: граница раздела поверхность-объем.

Список литературы

1. Ченг Л., Плог К. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры -М.: Мир,- 1989.-600с.
2. Гареева З.В. и др. // Письма о материалах. — 2013.— Т.3. —С. 99.
3. Shirsath Sagar E., Liu Xiaoxi., Yasukawa Yukiko., Li Sean., Morisako Akimitsu // Scientific Reports (Nature Publisher Group), London. —2016.—V. 6.— С. 30074.
4. Sun Q., Han J. // Springer Series in Materials Science, Springer, Berlin, Heidelberg.—2012.—V.156.— P.3.
5. Урусов В.С., Дубровинская Н.А., Дубровинский Л.С. Конструирование вероятных кристаллических структур минералов — М.: МГУ, —1990.— 128 с.
6. Pashley D.W. //Academic Press, New York.— 1975.— P.1.
7. Панин В.Е., Панин А.В., Елсукова Т.Ф. // Физическая мезомеханика. — 2014. — Т.17. — №6. — С. 7-18.
8. Баранов А.А., Третьякова М.С., Жукова С.А., Турков В.Е. // Прикладная физика. —2016. —№ 5.— С. 55.
9. Бахолдин С.И., Маслов В.Н. // Физика твердого тела.— 2015.— Т. 57.— № 6. — С. 1213.
10. Shiratsuchi Yu., Yamamoto M. and Kamada Y.// Jpn. J. Appl. Phys. — 2002. — V. 41. — P. 5719.
11. Kim M., Yoo Y., Park G.-C. et al. // Phys. Stat. Sol. (RRL). — 2008. — V.2. — P.197.
12. Scaffardi L.B., Pellegrini N., de Sanctis O. // Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 158.
13. Borisov D. //Phys. Chem. Chem. Phys.— 2010. — V. 9. — P. 10.
14. Латышев А.В., Асеев А.Л. // Успехи физ. наук. — 1998. — Т. 168. — № 10. — С. 1117.
15. Голковский М.Г., Труфанов Д.Ю., Завьялов А.П. и др. // Теплофизика и аэромеханика. — 2012. — Т. 19. — № 3. — С. 369.
16. Ortiz-Quinonez J.L., Díaz D., Zumeta-Dubé I., Arriola-Santamaría H. et al//Inorg Chem. — 2013. — V. 52. — P. 18:10306-17.
17. Alikin D., Turygin A., Kholkin A., Shur V.// NatureMaterials.-2017.-Т.10.-№1.P.47.
18. Schoiswohl J., Tzvetkov G., Pfner F. et al.// Phys. Chem. Chem. Phys. — 2006. — V. 8. — P. 1614.
19. Furlan A., Jansson U., Lu J. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -2015. -V.27.- P.045002.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Разработан комплексный подход, позволяющий проводить управляемую рекристаллизацию поверхности кристаллов различной структуры и химического состава для эпитаксиального наращивания на них наноструктур с заданными свойствами. Комплекс методов включает: перестройку наноструктуры поверхности сапфировых пластин (ориентаций A, R, C), с учетом направления разориентации от сингулярной грани, поверхностной энергии сингулярных граней и шероховатости; развитие электростатического рельефа поверхности сапфира путем внедрения примесных атомов титана в приповерхностные слои сапфира; создание в приповерхностных слоях кристаллов пентаоксида ванадия V_2O_5 гетероструктур на основе низших оксидов, существенно расширяющее функциональность V_2O_5 ; вакуумную термодеструкцию поверхности кристаллов SiC в потоке атомов железа с образованием композитных структур железа с графеновыми слоями, проявляющих выпрямляющие свойства.
2. Впервые продемонстрировано ориентирующее влияние упорядоченной террасно-ступенчатой наноструктуры (ТСН) на процессы гетерогенного зародышеобразования материалов со значительной величиной несоответствия параметров решеток (до 18 процентов) при отсутствии структурно-геометрического подобия решеток. Ступени поверхности проявляют себя как области стока, так и области с облегченной миграционной активностью адатомов, вследствие чего на них преимущественно формируются центры гетерогенного зародышеобразования. Было установлено, что зародышеобразование протекает независимо от заряда поверхности и наличия зарядов в осаждаемом паре, а заряд поверхности подложки проявляется в процессе роста при достижении растущими островками определенных размеров. Отрицательный заряд поверхности способствует высокой подвижности растущих наностроек.
3. Впервые установлена зависимость плазменных особенностей в спектрах поглощения от морфологии покрытий золота на сапфире, включая квазипериодические слои, упорядоченные ансамбли, полидисперсные и монодисперсные ансамбли островков золота.
4. Впервые предложена методика формирования эпитаксиальных пленок AlN (ширина КДО на полувысоте $0,31^0$) на сапфире прямой нитридизацией в атмосфере азота предварительно нанесенных алюминиевых слоев. Предложена методика формирования регулярного микрорельефа на поверхности подложек сапфира в виде правильной двумерной системы выступов высотой 25 нм твердофазным окислением предварительно нанесенных алюминиевых структур, позволяющая избежать трудоемкие стадии фотолитографии и ионного травления.
5. Впервые предложена методика целенаправленного формирования напряженных пленок ферритов твердофазным синтезом на подложках сапфира с перестроенной геометрией поверхности в виде ТСН, позволяющая управлять их магнитными свойствами. Для пленок ферритов никеля и кобальта, с учетом магнитострикционных эффектов, показано влияние сжимающих напряжений на коэрцитивные поля. В пленках феррита никеля при комнатной температуре достигнуто значение коэрцитивного поля 35 мТ, что является значительной величиной для феррита никеля (магнитомягкий материал). Для поликристаллических пленок феррита кобальта получены значения коэрцитивного поля 145 мТ в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Твердофазным синтезом на сапфире получена пленка ромбоэдрической фазы мультиферроика феррита висмута с зернистой структурой, в которой методами магнитно-силовой микроскопии обнаружен эффект магнитоэлектрического переключения при напряжениях порядка ± 10 В без нанесения обменно-связанных слоев.
6. Впервые получены данные, характеризующие структуру, электрофизические и оптические свойства тонких пленок системы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ с различным соотношением исходных компонентов в сплаве In-Ga на подложках сапфира с ТСН различных ориентаций. В частности, продемонстрирована зависимость электрических и фотопроводящих свойств

тонких пленок системы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ от фазового состава и структурного совершенства. Для пленок с содержанием компонентов $\text{In/Ga}(\sim 5/95)$ наблюдается усиление проводимости при облучении УФ излучением на длине волны 218 нм на 150-200% с временем спада фотопроводимости порядка 1 с. Для пленок с содержанием компонентов $\text{In/Ga}(\sim 84,1/15,9)$ наблюдалось усиление фотопроводимости на 300-400% на длинах волн 320-325 нм. Время спада фотопроводимости при отключении УФ излучения достигало нескольких часов.

7. Впервые выявлены закономерности процессов перестройки поверхностных слоев сколов (001) кристалла пентаоксида ванадия V_2O_5 в процессе вакуумного отжига. Показано, что в приповерхностной области кристалла пентаоксида ванадия V_2O_5 формируются многослойная структура низших оксидов, с общим уменьшением сопротивления и переходом в низкоомное состояние при температуре 61.5°C. Продемонстрирована возможность использования сколов (001) кристалла пентаоксида ванадия V_2O_5 в качестве эталонной меры при калибровке СТМ в атмосферных условиях, с параметрами $a = 3.5 \text{ \AA}$ и $b = 11.5 \text{ \AA}$ в направлениях вдоль поверхности (x,y) и $c = 4.3 \text{ \AA}$ по нормали к поверхности образца (z).
8. Выявлены закономерности процессов перестройки поверхностных слоев кристаллов SiC в процессе высокотемпературного вакуумного отжига с одновременным осаждением атомов железа. Найдены условия формирования композитных структур железа с однослойными и многослойными графеновыми слоями на поверхности кристаллов карбида кремния, обладающих выпрямляющими свойствами.

Основные публикации автора по теме диссертации.

1. Сканирующая туннельная микроскопия атомно-гладкой (001) поверхности кристаллов пентаоксида ванадия V_2O_5 / Муслимов А.Э., А.В. Буташин, В.П. Власов, С.Н. Сульянов, В.М. Каневский. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 1. – С. 120-123.
2. Травление сапфира в сверхкритической воде при ультравысоких температурах и давлениях в условиях импульсной лазерной термоплазмоники / М.Ю. Цветков, Н.В. Минаев, А.А. Акованцева, Г.И. Пудовкина, П.С. Тимашев, С.И. Цыпина, В.И. Юсупов, Муслимов А.Э., А.В. Буташин, В.М. Каневский, В.Н. Баграташвили. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2017. – Т. 12. – № 2. – С. 68-79.
3. Ориентационные изменения в кристаллических пленках ZnO на темплейтах $\text{AlN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в результате термического воздействия / Муслимов А.Э., А.В. Буташин, И.С. Смирнов, А.М. Исмаилов, В.А. Бабаев, Е.А. Вовк, В.М. Каневский // Прикладная физика. – 2017. – №2. – С. 67-72.
4. Олеофобные свойства террасно-ступенчатой поверхности сапфира / Муслимов А.Э., А.В. Буташин, В.М. Каневский. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 2. – С. 276-280.
5. Фотоника 2D-наноразмерных слоев золота на поверхности сапфира / Муслимов А.Э., А.В. Буташин, Б.В. Набатов, А.А. Коновко, И.В. Белов, Р.М. Гизетдинов, А.В. Андреев, В.М. Каневский. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 2. – С. 281-290.
6. Эпитаксия CdTe на подложках сапфира с буферными слоями титана / Муслимов А.Э., А. В. Буташин, В. М. Каневский, В. А. Бабаев, Н. М.-Р. Алиханов. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 3. – С. 459-463.
7. Каталитическая эпитаксия високеров ZnO по механизму пар-кристалл / Муслимов А.Э., А. В. Буташин, В. М. Каневский, В. А. Бабаев, А. М. Исмаилов. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 3. – С. 464-468.
8. Эволюция поверхности кристаллов пентаоксида ванадия V_2O_5 в результате вакуумного отжига / Муслимов А.Э., А.В. Буташин, Р.Г. Валеев, С.Н. Сульянов, А.Н. Бельтюков, А.Б. Колымагин, В.А. Бабаев, В.М. Каневский. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 5. – С. 789-794.
9. Исследование молекулярно-лучевой эпитаксии теллурида кадмия на сапфире. / В.И. Михайлов, А.В. Буташин, В.М. Каневский, Л.Е. Поляк, Е.В. Ракова, Муслимов А.Э., В.Б. Кварталов.// Поверхность. – 2011. – №6. – С. 97-102.

10. Структура пленок AlN, полученных нитридизацией слоев алюминия на сапфировых подложках / В. Буташин, Муслимов А.Э., А.Б. Колымагин, А.М.Клевачев, С.Н. Сульянов, В.М. Каневский. // Прикладная физика. – 2017. – №5. – С. 87-91.
11. Тонкие пленки системы Ga₂O₃–In₂O₃ на подложках сапфира: синтез и фотопроводимость в ультрафиолетовом диапазоне спектра / Муслимов А.Э., А. В. Буташин, А. Б. Колымагин, Б. В. Набатов, В. М. Каневский. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 6. – С. 949–955.
12. Структура и магнитные свойства наноразмерных пленок ферритов кобальта и никеля на сапфировых подложках / А.В. Буташин, Муслимов А.Э., А.Б. Колымагин, Д.А. Бизяев, Р.И.Хайбулин, П.А.Просеков, В.М. Каневский. // Прикладная физика. – 2017. – №4. – С. 60-65.
13. Трансформация структурного состояния металлокерамической смеси ZnO-Zn в ходе механического активационного воздействия. / Муслимов А.Э., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Абдуев А.Х., Киолерио А. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 1. – С. 143.
14. Процессы газофазной кластеризации при магнетронном распылении цинка. / Муслимов А.Э., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Абдуев А.Х., Алиханов Н.М., Эмиров Р.М. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 1. – С. 130.
15. Строение оксидных пленок, полученных отжигом пленок алюминия на (0001) сапфировых подложках. / Буташин А.В., Муслимов А.Э., Васильев А.Л., Григорьев Ю.В., Каневский В.М. // Прикладная физика. – 2016. – № 6. – С. 77-82.
16. Нанорельефная поверхность сапфира как отражение кристаллической структуры. Ее применение в технологии нитридов. / Буташин А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Бабаев В.А., Вовк Е.А. // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – № 2. – С. 1.
17. Характеризация монокристаллических подложек лейкосапфира рентгеновскими методами и атомно-силовой микроскопией. / И.А. Прохоров, Б.Г. Захаров, В.Е. Асадчиков, А.В. Буташин, Б.С. Рошин, А.Л. Толстихина, М.Л. Занавескин, Ю.В. Грищенко, Муслимов А.Э., И.В. Якимчук, Ю.О. Волков, В.М. Каневский, Е.О. Тихонов. // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – № 3. – С.490-496.
18. Упорядоченные наноструктуры золота на поверхности сапфира: получение и оптические исследования. / Муслимов А.Э., А.В. Буташин, А.А. Коновко, И.С. Смирнов, Б.С. Рошин, Ю.О. Волков, А.А. Ангелуц, А.В. Андреев, А.П. Шкуринов, В.М. Каневский, В.Е. Асадчиков. // Кристаллография, – 2012. – Т. 57. – № 3. – С. 471-476.
19. Структурный вклад в шероховатость сверхгладкой кристаллической поверхности. / Буташин А.В., Муслимов А.Э., Каневский В.М., Дерябин А.Н., Павлов В.А., Асадчиков В.Е.// Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – № 3. – С. 473.
20. Особенности формирования террасно-ступенчатых наноструктур на (0001) поверхности кристаллов сапфира. / Буташин А.В., Власов В.П., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Федоров В.А. // Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – № 6. – С. 927-933.
21. Реальная структура эпитаксиальных пленок ZnO на подложках (0001) лейкосапфира с сверхтонкими слоями золота. / Муслимов А.Э., Буташин А.В., Колымагин А.Б., Васильев А.Л., Каневский В.М. // Кристаллография. – 2016. – Т. 61. – № 1. – С. 70-73.
22. Особенности морфологии поверхности модифицированных подложек AlN/сапфир, полученных методом термохимической нитридизации. / Муслимов А.Э., Кривоногов С.И., Крухмалев А.А., Нижанковский С.В., Сидельникова Н.С., Вовк Е.А., Будников А.Т., Адонкин Г.Т., // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – № 1. – С. 139.
23. Исследование строения пленок кристаллического теллура на различных подложках. / Муслимов А.Э., Буташин А.В., Михайлов В.И., Шапиев И.М., Исмаилов А.М., Новоселова Е.Г., Смирнов И.С., Каневский В.М. // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – № 4. – С. 616-619.
24. Рост кристаллических пленок ZnO на нитридизованной поверхности (0001) сапфира. / Буташин А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Просеков П.А., Кондратьев О.А., Благоев А.Е., Васильев А.Л., Ракова Е.В., Бабаев В.А., Исмаилов А.М., Вовк Е.А., Нижанковский С.В. // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – № 4. – С. 620-624.
25. Эпитаксия золота на структурированной (0001) поверхности сапфира. / Муслимов А.Э., Буташин А.В., Колымагин А.Б., Власов В.П., Каневский В.М. // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – № 6. – С. 964-967.
26. Особенности роста пленок Al₂O₃ на подложках (0001) Al₂O₃. / Буташин А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Ракова Е.В., Михайлов В.И., Бабаев В.А., Исмаилов А.М., Рабаданов М.Х. // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – № 3. – С. 463.

27. Подавление ростовых доменов в эпитаксиальных пленках (00010 ZnO на структурированной поверхности (0001) лейкосапфира. / Власов В.П., Буташи́н А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Бабаев В.А., Исмаилов А.М., Рабаданов М.Х. // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – № 3. – С. 467.
28. Сапфировые подложки с регулярным рельефом на поверхности. / Буташи́н А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Васильев А.Л., Эмиров Ю.Н., Ракова Е.В., Голубева А.С., Клевачев А.М. // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – № 5. – С. 802.
29. Влияние ансамблей наночастиц золота на рост ZnO на поверхности (0001) сапфира. / Власов В.П., Буташи́н А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Ли Л.Е., Ракова Е.В., Бабаев В.А., Исмаилов А.М. // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – №5. – С.806.
30. Эволюция вицинальной поверхности (0001) лейкосапфира при отжиге на воздухе. В.П. Власов, А.Э. Муслимов, А.В. Буташи́н, В.М. Каневский. // Кристаллография. – 2016. – Т. 61. – №1. – С. 61-65.
31. Сверхгладкая и модифицированная поверхность кристаллов сапфира: получение, характеристика и применение в нанотехнологиях. / А.Э. Муслимов, В.Е. Асадчиков, А.В. Буташи́н, В.П. Власов, А.Н. Дерябин, Б.С. Рошин, С.Н. Сульянов, В.М. Каневский. // Кристаллография. – 2016. – Т. 61. – № 5. – С. 709-724.
32. Газофазная эпитаксия CdTe на сапфировые подложки в зависимости от ориентации газового потока. /А. Э. Муслимов, А. В. Буташи́н, В. П. Власов, В. М. Каневский. // Кристаллография. – 2016. – Т. 61. – №.6. – С. 982-987.
33. Контролируемое формирование графеновых слоев термодеструкцией SiC в потоке атомов железа/[Текст] / А.В. Буташи́н, А. Э.Муслимов, В.М. Каневский. // Прикладная физика. – 2018. – №3. – С. 60-65.
34. Обратный магнитоэлектрический эффект в нанокристаллах феррита висмута /[Текст] / А.В. Буташи́н, Муслимов А.Э., В.М. Каневский. // Прикладная физика. – 2018. – №2. – С. 53-57.
35. Анализ шероховатости поверхностей методами рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии. / Асадчиков В.Е., Кожевников И.В., Рошин Б.С., Волков Ю.О., Муслимов А.Э., Каневский В.М., Занавескин М.Л. // Мир измерений. – 2012. – №7. – С. 11-17.
36. Неювелирное призвание сапфира. Буташи́н А.В., Муслимов А.Э., Каневский В.М., Федоров В.А. //Природа. – 2013. – № 11. – С. 4-9.
37. Formation of smooth AlN films on the sapphire substrates. A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky, A.V. Butashin // International Workshop on Nitride Semiconductors (Wroclaw, August 24-29, 2014). – Wroclaw, Poland. – Book of thesis. – WeGP55.
38. Relationship Between Atomic Structure and the Roughness of Supersmooth Crystal Surface. Butashin A.V., Muslimov A.E., Kanevsky V.M., Deryabin A.N., Roshchin B.S., Asadchikov V.E. // 5th International Workshop on Nuclear Resonance Scattering of Synchrotron Radiation: Status, Highlights, Methodology and Trends (21-23 September 2015, DESY, Hamburg), 21-23 сентября 2015.
39. Sapphire for high-resolution x-ray optics: detailed microstructure. Asadchikov V.E., Muslimov A.E., Roshchin B.S. // XTOP 2014. Villard-de-Lans. France.2014.
40. X-ray studies of metal-semiconductor heterostructures for spintronics. Asadchikov V.E., Dugaev V.K., Hansen W., Khmelenin D.N., Slobodskyy T., Volkov Y.O., Wolski S., Zhigalina O.M., A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky, A.V. Butashin. // 12th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP-2014, Villard-de-Lans. France. 2014.
41. Supphire Substrates With The Regular Relief Surface. A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky, A.V. Butashin // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-17. University of Warsaw Warsaw (Poland). 11th – 16th August. 2013. Book of thesis. P.308.
42. The effect of charge composition on the microstructure of CdZnTe single crystals grown by sefl-seeding. // A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky, A.V. Butashin.17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy - ICCGE-17. University of Warsaw Warsaw (Poland) 11th – 16th August, 2013. Book of thesis. P.395.
43. Глава в монографии
V. E. Asadchikov, A. V. Butashin, V. M. Kanevsky, A. E. Muslimov, and B. S. Roshchin. Synthetic Sapphire: Growth and Surface Investigations // in book Sapphire: Structure, Technology, and Application, ed. I. Tartaglia, Nova Science Publishers, NY, 2013, P. 35-73.