Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

На правах рукописи

# Муслимов Арсен Эмирбегович

# Управляемая перестройка поверхности кристаллических подложек для формирования эпитаксиальных наноструктур

Специальность 01.04.18 - «Кристаллография, физика кристаллов»

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

> Научный консультант: доктор физико-математических наук Каневский Владимир Михайлович

Москва 2018

# оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. Твердофазные превращения в приповерхностных слоях
кристаллических подложек. Применение кристаллических подложек с
модифицированной поверхностью в современных технологиях.
(Литературный обзор)15
1.1. Особенности синтеза эпитаксиальных пленок с использованием
твердофазных реакций
1.2. Твердофазная рекристаллизация (перестройка) поверхности
кристаллов сапфира. Применение сапфировых подложек в современных
технологиях
1.2.1. Перестройка поверхности сапфировых (α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) подложек
различных ориентаций
1.2.2. Применение сапфировых подложек с модифицированной
поверхностью в эпитаксиальных технологиях
1.2.3. Формирование ансамблей наноостровков золота различной
морфологии на сапфире
1.2.4. Олеофобные свойства поверхности подложек сапфира 51
1.2.5. Формирование микрорельефа на поверхности сапфира 52
1.3. Модифицирование электрического рельефа поверхности подложек. 53
1.4. Фазообразование в оксидах переходных металлов в процессе отжига 56
1.5. Термодеструкция кристаллов SiC в вакууме. Формирование
композитных структур металл-графен
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1
ГЛАВА 2. Методика эксперимента
2.1. Термический отжиг в воздушной атмосфере
2.2. Термическое нанесение пленок и отжиг в вакууме 67
2.3. Твердофазные методы получение нитридных слоев на подложках
сапфира
2.4. Нанесение пленок методом магнетронного напыления
2.5. Методы исследования
2.5.1. Методы сканирующей зондовой, туннельной микроскопии 75
2.6. Развитие методов атомно-силовой микроскопии для детальной
диагностики нанопокрытии
2. /. Методология проведения измерении и оценки шероховатости для
сверхгладких поверхностеи с упорядоченной ГСН
2.8. Методы исследования механических своиств 104
2.9. Исследование однородности рельефа и механических своиств
приповерхностных слоев пластин сапфира диаметром 5
2.10. Оценка погрешности измерении
выводы к і лаве 2114

П	оверхности сапфира на процессы гетерогенного зародышеобразо
Π	олупроводниковых пленок ZnO, AlN, CdTe, α- Fe2O3
И	металлических пленок Аи
	3.1. Исследование процессов формирования первичной ТСН на
	поверхности сапфира
	3.2. Эволюция ТСН на поверхности сапфира в процессе отжига
	<i>3.2.1.</i> Эволюция ТСН на С-подложках сапфира
	3.2.2. Эволюция TCH на R- подложках сапфира
	3.2.3. Эволюция ТСН на А- подложках сапфира
	3.3. Подавление доменной структуры в пленках (0001) ZnO на
	can $\phi$ up e c 1 CH поверхности
	3.4. Твердофазный синтез эпитаксиальных пленок AIN на С-
	3.4.1. Метод термохимической нитридизации
	и сапфире с ТСН поверхности
	3 5 Газофазная эпитаксия СdTe на сапфировых полложках с TCH в
	зависимости от ориентации газового потока
	3.6. Твердофазная эпитаксия пленок (012) α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	3.7. Твердофазная эпитаксия неполярных пленок AlN
	3.8. Эпитаксия пленок золота на подложках сапфира с ТСН поверхи
	3.9. Электрическая активность ступеней поверхности сапфира
	3.10. Исследование оптических свойств слоев золота на сапфировы
	подложках различной морфологии
	ВЫВОЛЫ К ГЛАВЕ 3
Г.	ЛАВА 4. Эпитаксиальный рост пленок ZnO на сапфире с приме
5v	ферных слоев AIN и Au
·	4.1. Гетероэпитаксия пленок ZnO на подложках сапфира с буферны
	слоями AlN
	4.2. Эпитаксия пленок ZnO на подложках сапфира с буферными сло
	золота
	4.3. Электрофизические параметры пленок ZnO
	4.4. Рост вискеров ZnO по механизму пар-кристалл
	ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4
ן ין	IARA 5 Молифицирование электрофизических и олеофобных
ר י נ <b>ח</b> ו	верхности подложек сапфира
	5.1. Влияние поверхностного заряла полложек на осажлаемые на ни
	слои
	5.2. Модифицирование электрофизических свойств поверхности
	сапфира путем внедрения ионов титана. Эпитаксия пленок TiO <sub>2</sub> на
	сапфире

сапфира на ее олеофобные свойства	203
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5	209
ГЛАВА 6. Твердофазный синтез пленок Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BiFeO <sub>3</sub> , CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на подложках сапфира с TCH	211
6.1. Эпитаксия пленок Al2O3 на подложках сапфира с TCH.	
Формирование микрорельефа методом окислительного отжига	
микроструктур алюминия	211
6.2. Твердофазная эпитаксия пленок феррита висмута BiFeO <sub>3</sub> (BFO)	
на сапфире. Магнитоэлектрический эффект	220
6.3. Твердофазная эпитаксия пленок CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CFO) и NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NFO) н	ia
сапфире. Влияние внутренних и эпитаксиальных	
напряжений на магнитные свойства пленок	230
6.4. Твердофазная эпитаксия пленок β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на подложках	
сапфира. Исследование их фотопроводимости в "солнечно-слепой"	
ультрафиолетовой области	248
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6	266
ГЛАВА 7. Фазообразование в приповерхностных слоях сколов (001)	
кристаллов V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiC в процессе вакуумного отжига	269
7.1 Исследование сколов кристалла V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Эталонный образец для	
калибровки СТМ	269
7.2. Фазовые превращения в приповерхностных слоях сколов	
кристалла V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> после отжига в вакууме	273
7.3. Термодеструкция приповерхностных слоев SiC в потоке атомов	
железа. Формирование композитных структур железо/графен	278
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 7	290
Основные результаты работы	292
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ РАБОТЫ	293
Благодарности	296
Список литературы	397

# введение

Эпитаксия закономерным образом определяет нарастание ориентированных поверхности кристаллов исходной фазы. С слоев на 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 подобие совершенства пленок является структурно-геометрическое кристаллических решеток И подложки учете пленки при 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 [1,2], что напряженное состояние в эпитаксиальных пленках некоторых материалов позволяет реализовать свойства, доступные объемным аналогам только в экстремальных условиях. Так, например, мультиферроик BiFeO<sub>3</sub>(BFO) проявляет свои магнитные свойства в сильно состоянии. В объемном материале BFO намагниченность напряженном компенсирована ввиду наличия спиновой сверхструктуры (циклоиды). Присутствие значительных упругих напряжений на границе раздела BFO и подложка [1] может позволить существенно снизить величину критического поля перехода из состояния с пространственной модуляцией спинов в Другим однородное магнитное состояние. примером может служить экстремально высокое значение коэрцитивного поля В напряженных нестехиометрических пленках CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CFO) [2]. 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 [3] 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" [4], 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 [5,6]. 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). вицинальных срезов оксидных кристаллов сапфира Для типа предпочтителен отжиг на воздухе. Такая обработка приводит к формированию террасно-ступенчатой наноструктуры (ТСН) с атомно-гладкой 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 наноуровне). Кроме того. на такие подложки можно рассматривать как эффективный шаблон для самоорганизации металлических применяемых в устройствах фотоники, в нанокластеров, 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.

Особенностью перестройки поверхности подложек из оксидов переходных металлов типа пятиокиси ванадия в результате вакуумного отжига является формирование на поверхности новых фаз низших оксидов, 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 поверхности и образованию фаз графита и графена. Проведение процесса термодеструкции поверхности карбида кремния с одновременным нанесением других материалов позволило бы формировать низкоразмерные структуры с свойствами. например, низкоразмерные новыми магнитные структуры, графеновыми ассоциированные с 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;

особенностей физических свойств -исследование металлических, полупроводниковых, сегнетоэлектрических, магнитных пленок на подложках сапфира, полученных методом твердофазного синтеза и изучение зависимости свойств ОТ условий получения, структурного совершенства этих И эпитаксиальных напряжений;

 характеризация 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 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, BiFeO<sub>3</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, диэлектрические пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- модельный белок лизоцим, олеиновая кислота.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- 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.

- з. Впервые показано, что наличие террасно-ступенчатой наноструктуры поверхности подложек сапфира способствует гетероэпитаксиальному росту слоя, даже при значительном несоответствии параметров решетки на раздела (до 18 %). В эпитаксиальных пленках оксида цинка границе наблюдалось подавление роста 30 градусных доменов благодаря структурированию поверхности. Продемонстрировано, 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 притягивающего взаимодействия оценка незаряженного куполообразного наноостровка с равномерно заряженной ступенью, как частного случая электрических границ, существующих на поверхностях диэлектрических кристаллов.
- Впервые предложена методика роста эпитаксиальных пленок AlN на сапфире прямой высокотемпературной нитридизацией предварительно нанесенных слоев алюминия посредством твердофазных химических реакций.
- 5. Впервые проведены исследования плазмонных 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-VO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> путем твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Показано, что в полученных образцах наблюдается пропускание в оптическом диапазоне и переход в низкоомное состояние при температуре 61.5°C.
- 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 ±10В без нанесения обменно-связанных слоев.

 Впервые предложена методика твердофазного синтеза пленок системы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающих фотопроводящими свойствами в "солнечнослепой" области ультрафиолетового спектра, отжигом на воздухе исходной металлической пленки сплава галлий–индий на подложках сапфира.

## Практическая значимость работы:

1.Предложенный способ управляемой твердофазной рекристаллизации(перестройки) поверхности сапфира путем формирования высокопериодичной ТСН с высотами ступеней 0.22 и 0.44 нм на поверхности C- пластин сапфира, а также периодичных структур с высотой 0,24 нм и 0,36 нм *R*- пластин соответственно, может найти широкое на поверхности А-и применение В эпитаксиальных технологиях формирования И для 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.

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

4. Развитая 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 магнитной НИХ 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  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. Продемонстрированная 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiC разработан комплекс методов, позволяющий управляемо изменять морфологию электрофизические свойства поверхности с целью ИХ дальнейшего И использования в качестве подложек для осаждения слоев различного Для сапфира функционального назначения. проведена перестройка наноструктуры поверхности пластин разных ориентаций с помощью отжига на электростатический рельеф воздухе И создан 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 поверхности сапфира, модифицирования оказывающего ориентирующее влияние на начальных стадиях роста пленок ZnO, CdTe, AlN, включающего твердофазную рекристаллизацию поверхности сапфира с образованием атомногладкой террасно-ступенчатой наноструктуры, изменение электрофизических свойств поверхности сапфира путем предварительного облучения внедрения электронным пучком И примесных титана атомов 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.

пленок ферритов никеля и кобальта 4. Методика получения С использованием процессов твердофазного позволяющая синтеза. 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 исследований них. Результаты магнитоэлектрического эффекта В нанокристаллах мульферроика феррита висмута ромбоэдрической фазы.

5 Установленная зависимость фотопроводящих свойств В ультрафиолетовой "солнечно-слепой" области (λ= 200 – 300 нм) пленок системы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом твердофазного синтеза, от их структурно-фазового состава. Новые методы высокотемпературного окисления на воздухе и прямой высокотемпературной нитридизации в чистом азоте нанесенных алюминиевых структур, предварительно позволяющие формировать как регулярный микрорельеф, так и эпитаксиальные пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN без использования трудоемких методов фотолитографии, ионного травления и токсичных реагентов.

6. Методика оценки шероховатости поверхностей с террасноступенчатым рельефом, включающая: оценку минимальных параметров шероховатости на основе модели ступенчатой поверхности; исследования шероховатости вицинальных срезов кристаллов; использование сколов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 экспериментальных проведении исследований, a также разработка И апробирование методик атомно-силовой микроскопии (ACM), анализ полученных результатов и представление их к печати. Расчет оптических спектров проводился сотрудником МЛЦ 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 ЕХМАТЕС 06, Испания, 14-17 мая 2006 г; 10 the European Conference on Non-destructiveTesting, Moscow, 2010, June 7-11; XXIV, XXV Российских конференциях по электронной микроскопии PKЭM-2012; 17-th International Conferenceon 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 6<sup>th</sup> Szeged International Workshopon 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 рисунок, 18 таблиц.

ГЛАВА 1. Твердофазные превращения в приповерхностных слоях кристаллических подложек. Применение кристаллических подложек с модифицированной поверхностью в современных технологиях. (Литературный обзор)

Бурное развитие микроэлектроники связано с интенсивным внедрением в неё тонкоплёночных элементов. Основными физико-химическими процессами, наиболее связанными С оптимальным применением тонкопленочных технологий являются твердофазные превращения и основанные на них методы твердофазного синтеза. Они одновременно являются и наиболее доступными способами синтеза функциональных тонкопленочных материалов, благодаря своей технологической простоте, и основным фактором, нарушающим микроструктуру и фазовый состав тонких плёнок в процессе эксплуатации интегральных схем и других элементов электроники. Несмотря на очевидное доминирование диффузионных процессов при твердофазных превращениях в они плохо объясняются диффузионным механизмом. Из твердых телах, экспериментальных данных следует, что при отжиге образцов при достижении некоторой температуры твердофазные превращения могут проходить в течение нескольких секунд. Коэффициент диффузии при этом должен быть близок к коэффициенту диффузии в жидкой фазе, что обосновать не может наблюдаемые в экспериментах результаты. Таким образом, накопление экспериментального материала является актуальной задачей для дальнейшего понимания процессов твердофазных превращений и условий формирования конкретной фазы.

Принципиально процессы твердофазных превращений можно разделить на два типа: твердофазные реакции и процессы рекристаллизации. Более подробно мы обсудим их далее.

# 1.1. Особенности синтеза эпитаксиальных пленок с использованием твердофазных реакций

Известно, что коэффициент диффузии в веществах в твердом состоянии является малой величиной, в сравнении с жидкостями и газами. До середины прошлого века был действенным основной принцип «тела не вступают в реакцию, если они не жидкие». Однако накопленные экспериментальные данные в дальнейшем заставили в этом усомниться и понять, что реакции могут проходить в веществах в твердом состоянии и даже при низких температурах.

Твердофазные реакции - химические реакции, где как минимум один из реагентов находится в твердом состоянии. Основные твердофазные реакции и превращения можно представить следующими уравнениями (где *T<sub>i</sub>* — твердофазный реагент или продукт [7]):

Реакции типа T1 => T2

*Реакции типа T1 + T2 => T3* 

Реакции типа T1 + T2 => T3 + T4

Первый тип определяет обратимые и необратимые превращения одной полиморфной модификации в другую при определенном давлении И температуре. Реакции второго типа широко используются для синтеза многочисленных материалов со специфическими магнитными, электрическими, оптическими, теплофизическими свойствами и будут использованы в этой работе. Третий тип реакций, как правило, нежелателен, так как происходит взаимодействие матрицы и наполнителя или пленки с подложкой, на которую эта пленка наносится плазменным или лазерным напылением. Твердофазные реакции в отличии от жидкофазных и газофазных отличаются протеканием в гетерогенных системах, появлением или исчезновением фаз, большим числом стадий взаимодействия, незначительными промежуточных изменениями энтальпии, энтропии, топохимическим характером.

Одной из отличительных особенностей реакций в тонких пленках при значительно меньших они могут протекать является то, ЧТО температурах, чем в объемных образцах. Твердофазные реакции в тонких пленках могут инициироваться даже во время осаждения или при комнатной температуре. Попытки анализа низкотемпературных реакций в тонких пленках на основе диффузии встречают большие трудности. В настоящее время общепризнанно, что основную роль во многих реакциях в тонких пленках играет диффузия и перенос вдоль границ зерен. Диффузия по границам зерен в поликристаллических пленочных образцах протекает в десятки раз быстрее, чем объемная диффузия. Считается, что большой массоперенос при низких температурах обусловлен высокой дефектностью тонких пленок. Дефекты не только ускоряют взаимодиффузию, но и определяют во многих случаях уровень прореагировавшего вещества. Несмотря изобилие экспериментальных данных, относящихся на К процессам диффузии по границам зерен в тонких пленках, до сих пор не существует полной теории, правильно объясняющей большой массоперенос в этих системах. В диффузии по границам зерен предполагается, что диффундирующие атомы движутся вдоль границ зерен, а затем диффундируют внутрь зерен образуют новую фазу. Однако И фазообразования экспериментальные исследования В тонких поликристаллических пленках существенно отличаются от теоретических построений, основанных на диффузии вдоль границ зерен. За счет большого коэффициента диффузии обеспечивается большой поток вещества вдоль границ зерен, малая доля которого уходит в объем зерен, образуя твердый раствор в зернах по обе стороны от границы зерен. Для образования фазы нужен большой поток вещества к поверхности, но в большинстве случаев поток от границ зерен очень мал. При таких условиях увеличение толщины слоя образующейся фазы должно следовать зависимости  $\sqrt{t}$ , как при

объемной диффузии, однако в экспериментах это зачастую не выполняется.

Другим важным вопросом в твердофазном синтезе в тонких пленках является последовательность фазообразования при синтезе. На диаграммах состояния, как правило, имеется несколько соединений. Но эксперимент показывает, что не все равновесные фазы присутствуют в качестве доминирующих фаз во время образования соединения в тонкопленочных системах.

Последняя стадия - твердофазная эпитаксия, определяет рост ориентированной В потенциальном поле поверхности подложки монокристаллической действие факторов, пленки под таких как полиморфный фазовый переход, остаточные деформации, ориентационные эффекты и влияние размера зерна.

# 1.2. Твердофазная рекристаллизация (перестройка) поверхности кристаллов сапфира. Применение сапфировых подложек в современных технологиях

Атомная поверхности полубесконечного структура кристалла, образовавшаяся в результате скола или механического среза, принципиально отличается от объемной вследствие того, что поверхностные атомы, имеющие соседей только с одной стороны, отличаются характером межатомных связей. Такая поверхность в момент скола, вследствие ненасыщенности связей обладает значительной, по сравнению с объемной, энергией и будет на атомарном уровне самопроизвольно перестраиваться. К самопроизвольным процессам можно отнести релаксацию и реконструкцию. Под релаксацией поверхности понимается отличие расстояний между последними кристаллографическими плоскостями, параллельными плоскости границы с вакуумом, от расстояний между такими же плоскостями в объеме. При этом предполагается, что атомов В последней плоскости полностью расположение совпадает С

расположением атомов во всех остальных параллельных ей плоскостях. Релаксация подразделяется на нормальную и латеральную. Нормальная релаксация соответствует случаю, когда атомная структура верхнего слоя та же, что и в объеме, но расстояние между верхним и вторым слоем отличается от расстояния между плоскостями в объеме. При этом отклонение от объемного значения межслоевого расстояния затухает с глубиной. В дополнение к нормальной релаксации иногда имеет место однородное смещение верхнего слоя параллельно поверхности. В этом случае говорят о латеральной релаксации. В случае, когда поверхность имеет симметрию и периодичность, отличающиеся от таковых для плоскостей в объеме, говорят о реконструкции. Возможны случаи, когда решетка сохраняется, но атомное строение двумерной элементарной ячейки изменяется. Такая перестройка также относится к реконструкции. В зависимости от того, сохранилось ли неизменным число атомов в верхнем слое (или слоях), реконструкция подразделяется на консервативную и неконсервативную. При консервативной реконструкции число атомов сохраняется и реконструкция заключается только в смещении поверхностных атомов из их идеальных положений. При неконсервативной реконструкции число атомов в реконструированном слое отличается от объема. Как нетрудно понять, самопроизвольная перестройка поверхности определяется только структурой и симметрией кристалла и управлять этим процессом проблематично.

В отличии от самопроизвольной перестройки, при внешних воздействиях, таких как термическая обработка, химическое воздействие, электронное и ионное облучение, можно инициировать твердофазную рекристаллизацию приповерхностных слоев кристаллов. Вполне логично предполагать, что контролируемое внешнее воздействие позволит управлять перестройкой поверхности кристаллов. Однако, на сегодняшний день имеется исключительно богатый экспериментальный материал и отсутствует научнообоснованное понимание закономерностей твердофазных превращений В приповерхностных слоях кристаллов. Одной из принципиальных задач

решаемых в данной работе является обнаружение и обоснование закономерностей управляемой твердофазной перестройки кристаллических подложек различной структуры и химического состава в процессе отжига в различных средах.

Поскольку морфология поверхности определяется ее микрогеометрией и электрической активностью отдельных ее участков [6], то и управляемая перестройка может касаться как геометрического, так и электрического рельефа. Термообработка является наиболее простым в применении и при этом многофункциональным процессом - в зависимости от материала и условий проведения процесса позволяет только не отчистить поверхность OT адсорбированных примесей, летучих соединений, НО привести И К трансформации приповерхностных слоев с точностью нанометров. ДО Термообработка не способна формировать электрически активные центры. В отличие от термообработки, метод химического травления позволяет развить электрический рельеф поверхности. Химическое травление основано на использовании, обладающих большой реакционной способностью, химически активных веществ и подразделяется на несколько видов, основными из которых являются газовое и плазмохимическое. Отсутствие избирательности метода химического травления не позволяет контролировать геометрию поверхности, Электронное что является его существенным недостатком. облучение позволяет формировать активный электрический рельеф, однако энергии электронов недостаточно для влияния на геометрию поверхности. В отличие от электронного травления, ионное, в зависимости от используемых энергий позволяет, как растравливать поверхность кристаллов, так и контролируемо имплантировать заряженные ионы в его приповерхностные слои. Достоинством ионного травления является преимущественное травление в направлении нормали к поверхности, что обеспечивает хорошие результаты при локальной обработке, так как практически отсутствует боковая составляющая скорости травления. Недостатком можно считать низкую скорость травления (0,1–1 нм/с). Резюмируя вышесказанное можно отметить, что в эпитаксиальных технологиях

применение предварительной термообработки подложек может позволить решить проблему управляемого контроля геометрического рельефа поверхности с точностью до нанометров, а также проблему масштабирования процесса на подложки большего диаметра, в частности 2,3 дюйма. Метод предварительной ионной обработки поверхности может быть также применен в эпитаксии, однако существенно усложняется технологическая часть процесса получения пленок. В работе предполагается В качестве метода формирования электрически-активных центров опробовать методику внедрением атомов четырехвалентного титана в приповерхностные слои сапфировых подложек путем предварительного нанесения наноразмерных титановых слоев и дальнейшего отжига.

Проанализируем имеющиеся литературные данные по твердофазной рекристаллизации (перестройке) поверхности оксидных кристаллов на примере сапфира.

# 1.2.1 Перестройка поверхности сапфировых (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) подложек различных ориентаций

Для оксидов металлов с постоянной валентностью (Са, Be, Mg, Al и др.) характерна термостойкость (высокая температура плавления). Наиболее востребованным в электронике подложечным кристаллом из оксидов, благодаря своим химическим, диэлектрическими механическим свойствам [8]), (коэффициент ПО шкале Mooca является сапфир  $(\alpha - Al_2O_3).$ 9 Кристаллизуется в структуре корунда с параметрами *a*=4.758 Å, *c*=12.991 Å. Высокотемпературный отжиг (1200°С) кристаллов сапфира в вакууме при остаточном давлении в камере  $P_{ocm} \sim 1.3 \times 10^{-3}$  Па приводит к обеднению поверхности кислородом и нарушению стехиометрии оксида алюминия в приповерхностном слое [9]. При этом взамен слегка искаженной структуры сапфира [10] на поверхности образуются структуры, отличные от структуры сапфира метрикой и симметрией. При нагревании до температур свыше 1600°С в вакууме сублимация и структурные искажения поверхности сапфировых пластин становятся особенно заметны [11]. Подготовленные таким способом

подложки сапфира, скорее всего, будут непригодны для использования в В эпитаксиальных технологиях. то же время ОТЖИГ на воздухе разориентированных сапфировых подложек может приводить к существенной морфологической перестройке поверхности без структурных изменений и с TCH. образованием атомно-гладкой Основными плоскостями сапфира являются *C*(0001), *R*(1102), *A*(1120), *M*(1100) (рис.1.1[12]).



Рис.1.1. Схема плоскостей и направлений в кристалле сапфира [12].

### Перестройка рельефа поверхности С-(0001) сапфира

На вицинальной подложке сапфира, для которой нормаль к плоскости (0001) подложки составляет с направлением <0001> угол  $\alpha$  менее 1°, после сверхгладкой полировки формируются ступени с шероховатыми границами, вследствие анизотропии ее поверхностной энергии. Далее в процессе высокотемпературного отжига на воздухе формируется [13-17] ТСН с гладкими границами. Было установлено, что использование сапфировых пластин с ТСН при молекулярно-лучевой эпитаксии ряда полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{II}B^{V}$  приводит к заметному повышению структурного совершенства кристаллических слоев этих соединений [18-22]. Также ТСН на сапфировых

(0001) подложках использованы для формирования на них упорядоченных ансамблей металлических (Fe, Au) наноостровков и полупроводниковых (ZnO) нанопроводов [23-25], и в качестве тестовых образцов в метрологии нанометрового диапазона [26]. В ряде работ изучено влияние температуры отжига сапфировых пластин и величин вицинальных углов их поверхностей на метрику и структуру ТСН [13, 20, 24, 27]. В этих работах для получения ТСН на вицинальных (0001)сапфировых пластинах, разориентированных ВДОЛЬ направлений  $[1\bar{1}00]$  и  $[11\bar{2}0]$ , проводили отжиг на воздухе при температурах 1000-1500°С в течение 1-10 часов. При этом в «мягких» режимах отжига (температура 1000-1100°С, время 1 час) на сапфировых пластинах с вицинальными углами до 0,67° относительно сингулярной грани (0001) формируются, как правило, ТСН с минимальной высотой ступеней ~0,22 нм (т.н. моноступени), соответствующие минимальному расстоянию между кислородными слоями в кристаллической решетке сапфира (1/6 параметра решетки) (рис.1.2) [28], и шириной в диапазоне 30-1000 нм в зависимости от вицинального угла.



Рис. 1.2. Теоретическая модель [28] ТСН на (0001) сапфире, сформированной кислородными слоями.

Для TCH, полученных на сапфировых пластинах в результате отжига, как правило, выполняется соотношение:

$$h = d \times tg\alpha, \tag{1.1}$$

где *h*- высота ступеней ТСН, кратная величине 0,22 нм, *d* - ширина ступеней ТСН и α - вицинальный угол.

Увеличение температуры и времени отжига, в общем случае, приводит к формированию ограненных террасных структур с существенно большими высотами ступеней (до 3 нм и более).

# Перестройка рельефа поверхности R- (1102) сапфира

*R*–срез сапфира имеет псевдосимметрию четвертого порядка и обычно используется в эпитаксиальной технологии "кремний на сапфире" [29, 30]. Рассогласование решеток, в случае *R*-среза сапфира, составляет 4.4% в направлении [100] Si  $\|[\bar{1}101]Al_2O_3$  и 12.3% в направлении [010] Si  $\|[11\bar{2}0]Al_2O_3$  [29]. При этом, исследований влияния шероховатости поверхности подложек сапфира на эпитаксию кремниевых пленок в литературе не обнаружено.

Зачастую сапфир используется в эпитаксии пленок со структурой вюрцита. В этом случае, важным в оптоэлектронике является степень полярности различных ориентаций. Внутренние спонтанные электрические поля в полярных пленках при гетероэпитаксиальном наращивании на Ссапфировые подложки препятствуют рекомбинации зарядов и образованию фотонов [31]. Целесообразным является развитие методов роста пленок вюрцитов В неполярном или полуполярном кристаллографических направлениях [32]. При этом поляризация в направлении, перпендикулярном поверхности слоя, уменьшается в случае полуполярных слоев и равна нулю, в случае неполярного слоя. Для выращивания пленок со структурой вюрцита «неполярных» А-ориентаций предпочтительными оказываются ориентирующие *R*-подложки сапфира. В работе [33] изучалось влияние разориентации плоскости *R* сапфира на эпитаксию нитридов *А*-ориентации. Использовались разориентации до 1° вокруг осей  $[11\overline{2}0]$  и  $[1\overline{1}01]$  в двух противоположных направлениях.



Рис. 1.3. Схема разориентаций *R*-плоскости сапфира [33].

Отмечается, что поворот вокруг оси [1120] существенно влияет на качество пленок GaN, однако не исследуется влияние микрогеометрии поверхности сапфира. Более подробно методами АСМ исследуется зависимость ТСН для *R*-плоскости сапфира от разориентации *θ* вокруг оси [1120] (отрицательный разворот на рис. 1.3) в [34] и ее влияние на эпитаксию пленок GaN ориентированных А-плоскостью. Авторами отмечается, что высота ступеней и ширина террас зависят от угла  $\theta$  и уменьшаются от 156 до 26 нм по ширине и от 0.44 нм до 0.21 нм по высоте при изменении угла θ от 0,12 до 0,65°. В [35] рассматривается разориентация *R*-пластин сапфира в направлении  $[1\overline{1}00]$  и высота ступеней, определенная методами ACM, оказалась порядка 0,29 нм. ТСН с волнистыми границами на *R*-срезе сапфира с шириной террас порядка 1100 нм и высотой 0,36 нм после отжига на воздухе при 1273К были обнаружены в [36], однако авторами не указывается, вдоль какого направления задавалась разориентация. Методом контроля послойного роста пленок оксида *R*-плоскости сапфира использованием алюминия на с осцилляций интенсивности отражений ДБЭ проведены исследования [37] и найдена величина высоты островков порядка 0,34 нм.

Плоскость R(10T2)	RHEED 0.34	асм 0.36±0.03	(-AIAI- -OO- -AIAI- -OO-	-AIAI- -OO- -OO- -AIAI-	(↓)	-OO- -AlAl- -OO- -AlAl-
			(-00-)	(-6-6-)		(-öö-)

Рис. 1.4. Данные ДБЭ и АСМ, а также схема атомной структуры R-плоскости сапфира [37]. Эти данные подтверждены методом АСМ и получена высота порядка 0,36нм, которая находится в хорошем соответствии с теоретическими расчетами (рис.1.4.) [37] и экспериментальными исследованиями [36].

# Перестройка рельефа А- $(11\overline{2}0)$ сапфира.

Как отмечалось выше, неполярные пленки соединений со структурой вюрцита *А*-ориентации можно получить с использованием подложек *R*-срезов сапфира. При использование подложек А-среза сапфира обычно растут пленки С-ориентации [38-41]. По этой причине, видимо, А-срезы сапфира редко используются в нитридных технологиях. В [42] отмечено успешное применение А-среза сапфира при эпитаксии пленок (111) оксида индия-олова (ITO). При анализе литературных данных было обнаружено лишь несколько работ, в которых исследовался процесс формирования ТСН на А-срезе сапфира. В [43] была задана разориентация A-среза величиной 1.03° в направлении [1100] с небольшим отклонением от [0001] и авторами отмечено формирование ступеней формы "зиг-заг" и "петель", образованных плоскостями (0001) и (1100) при температуре отжига 1000° С в течение 3 часов. По мере формирования широкой террасы ступени накапливается напряжение и по достижении определенного размера происходит релаксация напряжений с образованием больших микронных "петель". Авторами [43] поясняется отсутствие визуализируемых "петель" на С- и R-срезах их атомарными размерами, благодаря низкой энергии образования граней ступеней и более хорошо строгой разориентацией. Эти представления согласуются С результатами работ [44, 45], в которых проводилось моделирование поверхностных энергий кристаллов сапфира и сравнивалось с результатами

экспериментов. Была получена следующая последовательность минимальных значений поверхностной энергии, нормированной на площадь

$$C\{0001\} < R\{1\overline{1}02\} < A\{11\overline{2}0\} < M\{1\overline{1}00\}$$
 (1.2)

Это соотношение частично подтверждалось методом оценки ретикулярной плотности атомов A{11 $\overline{2}$ 0} <M{1 $\overline{1}$ 00} в [14]. Минимальная высота ступеней для *A*-среза, рассчитанная из структурных данных, приводится в [37, 46] и равна *a*/2 (рис.1.5) в структуре сапфира или 0.24 нм.



Рис.1.5. Схема атомной структуры для А-среза [37] (а) и С-среза [46] (б) сапфира.

Исследования процессов эволюции TCH на А-срезах сапфира разориентированных в направлении [1010] проводили в [46-50]. Углы разориентации авторами не указаны, но отмечается [46], что ступени начинают визуально проявляться при 1200°C в виде небольших участков с ломанными ребрами. Температура 1200°С, сравнительно высокая для начала перестройки поверхности, может быть связана с значительной шероховатостью поверхности после полировки. Далее они начинают разрастаться латерально и образуются ступени высотой 0,216 нм, которые при нагреве до 1400°, достигают высот порядка 1 нм. Утверждается, что рост ступеней для А-среза является более быстрым, чем для *C*-среза. При температурах свыше 1500°С границы ступеней фасетируются (разбиваются на отдельные ограненные фрагменты) плоскостями *C*(0001) и *R*(1012) (рис. 1.6).



Рис.1.6. АСМ изображения ТСН на A-срезе сапфира при 1500°С [46] (а) и 1000°С [47] (б).

В [47] получены несколько иные результаты. Авторы варьировали длительность отжига при постоянной температуре. Ступени высотой 0,23 нм с шероховатыми границами были получены после сверхгладкой полировки. Далее образцы отжигались при температуре порядка 1000°С в течение 72 часов. На границах ступеней на А-срезе сапфира на этом этапе отжига были отчетливы видны фрагменты, сформированные *С*(0001) сапфира. После отжига при 1200°С  $R(10\bar{1}2).$ *C*(0001) И ступени фасетировались плоскостями Поскольку поверхностная плотность энергии плоскостей *C*(0001) и *R*(1012) ниже энергии плоскостей  $A(11\bar{2}0)$  и  $M(10\bar{1}0)$ , согласно (1.2), полученному моделированием в работе [44], такое изменение морфологии ступеней в процессе отжига вполне Следует отметить, что для А-срезов сапфира получение объяснимо. упорядоченной TCH является более сложной задачей, нежели для С- и Rсрезов, вследствие более высокой энергии А-плоскости.

# 1.2.2. Применение сапфировых подложек с модифицированной поверхностью в эпитаксиальных технологиях

### Эпитаксия оксида цинка ZnO

Оксид цинка ZnO представляет значительный интерес в первую очередь для разнообразных прикладных исследований. Благодаря значительной запрещенной зоне 3,3 эВ при 300К и большой энергии связи экситонов (60 мэВ) этот материал является весьма перспективным для применения в оптоэлектронных устройствах. Различные методы получения ZnO, структурные параметры и электрофизические свойства приводятся во множестве статей [51-64]. В обычных условиях термодинамически стабильной фазой ZnO является вюрцит (a = 3,25Å;c = 5,2Å). Структурные типы цинковой обманки и NaCl стабилизируются только при повышенных давлениях. Гексагональная структура ZnO (вюрцита) представлена на рис. 1.7.



Рис.1.7. Схематическое представление структуры вюрцита ZnO. *U*- параметр, определяющий отношение длины связи *в* и *с* (0,375 в идеальном кристалле), α и β (109,47°) углы связей [64].

Для получения тонких пленок оксида цинка используется большое количество различных методов, представленных в указанных обзорах, каждый из которых имеет как свои преимущества, так и недостатки. Метод магнетронного распыления имеет целый ряд преимуществ: высокая скорость распыления при небольших давлениях рабочего газа (1.10<sup>-1</sup>÷10Па) и относительно низких рабочих напряжениях (600 – 800 В); отсутствие перегрева подложки; малая степень загрязнения пленок; получение равномерных по толщине пленок на подложках большего диаметра [65, 66].

В качестве подложек используются как кристаллические (полупроводники, диэлектрики), так и аморфные материалы. В последние годы наиболее популярной подложкой для выращивания пленок оксида цинка стал сапфир (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) различных ориентаций, что связано с его высокой степенью

кристаллического совершенства, высокой химической И термической стойкостью, а также его доступностью [64, 68]. Пленки ZnO C-ориентации растут сравнительно легко на А-срезах сапфира [69], поскольку имеется соответствие параметров в сопрягающихся плоскостях ZnO и сапфира: 4x *a*(ZnO)= 4x3,25Å=13Å для ZnO и 12,99 Å параметр с для сапфира. Также из соображений близости параметров решеток сравнительно легко растут Апленки ZnO на *R*-срезах сапфира [70]. Однако, для пленок ZnO, выращиваемых на *C*-срезах имеется две основные проблемы. Рост пленки ZnO на *с*-плоскости (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет результатом образование доменной структуры [71], когда домены повернуты вокруг оси [0001] на 30°. Это связано с вероятностью двух ориентаций ZnO на плоскости с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

$$ZnO(0001)$$
||  $Al_2O_3(0001)$  и  $ZnO(10\overline{10})$ || $Al_2O_3(11\overline{20})$ ; (1.3)

$$ZnO(0001)$$
||  $Al_2O_3(0001)$  и  $ZnO(11\overline{2}0)$ || $Al_2O_3(11\overline{2}0)$ . (1.4)

Наличие таких доменов ухудшает качество получаемой пленки ZnO и, следовательно, отрицательно влияет на ее электронную структуру [72]. Так известно, что устранение доменной структуры приводит к увеличению подвижности электронов [73]. Вторая проблема – это то, что рассогласование ZnO/canфup составляет 18.4% при соотношении (1.3) и 31.8% при соотношении (1.4) [74]. Успешное подавление доменной структуры ZnO было достигнуто путем предварительной обработки поверхности подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [68,75]. В работе [74] было показано, что подавления доменной структуры пленки ZnO можно достичь увеличением отношения Zn/O<sub>2</sub>. В данной работе предлагается подход, включающий термическую обработку подложек Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) с образованием TCH, предваряющий процесс эпитаксии, и исследуется влияние TCH на структуру выращенных пленок ZnO.

Известно, что в большинстве случаев для роста одноосных наноструктур ZnO применяется методика с использованием в качестве катализатора островков золота [76,77]. Благодаря увеличению отношения поверхности к объему такие

наноструктуры проявляют уникальные физические свойства, востребованные для практических приложений [78,79]. Одним из основных способов их массового упорядоченного формирования является каталитический синтез с использованием затравочных островков золота на сапфире или кремнии [80,81]. Механизм пар-жидкость-кристалл (ПЖК) является основным при формировании вискеров [82] и заключается в создании в капле катализатора пересыщенного раствора материала из газовой фазы, в результате чего на границе капли катализатора И подложки происходит кристаллизация Недостатком растворенного материала. такого механизма является неконтролируемое загрязнение объема вискера ZnO золотом [83], а, в некоторых случаях [84], и выпадение осадка золота на боковых гранях вискера. Такие образования существенно электрофизические И влияют на фотолюминесцентные параметры функциональных материалов на основе одноосных кристаллов ZnO. Известно [85], что вискеры при каталитическом синтезе могут расти также и по механизму пар-кристалл (ПК). Островки катализатора находятся на поверхности подложки в жидком состоянии и способствуют первичному образованию зародышей ZnO в начальный период за счет избыточного давления паров над выпуклой поверхностью островка [82] и в дальнейшем адсорбируют продукты синтеза, способствуя, таким образом, локальной кристаллизации оксида цинка на его поверхности. В этом случае эпитаксиальная связь растущего вискера ZnO и подложки, в отличие от механизма ПЖК, отсутствует, И получить ориентированный ансамбль одноосных кристаллов проблематично. Известно [86], имеет место химическое взаимодействием между Zn и Au в процессе кристаллизации, с формированием соединения Au<sub>1.2</sub>Zn<sub>8.8</sub> [87], которое также кристаллизуется в гексагональной структуре вюрцита. Можно рассматривать процессы формирования тонких пленок ZnO, а также ансамблей упорядоченных вискерных кристаллов ZnO, выращенных по механизму ПК, варьируя толщиной слоя катализатора золота и его морфологией, с использованием переходных слоев по типу Au<sub>1.2</sub>Zn<sub>8.8</sub> на границе раздела  $Al_2O_3/ZnO$ .

### Эпитаксия нитрида алюминия AlN

Нитрид алюминия AlN (в обычных условиях структура вюрцита с параметрами а-0,31106 нм и с- 0,4982 нм) является наиболее подходящим качестве материалом, используемым В подложек для эпитаксии полупроводниковых гетероструктур на основе нитрида галлия при производстве электронных и фотонных устройств. Однако в настоящее время не существует оптимальной технологии выращивания кристаллов AlN. Максимальный диаметр подложек AlN не превышает двух дюймов, а их стоимость чрезвычайно высока. является использование Альтернативным путем композитных подложек (темплейтов) нитрида алюминия. Темплейты собой представляют кристаллический слой нитрида алюминия, нанесенный на относительно дешевую основу, например сапфир. Для получения темплейтов применяются различные газофазные методы [88-107]. Поскольку AlN и ZnO являются изоструктурными соединениями с близкими параметрами решеток, при эпитаксия AlN на сапфире существуют проблемы несоответствия параметров, наличия ростовых доменов в пленке, как пленки ZnO. Существует также и проблема растрескивания технологическая И отслаивания пленок при методов использовании высокотемпературных синтеза из-за различия коэффициентов термического расширения нитрида алюминия и сапфира, а также вследствие слабой адгезии на границе раздела [108,109]. Для повышения адгезионной прочности пленок и износостойкости обычно прибегают к различным методам обработки, приводящим к образованию смешанных фаз на границе раздела, промежуточных градиентных слоев. В [110,111] предложена методика термохимической нитридизации при температуре 1450°C, которая близка к температурам формирования на границе раздела фазы у-оксинитрида алюминия. Известно [112], что металлический алюминий достаточно активен и вступает с молекулярным азотом при нагревании свыше 700°C В экзотермическую реакцию, результатом которой является образование нитрида алюминия:

$$2AI + N_2 = 2AIN \tag{1.5}$$

Может быть предварительной использована методика металлизации алюминием сапфира И последующей нитридизации. Ранние попытки нитридизации слоев алюминия на монокристаллических подложках привели к получению поликристаллических текстурированных пленок AlN [113, 114] и требуют дальнейшего усовершенствования методики. В целом. анализ приведенных выше работ показывает, что авторами не рассматривается возможность совершенствования процессов эпитаксии нитрида алюминия путем перестройки поверхности сапфира с образованием атомно-гладкой ТСН. Развивая методики термохимической нитридизации И нитридизации металлизированной алюминием поверхности сапфира с использованием различных срезов (C,A,R) сапфира с TCH, можно получить универсальные методы формирования пленок AlN и гетероструктур на его основе различной полярности.

### Эпитаксия теллурида кадмия CdTe

Кубические кристаллы теллурида кадмия CdTe (в обычных условиях кубическая структура типа сфалерита с параметром a = 0,6478 нм) с научной и технологической точек зрения являются наиболее привлекательными полупроводниковыми материалами, нашедшими применение в солнечной энергетике, оптоэлектронике в качестве детекторов в широком диапазоне излучения [115–165]. Получение объемных кристаллов теллурида кадмия представляет весьма сложную задачу вследствие высокой температуры плавления. высокого давления паров компонентов и наличия фазовых переходов [166]. Поэтому предпочтительными являются эпитаксиальные пленки CdTe, для получения которых разработан ряд методов [167–170]. Однако, существует ряд недостатков, тормозящих применение эпитаксиальных пленок. Наиболее качественные пленки CdTe получают методом гомоэпитаксии, что связано со значительными затратами, поскольку для этого необходимы совершенные объемные кристаллы CdTe. При выращивании пленок на чужеродных подложках наблюдается тенденция к образованию мультидоменных структур, что приводит к высокой плотности дефектов и,

соответственно, ухудшению свойств [171,172]. Обычно наблюдаются как ориентационные, так и структурные домены, определяемые как отдельные зерна кубической гранецентрированной и гексагональной плотноупакованных структур [167]. В качестве подложек для эпитаксиальных структур CdTe представляется наиболее подходящим сапфир (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [173]. Пленки CdTe обычно растут так, что грань октаэдра параллельна базисной грани сапфира (111)  $[1^{\bar{1}}0]CdTe || (0001) [11^{\bar{2}}0]Al_2O_3$ , и рассогласование периодов решеток в этих плоскостях (*a*<sub>сапфир</sub> и *a*<sub>теллурид кадмия</sub> /√2) составляет 3.7%, что вполне допускает эпитаксиальный рост, однако существует ряд проблем. Во-первых, проблема "удержания" атомов кадмия в адсорбционном слое на поверхности подложки, связанного с высоким давлением паров кадмия даже при комнатной температуре [174]. Во-вторых, химическое взаимодействие подложка-осадок усложняет эпитаксию: согласно [170] рост пленок CdTe на сапфировых происходит путем образования трехмерных подложках зародышей по механизму Фольмера–Вебера [175]. Наличие этих факторов приводит к существенному влиянию структуры поверхности подложки, в том числе и ее изменение при различных термических воздействиях, на структуру пленок. Как наблюдается нестабильная CdTe сапфире. результат, эпитаксия на Предлагаются решения двух типов. По аналогии с работой [176], использовать методику напыления под углом к газовому потоку для получения необходимого пресыщения, миграционной активности минимального И дальнейшей нуклеации. В [176] использовалась схема перекрестного напыления из нескольких источников. Менее трудоемкой и затратной может служить методика нанесения пленок теллурида кадмия из одного источника под нормальным углом потока к входящему углу ступеней ТСН поверхности сапфира. Еще одним решением может быть формирование заряженных центров на поверхности сапфира, которые изменяют микротопографию электрически активных элементов поверхности и могут способствовать локализации мигрирующих адатомов. Известно [177-180], что предварительная обработка поверхности пучком электронов приводила к улучшению качества пленок.

Авторами показано, что активность геометрического рельефа поверхности (будь это линейные ступени роста или незарастающие ступеньки на местах выхода винтовых дислокаций) проявляется через его электрические свойства и постулируемая в [181] активность геометрического рельефа поверхности без учета электрических свойств поверхности не подтверждается. Большее влияние на зародышеобразование и рост кристаллов оказывают как точечные дефекты, с активной электрической структурой, так и микрогеометрия поверхности в целом. Микрогеометрия поверхности может влиять на зародышеобразование и рост кристаллов В случае, если электрические свойства элементов геометрического рельефа поверхности наиболее благоприятны для данной реакции кристаллизации по сравнению, в частности, с электрически активными точечными дефектами. При облучении электронным пучком на поверхности сапфира (сильный диэлектрик) формируются заряженные центры, которые изменяют микротопографию электрически активных элементов поверхности и могут способствовать локализации атомов кадмия. Однако технологический процесс не всегда позволяет предварительно обрабатывать поверхность подложки пучком электронов. В данной работе предполагается сформировать электрически-активный приповерхностный слой за счет допирования кристаллов сапфира ионами Ti<sup>4+</sup>. Согласно диаграмме состояния системы  $Al_2O_3$ -TiO<sub>2</sub> [182], предел растворимости TiO<sub>2</sub> в  $Al_2O_3$  не превышает 0.30 мол.% TiO<sub>2</sub>, причем в образцах, отожженных на воздухе, присутствуют ионы титана в различных степенях окисления – Ti<sup>4+</sup> и Ti<sup>3+</sup>. Образование дефектных центров Ті<sup>4+</sup> в кристаллической решетке сапфира сопровождается формированием вакансий по алюминию, которые обеспечивают компенсацию заряда для ионов Ті<sup>4+</sup> и действуют как ловушки носителей заряда [183].

#### Эпитаксия пленок системы $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Пленки оксидов галлия (β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и индия (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) привлекают внимание прежде всего своей высокой фотопроводимостью и возможностью совмещения в едином устройстве как эффективного зонного фильтра, так и канала

регистрации. Легированные оловом пленки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (т.н. материал ITO) широко используются в качестве прозрачных проводящих покрытий при изготовлении жидкокристаллических дисплеев, мониторов портативных компьютеров [184]. Одной из основных проблем, существующих для приборов на основе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, является длительное время релаксации фотопроводимости [185]. Пленки β- $Ga_2O_3$ перспективным материалом ультрафиолетовых (УФ)являются фотодетекторов в «солнечно-слепой» 200-280 нм области спектра [186,187]. Интересно и то, что  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассматриваются как альтернатива оксиду индия и олова Известно. для прозрачных проводящих контактов. что электропроводность различных оксидов металлов определяется дефектностью структуры, стехиометрией, отношением кислород/металл и зависят от условий получения, условий постростового отжига. Однако, аномально высокая проводимость в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сегодняшний день необъяснена окончательно. Как и в случае других окислов, эту проводимость исторически приписывали присутствию кислородных вакансии V<sub>O</sub>, в основном на основе данных о корреляции между проводимостью и парциальным давлением кислорода в процессе отжига. Расчет относительной энергии вакансий кислорода в положениях моноклинной структуры  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[188,189] неэквивалентных показывает, что кислородные вакансии не могут объяснить наблюдаемую проводимость *n*-типа, поскольку энергия их ионизации больше 1 эВ и, вероятно, обусловлена неконтролируемым допированием атомами H, Si, Ge, Sn, F, и Cl, согласно расчетам.

Хотя оба металла Ga, In принадлежат одной группе периодической системы, кристаллохимия их оксидов (β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) различна. Для обоих соединений характерен полиморфизм; устойчивая модификация In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – кубическая и имеет кристаллическую структуру биксбиита, производную от флюорита, а структура (β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – моноклинная [190]. Структурные данные и ширина запрещенной зоны соединений [191]приведены в Табл. 1.1.
	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Симметрия	моноклинная	оноклинная кубическая		
Пр. гр.	C2/m	la3		
a, b, c, Å	12.214(3),3.0371(9),5.7981(9)	10.117(1)		
β	103.83°			
<i>Е</i> <sub>запр.</sub> , ЭВ	4.76	2.9		

Таблица 1.1. Структурные данные кристаллов соединений  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ширины За запрещенной счет значительной зоны пленки β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> действительно показывают заметное увеличение фотопроводимости в спектральной области 200-280 нм по сравнению с большими длинами волн, однако такие характеристики пленок как чувствительность и величина темнового тока, важные для эксплуатации УФ-фотодетекторов, пока не получаются стабильными и сильно зависят от способа получения пленок [192]. С целью получения УФ-фотопроводящих пленок с более стабильными параметрами необходимы дальнейшие исследования системы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При выборе составов пленок следует исходить из фазовых соотношений в системе β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [193]: в богатой галлием части образуется непрерывный ряд твердых растворов с моноклинной структурой  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 48 мол.%, в богатой индием части – кубические твердые растворы с содержанием Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 10 мол.%, а другие квазидвойные соединения в системе не образуются. В литературе имеются данные [194, 195] легирования пленок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> галлием с концентрацией до ~3.31 атомных процентов, которое приводит только к уменьшению ширины запрещённой зоны. Атомы галлия замешают до 6% атомов индия в структуре биксбиита с сохранением ее кристалличности. В то же время, зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов  $(GaIn)_2O_3$  со структурой β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от концентрации индия аппроксимируется линейной функцией [191]. При эпитаксии β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> применяются обычно

подложки сапфира и обнаружена зависимость ориентации пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от ориентации подложек сапфира. С использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках *C*(0001)-сапфира выращены пленки ( $\overline{2}$  01)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> || (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [196,197]. Данные пленки действительно демонстрируют эффект усиления фототока при облучении УФ с длиной волны 254 нм, однако достижимые токи при напряжении 10 В порядка 1,4 мкА, несмотря на заметное усиление. В [198] сделана попытка вырастить пленки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной до 100 мкм методом сублимационного испарения на различных подложках сапфира (*C*(0001), *A*(11 $\overline{2}$  0), *R*(1 $\overline{1}$ 02),*M*(1 $\overline{1}$ 00) - ориентаций) и обнаружено, что все пленки имеют склонность расти плоскостью (111) параллельно подложке сапфира, независимо от ориентации. Наилучшего качества они были получены на *A*-ориентации.

#### Эпитаксия пленок диоксида титана

Диоксид титана TiO<sub>2</sub> известен в виде нескольких модификаций: кристаллы с тетрагональной сингонией (анатаз, рутил) и ромбической сингонией (брукит). Также имеются две модификации, менее распространенные в природе, высокого давления — ромбическая IV и гексагональная V. Титан в решетке рутила окружен шестью атомами кислорода. Два атома кислорода располагаются в той же плоскости, что и титан, а по два атома кислорода находятся на поверхностях, расположенных выше и ниже указанной плоскости. В ячейке находятся по две молекулы TiO<sub>2</sub>. Анатаз также построен из кислородных октаэдров с атомами Ti в центре октаэдров. Октаэдры анатаза отличаются от рутиловых расстоянием между атомами Ti и кислорода, лежащими в одной плоскости. В ячейке анатаза находятся четыре молекулы.

При нагревании анатаз необратимо превращается в рутил [199]. TiO<sub>2</sub> широко исследуется благодаря своей высокой фотокаталитической активности, которая может найти потенциальное применение для фотоиндуцированного очищения от вредных органических сложных соединений в воздухе и в воде [200, 202]. Процесс фотокаталитического окисления на поверхности TiO<sub>2</sub>

происходит только, если пленка облучается светом (или другим источником облучения) с энергией выше ширины запрещенной зоны [203-205]. Суть свойств  $TiO_2$ том, фотокаталитических заключается В что В объеме полупроводниковой частицы под действием электромагнитного излучения генерируются электрон – дырочные пары, которые при выходе на поверхность частицы TiO<sub>2</sub> окислительно-восстановительные вступают В реакции с адсорбированными молекулами. Известно, что для большинства реакций диоксид титана в фазовом состоянии анатаза проявляет более высокую активность, чем другие полиморфные модификации [206,207]. Высокая способность обусловлена фотореакционная анатаза более высоким расположением уровня Ферми, что снижает способность к поглощению кислорода и повышает степень гидроксилирования (т.е. число гидроксильных групп на поверхности) [208]. В литературе имеются данные о реакциях, в которых обе кристаллические фазы проявляют одинаковую активность [209], а также имеются сведения о более высокой активности рутила [210]. Кроме того, есть работы, в которых авторы утверждают, что смесь анатаза (70-75%) и рутила (30-25%) является более активным фотокатализатором, чем чистый анатаз [211]. Расхождение результатов может быть связано с различными факторами, такими как удельная площадь поверхности, размер пор, размер кристаллитов, способ получения, или с тем, в какой форме выражена активность. Наиболее оптимальными подложками для получения пленок рутиловой фазы TiO<sub>2</sub>, благодаря структурно-геометрическому подобию, являются кремниевые [212], однако, представляется, что использование сапфировых подложек может решить проблему адгезии. Согласно фазовой диаграмме [213], при температурах свыше 1200°С в качестве переходного слоя на границе раздела формируется фаза алюминия  $Al_2TiO_5$ . Вопрос адгезии особенно актуален титаната при формировании систем сложных оксидов TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [214], проявляющих нелинейность в изменении оптических характеристик при одновременном проявление как ферромагнитных, так и парамагнитных свойств. Интерес к рутиловой фазе также обусловлен последними разработками в процессах

каталитической рекуперации хлористого водорода в хлор [215], а также фотокаталитическое преобразование солнечной энергии с возможным получением водорода из воды [216-218]. Фотокаталитическое получение водорода возможно, только, когда дно запрещенной зоны полупроводника расположено в более отрицательной области, чем потенциал восстановления водорода, а потолок валентной зоны - в более положительной области потенциалов, чем потенциал получения кислорода [217]. Таким образом, для протекания данной реакции энергия поглощенного фотона должна быть не менее 1,23 эВ, а ширина запрещенной зоны полупроводника, по данным авторов [218], для эффективного каталитического процесса не должна превышать 2,0 эВ. Ширина запрещенной зоны рутила порядка 3 эВ и меньше, чем у анатаза, что более перспективным. Кроме того, допированием делает его такими материалами как Mg,Zn можно существенно снизить ширину запрещенной зоны [219].

Известно, что для достижения необходимого качества покрытий диоксида титана часто используют постростовой отжиг, в кислородосодержащей или бескислородной атмосфере, однако результаты не всегда однозначны. В [220] отмечено, что нагрев в вакууме аморфных пленок имеющих высокую концентрацию дефектов по кислороду, приводит лишь к зарождению кристаллических фаз, при этом увеличение температуры отжига не стимулирует их развития. Нагрев на воздухе приводит к развитию кристаллических блоков в пленке анатаза, что связано, скорее всего, с диффузией в нее атмосферного кислорода, снижающего концентрацию дефектов. Пленки, исходно содержащие рутиловую фазу, имеют меньшую концентрацию дефектов по кислороду. Поэтому термообработка как в вакууме, так и на воздухе приводит к интенсивному развитию в них двух кристаллических фаз, рутила и анатаза.

Другой результат был получен в [221] при быстром термическом отжиге в вакууме диоксида титана. По данным РФЭС пик, соответствующий атомам титана расщепляется на дублет: одна линия которого соответствует положению Ti<sup>4+</sup>, а другая смещена в сторону уменьшения энергий связи и соответствует

состоянию Ti<sup>3+</sup>. Также было замечено [222], что оксидные пленки, образующиеся на поверхности изделий из диоксида титана при отжиге на воздухе при температурах до 500°C, не изменяют свойств при последующем отжиге в вакууме.

#### Эпитаксия пленок $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Оксид железа (III) имеет четыре полиморфные модификации ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, и  $\epsilon$ чего может иметь широкий спектр применения в  $Fe_2O_3$ ), вследствие полупроводниковой электронике, газовых сенсорах, датчиках влажности, оптических и магнитных устройствах [223], а также в каталитических, фотокаталитических И фотоэлектрохимических целях [224]. В природе существует только наиболее стабильная модификация α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также в полезных ископаемых можно обнаружить у-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, остальные модификации могут быть получены только как синтетические наночастицы [223,224]. Модификация α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит) кристаллизуется в структуре корунда с параметрами решетки с = 5.036Å и с = 13.749Å. Особенностью гематита является то, что его магнитные свойства зависят от температуры. При температуре Т < 250К намагниченности подрешеток направлены вдоль главной оси кристалла и антипараллельны. При 250K < T < 950K элементарные магнитные моменты разных подрешеток неколлинеарны, в результате чего возникает небольшой спонтанный магнитный момент. А при Т > 950К гематит становится парамагнетиком [225-228]. Пленки α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются превосходным материалом для конверсии солнечной энергии, поскольку значение ширины запрещенной зоны позволяет использовать около 40% падающего солнечного излучения [229,230]. Фотокаталитическое разложение воды с образованием водорода и наиболее кислорода является ОДНИМ ИЗ интересных и перспективных приложений. Преимуществом оксида железа в данном процессе, по сравнению с традиционно используемыми пленками на основе диоксида титана, является низкое значение ширины запрещенной зоны, позволяющее использовать его в видимом диапазоне электромагнитного излучения, а также высокая химическая инертность в водных средах, доступность, распространенность и отсутствие

токсичности [231]. Оптимальными подложками для получения пленок гематита, из соображений структурно-геометрического подобия, являются подложки сапфира. В [232] показано, что пленки гематита базисной ориентации высокого качества растут на *C*-срезах сапфира при несоответствии параметров на границе интерфейса порядка 5,4%. Представляется интересным получение пленок гематита на других срезах сапфира с TCH, поскольку каталитическая активность, связана с работой выхода электронов [233,234] и, соответственно, зависит от ориентации пленки.

#### Эпитаксия ВіFeO<sub>3</sub>

Мультиферроик BiFeO<sub>3</sub> (BFO) представляет собой материал c уникальным сочетанием электрических и магнитных свойств, которые сосуществуют одновременно. Известно [235], что в пленках BFO наблюдаются перовскито-подобные модификации и при комнатной температуре формируется ромбоэдрически слабоискаженная кубическая ячейка с пространственной группой  $R\bar{3}c$  с параметрами решетки  $a = 3.960 (\pm 0.002)$  Å и  $\alpha = 89.46(3)^{\circ}$  [236], которая обладает как сегнетоэлектрическими (T<sub>C</sub> = 1083 K), так и антиферромагнитными (T<sub>N</sub> = 643 К) свойствами. Вектор спонтанной поляризации лежит вдоль направления [111] псевдокубической перовскитной ячейки. Существует 8 типов доменов кубического кристалла BFO. Эти домены собой различаются между направлением спонтанной поляризации относительно кубической структуры кристалла: вектор поляризации может быть направлен вдоль одной из главных диагоналей куба (всего 8 направлений). По своим магнитным свойствам феррит висмута является одновременно антиферромагнетиком и слабым ферромагнетиком (величина намагниченности составляет ~5G [237]), из-за небольшого скоса магнитных подрешеток в нем реализуется слабый ферромагнитный момент. В частности, малая величина намагниченности приводит к необходимости нанесения обменно-связанных слоев [238] для получения магнитоконтрасного изображения методами магнито-силовой микроскопии. Важной особенностью является наличие

спиновой циклоиды приводящей к компенсации намагниченности [1]. Антиферромагнитно упорядоченные спины поворачиваются в плоскости, содержащей ось третьего порядка (ось *c*) ромбоэдрической ячейки BFO, с волновым вектором, перпендикулярным этой оси и периодом  $\lambda \approx 620$  Å, несоразмерным периоду решетки.

Наличие спиновой циклоиды приводит к компенсации намагниченности объеме BFO. Известно несколько способов разрушения спиновой В циклоиды. Создание сильного магнитного поля, может разрушить спиновую циклоиду, приводя к однородному антиферромагнитному состоянию, в котором может быть реализована спонтанная намагниченность. В [1] теоретически показано, что, величина критического поля перехода в однородное связана с дополнительной магнитоупорядоченное состояние энергией поверхностной магнитной анизотропии. Значительные упругие напряжения на границе раздела BFO-подложка могут позволить существенно снизить величину критического поля. достичь высоких значения магнитоэлектрического эффекта. Это использовано авторами [239] и показано, что значительные эпитаксиальные напряжения как сжимающие, так и трансформируют спиновую растягивающие циклоиду И приводят к псевдоколлинеарному антиферромагнетизму. Традиционно, эпитаксиальные пленки BFO получают на подложках близкие по параметрам (001) SrTiO<sub>3</sub>[240], при использовании которых недостижимы значительные напряжения. Исследования [241] показывают, что значения остаточной поляризации, намагниченности существенно зависят от ориентации пленок BFO. В связи с этим, актуальными являются исследования процессов формирования пленок BFO на различных подложках. В работе [242] применяются подложки (0001) сапфира, однако пленки BFO на них получены тетрагональные. Представляется, для получения пленок BFO ромбоэдрической фазы целесообразнее применять R- (1012) плоскость кристаллов сапфиров, с близкой симметрией расположения атомов. Помимо этого, для получения пленок со использовать метод твердофазной значительными напряжениями можно

эпитаксии, с предварительным нанесением на подложки сапфира многослойных структур Bi-Fe и быстрым нагревом до температуры эпитаксии в атмосферных условиях. О развитии значительных напряжений в оксидных пленках, за счет объемного расширения при образовании оксида на границе раздела оксид/ металл свидетельствуют результаты работ [243].

#### Эпитаксия феррошпинелей NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Сложные оксиды металлов общей формулы М<sup>II</sup>М<sub>2</sub><sup>III</sup>О<sub>4</sub> со структурой шпинели давно привлекают внимание исследователей [244]. Соединения, в которых в качестве катиона М<sup>III</sup> выступает ион Fe<sup>III</sup>, называются ферритами. В ферритах между неспаренными электронами атомов переходных металлов обменное взаимодействие, осуществляется сильное приводящее к ферримагнетизму с температурой Кюри значительно выше комнатной [245]. Наиболее известные соединения магнитомягкий  $NiFe_2O_4(NFO)$ И магнитожесткий CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CFO) имеют кубическую структуру инверсной шпинели, элементарная ячейка которой состоит из двух подрешеток: тетраэдрической (А подрешетка) и октаэдрической (В подрешетка). Ni<sup>2+</sup> (3d<sup>8</sup>) и Co<sup>2+</sup> (3d<sup>7</sup>) занимают октаэдрические позиции, а Fe<sup>3+</sup> (3d<sup>5</sup>) занимает тетраэдрические позиции (А-положения) и октаэдрические позиции (В положения). Кислородные ионы образуют плотноупакованную структуру. Параметры решеток NFO (a-0,833 нм) и CFO (a-0,838 нм). На основе NFO, CFO И сегнетоэлектрических материалов изготавливают композитные мультиферроики, которые демонстрируют магнитоэлектрическую связь между ферромагнитными и сегнетоэлектрическими слоями [246-250]. Обычно в пленках относительно слабо проявляются магнитные свойства относительно объемных образцов, однако результаты работ [251-255] демонстрируют существенную зависимость коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, от размера зерен. Такая методика нанесения слоев с заданными свойствами [256, 257] может позволить существенно развить технологию высокоплотной магнитной записи, для которой важным является формирования слоев с

заданным размером зерен (для плотности записи  $\geq 10^{10}$ Бит/см<sup>2</sup> размер магнитных частиц не должен превышать 5 нм [258]). Помимо этого, важным моментом, для развития технологии высокоплотной записи является необходимость записи магнитной доменной структуры в нормальной геометрии, предполагающая разворот легкой оси намагничивания пленок в направлении нормали к подложке.

Рекордные значения коэрцитивной силы были получены в напряженных пленках СFO [3] ориентации (311). Возрастание коэрцитивной силы для пленок СFO ориентации (311) отмечается в [259]. На основе моделирования выдвинуто предположение, что основную роль играют сжимающие напряжения, объясняющиеся авторами дефицитом кислорода в решетке. С сжимающими напряжениями связывается увеличение коэрцитивной силы и в [260], для пленок CFO, полученных при более низких температурах.

Другим наиболее актуальным применением ферритовых пленок могут быть биотропные магнитные подложки. Применяемые сегодня биотропные образцы представляют собой феррит-гранатовую структуру, предполагающую биофизического воздействия возможность на микроорганизмы [261]. Недостатком феррит-гранатовых структур являются низкие значения коэрцитивной силы H<sub>c</sub> в сравнении с полем насыщения пленки H<sub>s</sub> (обычно  $H_{s}/H_{c} \sim 100$ ), что усложняет их применение [262]. Отдельно следует отметить, ЧТО значительный интерес представляют наночастицы, обладающие свойствами обусловлено магнитными В био-нанотехнологиях, ЧТО возможностью управления конструкциями на их основе в магнитном поле. Магнитные наночастицы широко используются иммобилизации для сигнальных молекул белковой природы, пептидов и ферментов. На основе композитов наночастиц с антителами или их фрагментами разрабатывают методы высокочувствительной диагностики И высокоспецифичные магнитоуправляемые транспортные системы целевой доставки терапевтических молекул [263]. Использование магнитных наночастиц для иммобилизации ферментов приводит к стабилизации последних: продлению срока их хранения,

повышению устойчивости к неблагоприятным воздействиям pH, температуры, и, кроме того, препятствует протеолитической деградации [264]. Использование магнитной сепарации позволяет отделять иммобилизованный фермент с целью повторного использования. Перспективность использования ферритовых наночастиц обусловлена их биологической инертностью и устойчивостью к окислению.

Таким образом, методика подготовки напряженных пленок ферритов, которая позволила бы изменять магнитные свойства в широком диапазоне величин, может иметь широкое применение, как в био-нанотехнологиях, так и композитных структурах магнитной записи. Наиболее простым примером напряженных структур являются пленки со значительным несоответствием параметров на границе раздела "растущий слой-подложка" и толщиной ниже критического значения, при которой происходит аккомодация напряжений в пленке. Варьировать несоответствие параметров, позволяет использование подложек различной ориентации. Также возможно присутствие значительных внутренних напряжений в поликристаллических оксидных пленках получаемых методом твердофазной эпитаксии.

#### Критическая толщина зарождения дислокаций

Согласно классическим представлениям, дислокации несоответствия (ДН) начинают вводиться в границу раздела сопрягаемых слоев при достижении критической толщины эпитаксиальной пленки h<sub>c</sub> [265]. В этом случае становится энергетически выгодным переход пленки из нерелаксированного состояния в дислокационное. В 1974 году Метьюз и Блексли предложили модель для предсказания этой критической толщины в многослойных эпитаксиальных системах [266-281] и, в неявном виде, была получена следующая величина:

$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{(1 - \nu \cos^2 \alpha)}{(1 + \nu) \cos \lambda} \left( ln \frac{h_c}{b} + 1 \right)$$
(1.6)

где *b* – вектор Бюргерса ДН,  $f = \frac{a_f - a_s}{a_s}$  – напряжение несоответствия для пленки и подложки с параметрами решетки  $a_f$  и  $a_s$ , соответственно,  $\alpha$  – угол между линией ДН и ее вектором Бюргерса,  $\lambda$  – угол между скользящей дислокацией и направлением, лежащим в плоскости границы раздела нормально к линии пересечения плоскости скольжения и границы раздела,  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Критическая толщина  $h_c$  уменьшается с увеличением напряжения несоответствия и вероятность перехода к дислокационной структуре пленки повышается с ее толщиной. В той же работе Метьюз предсказывал значение  $h_c$ , получаемое по формуле (6), приблизительно в четыре раза большим, чем критическая толщина, предполагаемая в системах, состоящих из одной эпитаксиальной пленки на подложке условно бесконечной толщины. Однако, экспериментально получаемые значения параметра  $h_c$  не всегда коррелируют с значением получаемым по формуле (6). В напряженных эпитаксиальных пленках GeSi/Si(001) пластическая релаксация, т. е. образование дислокаций несоответствия (ДН) начинается при толщинах в 10 и более раз превышающих критическую толщину пленки [282]. В других работах, приводятся данные о 50кратном превышении критической толщины для островковой структуры Ge на Si(100) [283]. Экспериментальные данные, полученные для различных материалов, позволяют охарактеризовать толщины, при которых пленка практически полностью релаксирует. Критическая толщина для введения дислокаций несоответствия в гетерограницу GaP/Si получена более 50 нм (примерно 70-80 нм) [284]. Для пленок ZnTe, выращенных на подложках GaSb, в зависимости от ориентации критическая толщина варьировалась в интервале 115нм - 329 нм [285]. Наиболее полное исследование критической толщины приведены в [286] для эпитаксиальных слоев Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te (КРТ) на подложках СdТе ориентации (013) (Табл.1.2).

*Таблица 1.2. Возможные системы скольжения дислокаций для границы раздела* (013) [286].

N₂	Плоскость скольжения	Направление вектора Бюргерса	Угол α между вектором <b>b</b> и дислокацией, deg	Угол λ между b и нормалью к ДН в гетерогранице, deg	Критическая толщина <i>h</i> <sub>c</sub> , Å	Направление дислокационной линии
1	(111)	[101]	79.1	44.2	475	[231]
2	$(\overline{1}11)$	[101]	79.1	44.2	475	[231]
3	(111)	[011]	40.9	61.4	589	[231]
4	( <u>11</u> 1)	[011]	40.9	61.4	589	[231]
5	$(\overline{11}1)$	[011]	73.9	69.5	1096	[431]
6	(111)	[011]	73.9	69.5	1096	[431]
7	( <u>1</u> 11)	[110]	19.1	76.2	1105	[231]
8	(111)	[110]	19.1	76.2	1105	[231]
9	$(\overline{11}1)$	[ <u>1</u> 01]	46.1	74.7	1261	[431]
10	(111)	[ <u>1</u> 01]	46.1	74.7	1261	[431]
11	(111)	[110]	13.9	85	3440	[431]
12	(111)	[110]	13.9	85	3440	[431]

При этом, в процессе выращивания на CdTe пленок KPT с x = 0.3 толщиной h = 40 nm дислокации несоответствия отсутствуют, однако, начинают проявляться при толщинах h = 80 nm.

Также имеются данные, когда значения критических толщин может достигать нескольких нанометров [287]. Последнее наблюдается, в основном, в островковых пленках. Интересный результат был получен в [288], где рентгенодифракционными методами и методом просвечивающей электронной спектроскопией высокого разрешения исследованы наноразмерные сегнетоэлектрические гетероэпитаксиальные пленки Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.3</sub>, выращенные по слоевому механизму роста на подложках (100) MgO. Установлена критическая толщина (~40 nm) пленок, ниже которой в пленках имеют место напряжения растяжения, а выше — напряжения сжатия. В заключение стоит отметить, что немаловажную роль в увеличении критической толщины играет геометрия поверхности подложки [289-291]. Критическая толщина возрастает на рельефных подложках, где площадь активной монокристаллической области уменьшается. В этой связи, перспективными представляются подложки с сапфира с ТСН.

## **1.2.3.** Формирование ансамблей наноостровков золота различной морфологии на сапфире

Развитие информационно-оптических технологий неразрывно связано с разработкой новых материалов, технологий их создания и обработки, а также с развитием методов моделирования их оптических свойств. Важной чертой исследований и разработок новых оптических устройств последних лет является устремление характерных размеров их элементов к нанометровому масштабу. Это обстоятельство порождает ряд задач фундаментального и прикладного характера и приводит, в частности, к задаче роста однородных слоев металлов и оксидов толщиной порядка 1-2 нм и к задаче теоретического описания оптических свойств таких пленок и наноструктур на их основе [292]. Специфика последней задачи состоит в том, что, хотя движение электронов в плоскости металлического слоя является свободным, в перпендикулярном направлении электроны существенно локализованы. Поэтому в нормальном к металлическому слою направлении их состояние квантуется. Это означает, что описывать оптические свойства подобного слоя с помощью локальной диэлектрической проницаемости уже нельзя. Кроме того, в случае сверхтонких слоев для описания их оптических свойств мультипольное разложение электронного отклика в любом конечном порядке оказывается неприменимым. Оптический отклик таких слоев во многом определяется коллективными свойствами электронной подсистемы и его корректное описание возможно лишь с использованием самосогласованного подхода. Размерное квантование электронной плотности приводит к возникновению состояния новых оптических резонансов [293]. Это позволяет создавать на основе слоев и наноструктур плазмонные полевые транзисторы [294] и датчики следовых концентраций вещества.

Помимо этого, интерес представляют 2D- наноразмерные структуры, поскольку являются перспективными материалами для создания преобразователей энергии, химических, биологических сенсоров и катализаторов нового поколения [295]. Создание функциональных 2D-

наноразмерных структур неразрывно связано развитием методов С моделирования их оптических свойств. Математическое моделирование при этом используется как для интерпретации результатов оптических измерений, проектирования так И лля структур с заданными оптическими характеристиками. В связи с этим в настоящее время активно развиваются различные – классические и квантовые – подходы к описанию оптических свойств наноструктур [296].

Отдельным широким классом 2D-наноразмерных материалов являются упорядоченные металлические 2D-наноразмерные структуры на диэлектрических подложках, что обусловлено целым рядом их уникальных свойств, а именно оптических, электронных, каталитических и др. [297-299]. Основным способом получения упорядоченных структур является фотолитография [300] с использованием видимого света (с длиной волны порядка 1 мкм) и применение методов ионного (или электронного) травления. Однако серия работ [301-303] показывает перспективность применения террасно-ступенчатых подложек-платформ в эпитаксии полупроводниковых соединений. Решающим фактором в улучшении качества получаемых пленок возможность ограничения диффузии В адсорбционном оказалась слое ступенчатого рельефа. Возможность формирования 2Dпосредством наноразмерных структур путем самоорганизации осаждаемого материала на рельефной подложке можно считать новым подходом, позволяющим перейти к параметрам структур в 10-50 нм, что недостижимо при использовании традиционных способов фотолитографии и ионного травления.

В настоящей работе исследуются плазмонные особенности спектров поглощения покрытий золота различной морфологии на сапфировой подложках с модифицированной поверхностью: квазипериодические слои, упорядоченные ансамбли островков золота, неупорядоченный ансамбль монодисперсных и полидисперсных островков золота.

#### 1.2.4. Олеофобные свойства поверхности подложек сапфира

Сапфир как материал, обладающий высокой механической прочностью, твердостью, термической и химической стойкостью, а также оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн, активно применяется в устройствах. Вместе с тем, оптические устройства оптических ΜΟΓΥΤ использоваться в различных условиях, и возникает проблема загрязнения поверхности сапфировых стекол [304, 305]. В большинстве своем эти загрязнения органического характера. Наиболее распространенным примером является появление жировых отпечатков пальцев на экранах дисплеев, защищенных сапфировыми стеклами. В этих условиях важной характеристикой поверхности является степень ее олеофобности [306]. Обычно поверхность сапфировых стекол покрывают специальным [307] олеофобным покрытием нанометровой толщины, отталкивающим жиры от сенсорного экрана. Такое покрытие требует специального ухода и со временем может деградировать. В то же время, значительное влияние на измеряемые краевые углы смачивания оказывает микрогеометрия поверхности твердого тела, ее шероховатость. В [308, 309] показано, как меняя высоту микрорельефа можно добиться перехода от гомогенного режима смачивания к гетерогенному, с образованием воздушных прослоек в области контакта жидкость-твердое тело и уменьшением площади контакта. Формирование микрорельефа на поверхности сапфира является довольно трудоемкой задачей. В то же время можно использовать пластины сапфира с ТСН. Влияние обработки поверхности пластин сапфира на их олеофобные свойства в условиях морской воды было исследовано в [310]. отмечен вклад шероховатости В изменение Авторами краевого угла смачиваемости углеводородов. Обосновать наблюдаемый в работе эффект затруднительно, поскольку нет принципиального изменения микрогеометрии рельефа, его капиллярной структуры, а также наблюдаются незначительные изменения эффективного значения шероховатости в зависимости от полировки. В связи с этим, представляется актуальным для исследования олеофобных

свойств поверхности пластин сапфира использование, наряду с образцами после химико-механической полировки, пластин с ТСН на поверхности.

#### 1.2.5. Формирование микрорельефа на поверхности сапфира

B настоящее разработка высокоэффективных время мощных излучающих ультрафиолетовом светодиодных кристаллов, В синем и одной основных диапазонах, является ИЗ задач В исследовании полупроводниковых приборов на основе нитрида галлия и его твердых растворов. Одной из основных характеристик эффективности светодиодов является внешний квантовый выход, величина которого на сегодня составляет 35% для синих светодиодов. Если III-V эпитаксиальная гетероструктура имеет плоскую верхнюю поверхность и выращена на плоской сапфировой подложке, вся совокупность III-V слоев образует волновод с довольно высоким оптическим ограничением, в котором только относительно малая часть света попадает в конус вывода [311, 312]. Одним из способов усиления внешнего квантового выхода является создание микрорельефа на поверхности подложки. При создании микрорельефной световыводящей поверхности в оптическом покрытии можно ожидать повышение внешней квантовой эффективности за счет эффекта переотражения света в микрорельефе (например, микропирамид). Излучение, попадая на поверхность пирамиды, отражается под тем же углом и в большинстве случаев попадает на грань соседней пирамидки. В зависимости от высоты и профиля элементов рельефа можно говорить о рассеянии, или об отражении света под углами, попадающими в конус вывода, или о микропризменном вводе света в объем сапфира. Близость показателей преломления сапфира и полимерного компаунда и отсутствие потерь в объеме сапфира способствует дальнейшему беспрепятственному выходу света из кристалла. К сожалению, профилированные подложки пока коммерчески недоступны, каждый производитель светодиодных эпитаксиальных структур формирует рельеф на поверхности плоских сапфировых подложек в рамках собственного технологического цикла. Формирование рельефа на поверхности сапфировой подложки затруднено как его высокой химической стойкостью, так

и очевидным требованием к возможности реализации эпитаксиального роста на профилированной поверхности. Для создания регулярного микрорельефа обычно используют электронно-лучевую литографию [313-322], фотолитографию с последующим вытравливанием поверхности подложки в окнах маски [323,324]. В настоящей работе будет рассмотрена методика формирования сверхгладкой поверхности сапфировых на подложек регулярного микрорельефа напылением металлического алюминия на (0001) сапфировые подложки, в том числе и через трафареты с диаметром отверстий около 1 мкм, с последующим окислением и отжигом при различных параметрах процесса (скорость нагрева образцов, состав окружающей газовой среды).

## 1.3. Модифицирование электрического рельефа поверхности подложек

В современной электронике, когда элементы имеют размеры на уровне нескольких микрометров и даже нанометров, весьма важным моментом поверхностей подложек. Необходима является подготовка тшательная механическая обработка поверхностей, поскольку даже небольшие дефекты поверхности могут привести к нестабильности элементов электроники. Как обсуждалось ранее, для эпитаксиального наращивания зачастую решающую роль играет выбор кристаллов-подложек с параметрами решетки поверхности близкими к параметрам решетки наращиваемого слоя. При большом несовпадении параметров решеток В наращиваемом слое возникают к образованию напряжения, которые при увеличении слоя приводят множественных дислокаций и даже нарушению ориентации с образованием Эти дефекты степени поликристаллического слоя. в значительной преодолеваются в современной технологии путем создания переходных слоев (интерфейсов). Для выращивания тонких пленок в качестве подложек обычно используются диэлектрические кристаллы, стекла, высокоомные полупроводники. Как правило, поверхности таких материалов могут нести неконтролируемые заряды. Кроме того, заряды на поверхности могут быть обусловлены структурой кристалла-подложки (как, например,

сегнетоэлектрические кристаллы). В работе [325] наблюдалось непосредственно в электронном микроскопе направленное смещение островков золота и их слияние с образованием общей ориентации, что было невозможно объяснить малыми флуктуациями.

Влиянию электрических зарядов на поверхностях подложек И электростатических полей на рост осадков было посвящено много работ, которые, в основном, касались роста благородных металлов (золота, платины, серебра) на поверхность (010) сколов щелочногалоидных кристаллов [326,327] и подробно изложены в монографии [328]. В ряде работ подложки подвергались облучению электронами или ионами, что приводило К увеличению плотности островков осаждаемых материалов [329-333]. Наблюдаемое в экспериментах влияние электронного облучения связывали с преобладанием скорости активации дополнительных центров конденсации над скоростями диффузионных процессов на поверхности. На сегодняшний день более ясного понимания процессов происходящих на поверхности при электронном облучении не достигнуто и считается, что под воздействием электронного луча образуются поверхностные заряженные дефекты в структуре подложки. Например, при сканировании поверхности в специальном режиме «градиента», учитывающем силу взаимодействия кантилевера с подложкой, контраст между облученными и необлученными отчетливо проявлялся участками [334]. Под градиентом в данном случае авторами понимается расстояние, с которого игла кантилевера АСМ начинает притягиваться к образцу. Такое поведение зонда связывается с наличием у поверхности подложки встроенного электрического заряда. Под воздействием пучка электронов в поверхностном слое диэлектрика может накапливаться и частично сохраняться электрический заряд [335-337]. Эффект формирования заряда в поверхностных слоях диэлектрических материалов под воздействием электронного пучка изучен подробно в [338]; измерены плотности быстрых поверхностных состояний и скорости поверхностной рекомбинации в SiO<sub>2</sub> [336]; установлено влияние температуры на свойства ловушек в MgO и  $Al_2O_3$ 

[339]. Другое объяснение модификации поверхности, обусловленной отжигом дефектов и электростатическими разрядами в её приповерхностном слое, дано в [340]. Облучение заряженными частицами, очевидно, обуславливает увеличение плотности дефектов, которые и являются центрами зарождения. При этом, поверхность диэлектрических материалов обязательно заряжается до потенциала катода, что также необходимо учитывать. Была установлена положительная роль электрических эффектов при эпитаксиальном росте осадков, однако не было выявлено, каким образом и на какой стадии роста эти эффекты проявляются. В какой-то степени при росте осадков металлов и их особенно соединений. галогенидов серебра, на поверхностях скола сегнетоэлектрических кристаллов (триглицинсульфат ТГС) было установлено образование сплошной пленки на поверхности «отрицательного» домена [180, 341,342]. Таким образом, на сегодняшний день существуют несколько задач. Одна из них связана с большим разбросом данных о влиянии заряда подложки, из-за наблюдения различных стадией роста от зародышеобразования до коалесценции и образования сплошного слоя. Для ее решения необходимы детальные исследования влияния электрических зарядов и электростатических полей последовательно на всех стадиях роста различных веществ, на поверхностях диэлектрических кристаллов, исключив эффекты высокотемпературной кристаллизации в процессе роста.

Вторая технологическая – необходимость использования электронных пушек может существенно усложнить технологический процесс нанесения эпитаксиальных пленок, может возникнуть проблема а также С масштабированием подложки больших на диаметров, вследствие неоднородности облучения. Решением второй задачи может являться формирование заряженных дефектов за счет внедрения примеси, например внедрение четырехвалентного титана (Ti<sup>4+</sup>) в приповерхностные слои сапфира.  $Al_2O_3$ -TiO<sub>2</sub> Согласно диаграмме состояния системы [343] предел растворимости  $TiO_2$  в  $Al_2O_3$  не превышает 0.30 мол. %  $TiO_2$ , причем в образцах, Ті<sup>3+</sup>и. присутствуют (окислительная среда), отожженных на воздухе

преимущественно, ионы титана в степени окисления –  $Ti^{4+}$ . Образование дефектных центров  $Ti^{4+}$  в кристаллической решетке сапфира сопровождается формированием вакансий по алюминию  $V_{AI}^{m}$  [344], которые обеспечивают компенсацию заряда для ионов  $Ti^{4+}$  и действуют как дырочные ловушки [183]. На поверхности  $TiO_2$  также, в зависимости от метода и состава атмосферы при формировании, могут присутствовать могут присутствовать  $O^{2-}$  и другие кислородные радикалы, например,  $O^{3-}$  и  $O^{-}$ [345,346]. Как было ранее сказано, при эпитаксии теллурида кадмия на сапфире существует проблема "удержания" атомов кадмия в адсорбционном слое на поверхности подложки, связанное с высоким давлением паров кадмия даже при комнатной температуре. Можно предположить возможное закрепление мигрирующих по поверхности горячей подложки атомов кадмия на сформированных электрически активных центрах приповерхностного слоя.

### 1.4. Фазообразование в оксидах переходных металлов в процессе отжига

Несмотря на то, что тонкие пленки оксидов многих переходных металлов, таких как Ті, Ni,Co,Fe нами рассматривались выше, в этом пункте подробнее остановимся на особенностях перестройки поверхности объемных кристаллов переходных металлов. Переходные металлы располагаются в побочных подгруппах больших периодов периодической системы. Благодаря наличию незаполненных электронных *d*-оболочек, в соединениях с кислородом элементы переходных групп образуют сложные системы фаз с переменной валентностью, обладающие широким спектром различных физико-химических свойств [347-349]. Одними из самых перспективных из них являются оксиды ванадия [350]. При фазовых переходах в оксидах ванадия меняются не только структура, но и электрические, оптические и другие физические свойства материалов, благодаря чему оксиды ванадия представляют собой один из наиболее интересных классов веществ, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Наиболее изученными из них являются соединения  $V_2O_3$ ,  $VO_2, V_2O_5$ , в

которых ванадий проявляет, соответственно, состояния  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ . При фазовом переходе диэлектрик-металл в оксиде ванадия  $V_2O_3(T_{n} \sim -123^{\circ}C)$  происходит изменение симметрии решетки от тригональной к моноклинной с увеличением объема решетки на 1.6% [351, 352] и при комнатной температуре он проявляет металлические свойства.  $V_2O_3$  является проводником с высоким сопротивлением и обладает ярко выраженным терморезистивным эффектом. Терморезисторы на базе  $V_2O_3$ , например, используются в криогенной технике в качестве датчиков температуры, нагревателей для саморегулирующихся термостатов, бесконтактных реле. Фактором, ограничивающим использование  $V_2O_3$ , является способность последнего к неконтролируемому окислению до устойчивого соединения  $V_2O_5$  (или гетерогенного материала на его основе), что указывает на склонность оксида к «старению» и очевидному изменению его свойств [353].

В диоксиде ванадия (VO<sub>2</sub>), фазовый переход полупроводник – металл происходит при  $T_{\pi} = 67^{\circ}$ C [354] (рис.1.8.а): выше  $T_{\pi}$  это металл с тетрагональной симметрией решетки, а ниже  $T_{\pi}$  — полупроводник с моноклинной симметрией решетки. Востребованы прозрачные пленки из VO<sub>2</sub>, которые рассматриваются как перспективные покрытия для адаптивных стекол, оптическое пропускание которых сильно меняется при упомянутом фазовом переходе. Также пленки VO<sub>2</sub> применяются в многослойных оптических структурах для нано- и пикосекундной интерферометрии, что связано с возможностью их сверхбыстрого перехода (примерно за 100 фс) из полупроводниковой в металлическую фазу при воздействии короткого импульса достаточной энергии [355].



Рис. 1.8. Исследование фазовых переходов в VO<sub>2</sub> [354] и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[355].

В кристаллах пентаксида ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), при температуре  $T_{\rm n} = 280^{\circ}$ С также наблюдали [356] фазовый переход диэлектрик-металл без изменения структуры (рис.1.8.6), однако механизм его не исследован окончательно. В частности, в работах [357,358] переход в V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> связывают с наличием фазы VO<sub>2</sub>, которая в виде отдельных нитей или включений образуется в объеме V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в процессе электроформовки. Следует отметить, что поверхность свежих сколов кристаллов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, являющихся диэлектриками при комнатной температуре, сканируется с атомарным разрешением методом туннельной микроскопии в вакууме [359] (рис.1.9), что делает их перспективными для реализации калибровки в СТМ. Кристаллы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> относятся к ромбической сингонии, пр. гр. *Рттп*, параметры ячейки *a*= 3.563, *b*= 11.510, *c* = 4.369 Å, *Z*= 2 [360]. Соединение плавится конгруэнтно при сравнительно низкой температуре 690°C, кристаллы обладают совершенной спайностью по плоскости (001).



Рис.1.9. СТМ –изображение (001) плоскости кристалловV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[359] в вакууме.

Фазовый состав приповерхностных слоев оксидов переходных металлов может существенно изменяться в зависимости от условий отжига. Отжиг на воздухе оксидов ванадия не приводит к существенным структурным изменениям. Например, для VO<sub>2</sub> фазовый переход является обратимым [361, 362], а для  $V_2O_5$  фазовый переход протекает без изменения структуры. Отжиг в водороде [363] V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в зависимости от времени отжига приводит сначала к формированию фазы  $V_2O_3$ , а затем и  $VO_2$ . К тем же результатам может привести восстановительный отжиг V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в вакууме. Однозначные данные 0 формировании тех или иных фаз в системе V-О этим способом в литературе отсутствуют [358, 364, 365]. Представляется, что отжиг сколов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в вакууме в результате твердофазных превращений поверхности кристаллов приведет к образованию слоистой структуры из более низших оксидов на поверхности. Такая перестройка позволит реализовать на основе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> многофазную полифункциональную структуру.

# 1.5. Термодеструкция кристаллов SiC в вакууме. Формирование композитных структур металл-графен

Графен является одним из наиболее активно исследуемых наноматериалов благодаря своим уникальным механическим, физическим, электронным и оптическим свойствам. Тем не менее, выпуск устройств на основе графена с заданной структурой и физико-химическими свойствами пока остается серьезной проблемой. Вследствие двумерности структуры свойства графена могут существенно зависеть от метода получения, используемой подложки, присутствия примесей и дефектов. Наиболее распространенными являются SiC подложки карбида кремния различных политипов, на которых формируются графеновые структуры методами химической газофазной эпитаксии [366-368], электронно-лучевого облучения [369,370] И термодеструкции [371, 372]. В системах графен-SiC реализуются барьеры Шоттки [366-372], однако вследствие зависимости свойств графена от условий получения величина барьера может изменяться в широких пределах - от 0,08 до 2,7 эВ [373]. Наименьший разброс значений высоты барьера характерен для

образцов, полученных методом термодеструкции, и причиной этого может быть высокая гомогенность границы «пленка графена – подложка» и отсутствие переходного слоя из аморфного углерода, который будет способствовать дополнительному падению напряжения И уменьшению величины барьера. Метод вакуумной термодеструкция поверхности кристаллов карбида кремния (SiC) [374-377], в процессе которой формируются графеновые структуры, отличается слабым управлением количеством слоев в ней. Контролируемо выращивать от одного до нескольких листов графена позволяет термодеструкция отполированной пластины карбида кремния в водороде в интервале температур 1250-1450°С в течение нескольких минут (от 1 до 20 мин) [378]: число слоев зависит от температуры разложения [379]. Однако данный метод существенно усложняет процесс получения, поскольку требует постоянного использования газов в вакуумной камере, негативно влияющих на функциональность откачной системы и уровень остаточного вакуума. Как альтернатива существующим способам получения графена на поверхности карбида кремния в настоящей работе рассматривается методика кремния высокотемпературной термодеструкции карбида В вакууме встречном малом потоке атомов. Например, предложенная методика позволит формировать гибридную систему наночастиц металла/графеновая матрица на основе металлических наночастиц. Такие системы обладают высокой каталитической активностью в окислительно-восстановительных реакциях [380]. Также, если графен находится в контакте с наночастицами или квазидвумерными слоями материалов С большим атомным номером. наблюдается внешне индуцированное расщепление графеновых электронных зон (эффект Рашбы) [381-387], которое может эффективно использоваться в спинтронике, спиновых полевых транзисторах. Развитием этого направления является формирование низкоразмерных структур ферромагнитных ассоциированных с графеновыми слоями [388-390]. Такие материалов. структуры [391, 392] могут обладать высокими значениями магнитного момента и значительной магнитной анизотропией в нормальном направлении.

Имеющиеся на сегодняшний день методики позволяют в основном получать интеркалированные системы. Интеркалированные соединения графита образуются путем внедрения атомных или молекулярных слоев различных химических частиц, получивших название интеркалаты, между слоями графита [393]. Предложенная методика высокотемпературной термодеструкция карбида кремния в вакууме в процессе встречного нанесения малых потоков материала может иметь ряд преимуществ. Во-первых, она позволит формировать композитные материалы на основе ферромагнитных наночастиц, графеновыми ассоциированных С слоями. Во-вторых, она позволяет контролировать кинетику формирования графеновой пленки, тем самым влияя на ее структуру (однослойная, многослойная). В-третьих, для контактов металлов Au, Mo, Cr, Al, Ni с карбидом кремния формируется приблизительно одинаковый барьер Шоттки высотой порядка 1,5-1,7эВ [394,395]. Внедрение наночастиц железа позволит управлять напряжением открывания, пробоя, высотой барьера. Надо отметить, что железо и ранее использовалось для формирования графена на поверхности SiC [396] в соответствии с реакцией: SiC + Fe  $\rightarrow$  FeSi + C<sub>Gra</sub>. Однако, побочным фактором в этой методике формирование нежелательного буферного слоя FeSi является между графеном и карбидом кремния.

#### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Ранее были известны результаты твердофазной рекристаллизации с формированием террасно-ступенчатой наноструктуры (ТСН) поверхности подложек сапфира. Анализ результатов показывает отсутствие понимания экспериментально наблюдаемых особенностей морфологии в результате твердофазных превращений в приповерхностных слоях кристаллов. 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 TCH на Rплоскости сапфира, а имеющиеся данные для срезов *A-, C-, R-* находятся часто в противоречии друг с другом. Авторами не рассматривается вопрос зависимости огранения TCH для *A-, C-, R-* срезов сапфира от атомного строения различно ориентированных плоскостей, которая определяет их удельную поверхностную энергию. Кроме этого, стоит отметить, что нецелесообразно прибегать к трудоемкому контролю шероховатости с использованием комплекса специальных поверхностно-чувствительных методов исследования и необходим поиск более оперативной методики контроля шероховатости поверхности с TCH.

Оксид цинка ZnO и нитрид алюминия AlN являются изоструктурными соединениями с близкими параметрами. Эпитаксиальный рост ЭТИХ соединений на сапфировых подложках имеет аналогичные особенности. В частности, им свойственны проблемы несоответствия параметров, наличия ростовых доменов. В литературе нет данных об использовании подложек сапфира с ТСН для подавления полидоменной структуры. Не исследована роль ТСН в процессах, протекающих на начальных стадиях роста. Возможности методики термохимической нитридизации и нитридизации металлизированной алюминием поверхности сапфира с использованием различных срезов (C,A,R)сапфира с ТСН, с целью получения наиболее оптимальной методики формирования пленок AlN и гетероструктур различной полярности, с возможностью масштабирования на подложки больших диаметров, не были исследованы достаточно полно ранее.

Литературный обзор показывает, что наиболее качественные пленки CdTe получают методом гомоэпитаксии. При выращивании пленок на чужеродных подложках наблюдается тенденция к образованию полидоменных структур, что приводит к высокой плотности дефектов и, соответственно, ухудшению свойств. Существует проблема "удержания" атомов кадмия в адсорбционном слое на поверхности подложки, связанная с высоким давлением паров кадмия даже при комнатной температуре. Однако, не рассматривается

применения сапфировых подложек с ТСН и методики нанесения CdTe под углом к ступенчатой структуре сапфира.

В литературе имеются данные, что при облучении электронным пучком на поверхности сапфира (сильный диэлектрик) формируются заряженные изменяют микротопографию электрически центры, которые активных элементов поверхности и могут способствовать локализации диффундирующих адатомов и зародышеобразованию. Однако роль заряда в эпитаксии и формирование сплошного слоя остается неопределенной. Не используется методика формирования электрически-активного приповерхностного слоя за счет образования дефектных центров Ti<sup>4+</sup> в кристаллической решетке сапфира, сопровождающейся формированием вакансий по алюминию, которые могут действовать как ловушки носителей заряда.

Анализ работ по эпитаксии пленок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с детекторными свойствами в "солнечно-слепом" УΦ диапазоне требует высокого структурного совершенства получаемых пленок, по причине малого времени жизни носителей заряда и быстрой релаксации фототока на зернограничных дефектах. Не рассматривается возможность применения поликристаллической системы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B которой за счет введения фазы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно оксидов увеличить фоточувствительность и снизить ограничения связанные С структурным совершенством.

На основании проведенного анализа экспериментальных данных можно отметить большой разброс в значениях критической толщины, который в каждом отдельном случае связан с условиями получения, адгезионными и упругими свойствами сопрягающихся на границе раздела материалов, ориентацией пленки и геометрией поверхности подложки. Если же речь идет о сплошной, а не об островковой пленке, то можно отметить тенденцию к достижению полной релаксации за счет введения дислокаций несоответствия в пленках при толщинах свыше 30-50 нм. Если рассматривать пленки толщинами 30 нм и менее, то, даже присутствующие в незначительном количестве дислокации располагаются в толще пленки, сохраняя ее напряженной.

Дополнительно увеличивать критическую толщину может упорядоченный рельеф за счет своей геометрии. При толщине пленки более 100 нм обычно наблюдается ее полная релаксация и дислокации несоответствия распределяются с высокой плотностью у границы раздела.

Для получения эпитаксиальных пленок ВFO обычно применяются подложки (001) SrTiO<sub>3</sub>, близкие по структуре и параметрам решетки. Однако величина критического поля перехода из состояния с пространственной модуляцией спинов в однородное магнитоупорядоченное состояние связана с дополнительной энергией поверхностной магнитной анизотропии. Присутствие значительных упругих напряжений на границе раздела ВFO-подложка может позволить существенно снизить величину критического поля, достичь высоких значений электрической поляризации, магнитоэлектрического эффекта и гигантской магнитоемкости. Следовательно, целесообразнее получать напряженные пленки BFO, для чего в качестве подложек подходят кристаллы сапфира.

Сапфировые подложки могут использоваться формирования ДЛЯ CFO NFO, напряженных слоев И магнитными свойствами, С не наблюдающимися в объемных кристаллах. Это позволит существенно развить технологию магнитной записи, создать технологичные подложки для иммобилизации ферментов, вследствие их биологической инертности и устойчивости к окислению, а также создания прототипов биотропных структур. Имеются данные о развитии значительных внутренних напряжений в оксидных пленках, за счет объемного расширения при образовании оксида на границе раздела оксид/ металл. Этот фактор возможно использовать для получения поликристаллических пленок ферритов с внутренниеми напряжениями.

Важной чертой исследований и разработок новых оптических устройств последних лет является устремление характерных размеров их элементов к нанометровому масштабу. Это обстоятельство приводит, в частности, к задаче роста однородных слоев золота толщиной порядка 1-2 нм, оптические свойства которых не описываются с помощью локальной диэлектрической

проницаемости. В тоже время, комплексного исследования процессов получения на сапфировых подложках с TCH слоев золота и 2D-наноразмерных упорядоченных и неупорядоченных структур золота, толщиной до нескольких нанометров, а также исследования их оптических свойств в литературе не обнаружено.

Сапфир активно применяется в оптических устройствах, вместе с тем, возникает проблема загрязнения поверхности сапфировых В стекол. большинстве своем эти загрязнения органического характера. Формированием микрорельефа можно добиться перехода от гомогенного режима смачивания к гетерогенному с образованием воздушных, жидкостных прослоек в области контакта И уменьшением площади контакта. Однако формирование микрорельефа на поверхности сапфировой подложки затруднено его высокой химической стойкостью, ЧТО требует довольно затратных технологий (фотолитография, ионное травление). Может быть предложена методика формирования сверхгладкой поверхности сапфировых подложек на регулярного микрорельефа напылением металлического алюминия на (0001) сапфировые подложки, в том числе и через трафареты с диаметром отверстий около 1 мкм, с последующим окислением и отжигом при различных параметрах процесса (скорость нагрева образцов, состав окружающей газовой среды). Такие микрорельефные подложки могут найти применение не только в качестве экранов оптических устройств, но и быть востребованными в светодиодных технологиях. Перспективным для изменения олеофобных свойств поверхности сапфировых представляется стекол также И использование пластин с ТСН на поверхности.

Проведенный анализ показывает, что используя методику термического отжига и варьируя средой проведения процесса можно не только перестраивать поверхность, активируя ее геометрический и электрический рельеф, но и на базе оксидов переходных металлов формировать новые материалы с уникальными свойствами. 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 поверхностночувствительных методов как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, туннельная микроскопия в комплексе с дифракционными методами. Управляемая перестройка приповерхностных слоев  $V_2O_5$  может позволить формировать полифункциональные элементы на базе  $V_2O_5$ .

Имеющиеся на сегодняшний день методики позволяют, в основном, получать интеркалированные системы наночастицы металла-графен путем внедрения атомных или молекулярных слоев различных металлических частиц между слоями графита. Представляется перспективной методика стандартной вакуумной термодеструкции карбида кремния во встречном малом потоке материала с заданными свойствами. Это будет иметь ряд преимуществ. Вопервых, позволит формировать композитные материалы на основе наночастиц металла, с заданными свойствами ассоциированных с графеновыми слоями. Вовторых, позволит контролировать кинетику формирования графеновой пленки, тем самым влияя на ее структуру (однослойная, многослойная). В-третьих, внедрение наночастиц железа позволит управлять напряжением открывания, пробоя, высотой барьера Шоттки в выпрямляющих устройствах на основе графен-SiC.

#### ГЛАВА 2. Методика эксперимента

#### 2.1. Термический отжиг в воздушной атмосфере

Термический отжиг осуществлялся с использованием универсальной высокотемпературной трубчатой печи с нагревательными стержнями из карбида кремния (RHTC 80-230) (рис.2.1), с максимальной Т<sub>макс</sub> - 1500 °C, корпуса из структурных листов из нержавеющей стали, высококачественной волокнистой изоляцией, активным охлаждением корпуса для низких температур поверхности, керамической трубой качества С 799.



Рис.2.1. Внешний вид трубчатой печи RHTC 80-230.

Программное обеспечение позволяло задавать температурный режим нагрева с возможностью выдержки при необходимой температуре. Керамическая труба с открытыми концами использовалась для нагрева, а также, при необходимости, резкого охлаждения образца при выносе из трубы.

#### 2.2. Термическое нанесение пленок и отжиг в вакууме

Нанесение металлов Al, Au, Bi, Ni, Ti, Fe, Co, Ga, In осуществлялось с использованием вакуумной установки термического напыления BH-2000 (рис.2.2).

Откачная система с использованием высоковакуумного турбомолекулярного насоса позволяла получать безмаслянный вакуум.

Контроль толщины покрытия производился с помощью КИТ (кварцевый измеритель толщины). Допускалось использование подложек размерами до 100 мм. Расстояние между испарителем и подложкой было регулируемым, допускало удаление до 25 см.



Рис. 2.2. Установка термического напыления ВН-2000.

Установка, помимо нанесения слоев, позволяла проводить отжиг в условиях вакуума до 10<sup>-6</sup> мм рт. ст. при температурах до 1400°С. Температура контролировалась с помощью оптического пирометра.

Для эпитаксии пленок CdTe использовалась установка термического напыления (рис.2.3), изготовленная из нержавеющей стали с медными прокладками, откачиваемая безмаслянными насосами. Предельный вакуум в установке достигался ~ $10^{-8}$  Па и в процессе напыления CdTe составлял ~  $10^{-6}$  Па. Подложки устанавливали на держатель манипулятора, допускающего их нагрев до 500°C и возможность азимутального поворота на 180° и наклона до 44°.

В работе использовали как нормальное положение подложки, так и наклонное – под входящим углом к потоку CdTe (44° и 22°). Температура подложки в процессе нанесения пленки CdTe варьировалась в пределах 250–350°C и контролировалась термопарами. Теллурид кадмия испарялся из тигля, изготовленного из нитрида бора, при температуре 400°C. Расчетная скорость

осаждения в случае (с учетом) наклонного положения подложки при 44° составляла ~1 мкм/ч.



Рис.2.3. Сверхвысоковакуумная установка термического напыления.

### 2.3. Твердофазные методы получение нитридных слоев на подложках сапфира

Термическую нитридизацию слоев алюминия проводили в установке BH-2000 (рис.2.2), с безмасляной откачкой, снабженной двумя независимыми резистивными нагревателями для распыляемого металла и подложки, а также окнами для наблюдения. Подложками служили пластины размером ~10x10x0.5 мм, вырезанные из стандартных сапфировых подложек под эпитаксию, изготовленных в ИК РАН. После размещения подложки и порошка особочистого алюминия на соответствующих нагревателях, камеру

вакуумировали (P<sub>ост.</sub>~1•10<sup>-3</sup> Pa), и термическим распылением на подложку наносили слой металла толщиной 10÷50 нм. К установке для проведения нитридизации подключался генератор чистого азота ГЧА-18, с объемной долей азота на выходе 99,999%. Камеру заполняли особо чистым азотом, и нагревали подложку со слоем алюминия до температуры в диапазоне 800-1200°C (термометрия с помощью пирометра).

Термохимическую нитридизацию подложек сапфира с формированием темплейтов AlN/сапфир проводили в Институте монокристаллов г. Харьков, Украина, по методике [397] отжигом пластин сапфира в печи с графитовым тепловым узлом (рис.2.4) при температурах до 1450°С. При восстановительном отжиге использовалась газовая смесь Ar, CO, H<sub>2</sub> (давление 0.1–0.12 МПа, концентрация Ar ~ 99, N<sub>2</sub>~ 0.1–0.4 об. %), при нитридизации – N<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> (давление 0.1–0.12 МПа, концентрация N<sub>2</sub> ~ 99 об. %). Величина восстановительного потенциала среды отжига регулировалась изменением соотношения CO<sub>2</sub>/CO и H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> в среде.



Рис.2.4. Схема эксперимента по нитридизации сапфира.1-нагреватель, 2-тепловой узел, 3 – подложки сапфира.

#### 2.4. Нанесение пленок методом магнетронного напыления

Пленки ZnO наносились с использованием классической планарной системы магнетронного распыления. Все элементы этой системы представлены на рис. 2.5.

В процессе эксплуатации корпус установки всегда находится под потенциалом земли. В качестве источника питания используется БП-100 с регулировкой входного напряжения. Напуск и регулирование давления рабочего газа (кислорода) осуществляется с помощью игольчатого натекателя. Нагрев подложки до соответствующей температуры ( $T_{\text{мах}}$ =800<sup>0</sup>C) обеспечивается резистивным нагревателем, температура подложки контролируется хромель-алюмелевой термопарой.



Рис.2.5. Конструкция планарной магнетронной распылительной системы.

#### 2.5. Методы исследования

#### Дифракция быстрых электронов

Для оценки структурного совершенства подложек и пленок, а также определения ориентации эпитаксиальных пленок ZnO В работе был использован метод дифракции быстрых электронов (электронограф ЭГ-75, напряжение 75 ЭМР-100, ускоряющее ускоряющее κВ; электронограф напряжение 75 кВ; электронограф ЭМР-102, ускоряющее напряжение 75 кВ). Для определения постоянной электронографа 2L<sup>λ</sup> в качестве стандартного вещества было использовано соединение NH<sub>4</sub>Cl (хлористый аммоний). Выбор этого соединения продиктован легкостью получения пленки поликристаллической структуры. При нагревании в пламени спиртовки NH<sub>4</sub>Cl легко возгоняется и осаждается на тонкой аморфной пленке органической природы (амилацетат). Электронограмма от NH<sub>4</sub>Cl обладает малочисленностью дифракционных колец различной интенсивности. Интенсивности отражения и

соответствующие им межплоскостные расстояния взяты из [398]. Методика индицирования электронограмм, интерпретация тяжей дифракционных рефлексов подробно описана в [399, 400].

#### Рентгеновские методы исследования

Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре X'PERTPRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии "на отражение" по Брэггу-Брентано на излучении CuK<sub> $\alpha$ </sub> ( $\lambda$  = 1.54 Å) с  $\beta$ -фильтром Ni.

Также использовался автоматизированный дифрактометр SmartLab Rigaku (9 кВт), оснащенный источником излучения с вращающимся медным анодом ( $\lambda$ = 1.54 Å). В измерениях использовалась стандартная двухкристальная схема дифрактометрии в горизонтальной геометрии на отражение. Излучение коллимировалось симметричным двукратным монохроматором Ge (220), затем ограничивалось в плоскости дифракции щелью перед образцом и двумя щелями перед сцинтилляционным (NaI) детектором. Более детально возможности используемой рентгенооптической схемы описаны, например, в [401]. Указанное оборудование и методы были ранее успешно применены в исследованиях гетероэпитаксиальных слоев [402] толщиной до 100 нм.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ) спектры образцов были получены на ренгеноэлектронном спектрометре Specs (Германия) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора 15 эВ с использованием MgK<sub>а</sub>-излучения (1253,6 эВ). Идентификация химического состояния проводилась использованием элементов С справочных данных. Экспериментальные РФЭС–данные обработаны с помощью пакета программ CasaXPS [403].

#### Методы электронной микроскопии и оптические исследования

Более детально микроструктуру и химический состав образцов изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ). Образцы поперечных срезов для
ПЭМ/ПРЭМ готовились с помощью фокусированного ионного пучка Ga<sup>+</sup> в растровом электронно-ионном микроскопе (РЕИМ) "Helios" (FEI, США) по стандартной методике. Перед началом процедуры на поверхность образцов для его защиты с помощью газовой инжекционной системы наносилась пленка Pt толщиной 0.5–1 мкм. Энергия ионов Ga<sup>+</sup> составляла 30 кВ в начале и 2 кВ в конце процесса. Поперечные срезы изучались ПЭМ/ПРЭМ «Titan 80-300» (FEI, USA), оборудованном корректором сферической абберации, высокоугловым темнопольным кольцевым (ВУТК) детектором (Fischione, США) и системой энергетического рентгеновского микроанализа (ЭРМ) (EDAX, США) при напряжении 300 кВ. Для оперативных исследований использовался настольный растровый электронный микроскоп JCM-6000.

Оптические исследования проводились на спектральном эллипсометре UVISEL NIR 2.1 (Horiba Jobin Yvon) с программным пакетом управления прибором и обработки данных DeltaPsi2. Также использовалась стандартная схема с двумя поляроидами и ПЗС-камерой, что позволяло измерять сигнал при двух поляризациях падающего излучения. Для спектральных исследований использовался спектрофотометр Cary 5000 (Varian). Спектральный диапазон 175-3300 нм. В качестве фоновой жидкости была использована дистиллированная вода.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимались на приборе «NtegraSpectra» (НТ-МДТ) на длине волны диодного лазера 532 нм и микрорамановской установке с диаметром зондирующего лазерного пятна на образце около 3 мкм и мощностью лазера на образце не более 1мВт для предотвращения его перегрева.

### Исследование электрофизических свойств.

Измерение эффекта Холла и температурной зависимости сопротивления полупроводниковых пленок были проведены четырехзондовым методом в режиме постоянного тока. На образцы наносились 4 индиевых контакта диаметром 0.5 мм. Для исключения вклада от паразитных термо-ЭДС и других постоянных наводок измерения проводились при двух направлениях тока.

Величина удельного сопротивления (ρ<sub>xx</sub>) и холловской компоненты сопротивления (ρ<sub>xy</sub>) рассчитывались по формулам:

$$\rho_{xx} = \frac{U_{xx}d_{53}}{Id_{52}}d_{пленки}$$
(2.1)
$$R_{xy} = \frac{U_{xy}}{I},$$
(2.2)

где  $U_{xy}$ — напряжение с поперечных (по отношению к направлению тока) контактов,  $U_{xy}$ —напряжение с продольных контактов, I - сила тока в образце,  $d_{ij}$ — расстояние между контактами *i* и *j*,  $d_{nnehku}$ — толщина пленки. Концентрации *n* и подвижности  $\mu$  электронов были рассчитаны по формулам:

$$\mu = \frac{1}{en\rho_{xx}(B=0)}$$

$$n = \frac{B}{R_{xy}d_{\text{пленки}}e}$$
(2.3)

где  $\rho_{xx}$ , –продольная компонента удельного сопротивления, *е* – элементарный заряд, *В* –магнитная индукция.

При исследовании пленок оксидов ванадия наносились никелевые контакты на противоположные стороны. Измерения температурной зависимости сопротивления (20-100°С) проводилось с использованием термопары медь-константан. При исследовании фотопроводящих свойств пленок наносились хром-никелевые контакты с окошком шириной порядка 500 мкм.

Для исследований проводимости дополнительно использовался зондовый микроскоп «Ntegra Aura» (НТ-МДТ, г. Зеленоград). При исследованиях SiC кристаллов использовались зонды с золотым покрытием, демонстрировавших омический переход к SiC. Измерение температурной электросопротивления проводилось на автоматизированной зависимости установке стандартным 4-х зондовым методом в температурном интервале 80÷350К. Электрические контакты токовых и потенциальных проводов с помощью серебряной Для наносились пасты. измерения электросопротивления через образец пропускается ток. Для измерения

сопротивления по 4-х проводной системе используется соответствующая Keithley 2001. функция цифрового мультиметра Токовые контакты припаиваются серебряной пастой к торцам образца, а напряжение снимается с потенциальных зондов, находящихся на значительном расстоянии от токовых превышающих поперечные образца. контактов. несколько размеры Потенциальные зонды крепились к полоскам, нанесенным серебряной пастой на образец, ширина которых обычно превышала 0.5 мм. Температура образца измерялась медь-константановой или хромель-константановой термопарой.

Магнитные измерения проводились с использованием методики индукционной магнитометрии: зависимость величины наведенного магнитного момента от значения магнитного поля, приложенного параллельно или перпендикулярно пленке (*in-plane* или *out-of-plane* геометрия), регистрировалась при комнатной температуре на коэрцитивном спектрометре с разверткой магнитного поля до 1500 мТл.

# 2.5.1 Методы сканирующей зондовой, туннельной микроскопии

В данной работе были использованы следующие методики:

зондовой микроскопии:

- методика полуконтактной топографии, с помощью которой получали топографические данные поверхности;

- методика фазового контраста, которая позволяла качественно описать неоднородность физических свойств поверхности;

- спектроскопические методики, дающие возможность получать количественные данные (сила адгезионной связи, соотношение коэффициентов жесткости контактирующих поверхностей);

- методика сопротивления растекания;

- методика сигнала рассогласования;

- микроскопия пьезоотклика;

- магнитно-силовая микроскопия;

методики туннельной микроскопии:

- метод постоянной высоты для получения изображений с атомарным разрешением;

- метод постоянного тока, для получения топографии поверхности;

- спектроскопия высоты барьера.

Топографические исследования методами атомно-силовой микроскопии

Метод зондовой микроскопии является одним из основных и наиболее перспективных на сегодняшний день методов исследования поверхности благодаря высокому пространственному разрешению и возможности локального зондирования поверхности.



Схема работы атомно-силового микроскопа представлена на рис.2.6.

Рис. 2.6. Схема работы атомно-силового микроскопа [404, 405].

Принцип работы ACM можно описать следующим образом: зонд находится в контакте с поверхностью, нормальные силы отклоняют балку кантилевера вверх или вниз, а тангенциальные изгибают вправо или влево. Лазерный луч сфокусирован на конце балки и при отражении попадает в фотодетектор (фотодиод), ток которого контролирует деформации балки и, тем самым, приложенные к зонду силы. Исследования в атомно-силовой микроскопии реализуется в двух режимах: контактный квазистатический режим и динамический. В контактном квазистатическом режиме остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие на него со стороны образца, уравновешиваются силой упругой деформации консоли. Для неразрушающих измерений предпочтительнее использовать динамические (колебательные) АСМ-методики, основанные на регистрации динамических параметров взаимодействия колеблющегося кантилевера с поверхностью. В обоих режимах изгиб кантилевера отражает отталкивающую силу и используется в системе обратной связи для получения массива данных, где каждой паре (x,y) соответствует ОДНО значение д. По ЭТИМ значениям строится рельеф поверхности.

Кантилевер (Рис.2.7) представляет собой массивное прямоугольное основание, размерами обычно  $1,5\times3,5\times0,5$  мм<sup>3</sup> выступающей из него балкой шириной *w* порядка 0,03 мм и длиной *l* от 0,1 до 0,5 мм. Одна из сторон балки является зеркальной (иногда для усиления отражённого лазерного сигнала на неё напыляют тонкий слой алюминия), что позволяет использовать оптическую систему контроля изгиба кантилевера. На противоположной стороне балки на свободном конце находится игла, взаимодействующая с измеряемым образцом.



Рис.2.7. Схематическое изображение кантилевера (*l*-длина, *w*-ширина *t*-толщина, *l*<sub>tip</sub>-длина иглы).

#### Описание приборов и их технические характеристики

Все исследования методами ACM проводились на приборе Интегра Прима (NT-MDT, г. Зеленоград) в нормальных атмосферных условиях. Прибор Интегра Прима (рис. 2.8) дает возможность исследовать топографию поверхности материалов, распределение сил адгезии и трения в нормальных атмосферных условиях.



Рис. 2.8. Атомно-силовой микроскоп Интегра Прима (NT-MDT, г. Зеленоград).

В использованной конфигурации микроскопа применяется принцип образцом, перемещения (сканирования) реализуемый c помощью пьезодвигателей. Когда зонд вступает в силовое взаимодействие с образцом, балка деформируется. Измерение деформации осуществляется оптической системой регистрации на основе фотодиода, вырабатывающего электрический ток, пропорциональный смещению опорного лазерного луча из-за деформации балки. Микроскоп позволяет получать во время одного скана информацию о топографии и физических характеристиках объектов с шагом сканирования около 0,015 нм. Размер образца до 40 мм в диаметре и до 15 мм в высоту. Максимальное поле сканирования 100х100 мкм. Для проведения измерений в вакууме (р~5х10<sup>-10</sup>мбар) использовался атомно-силовой микроскоп в составе комплекса НАНОФАБ. Особенность конфигурации рабочего столика микроскопа позволяет исследовать поверхность образцов площадью до 100 мм в диаметре и массой до 500 г.

## Полуконтактная топография

В общем случае сила, действующая между зондом и образцом, является суммой ван-дер-ваальсовых, электростатических, магнитных, электродинамических и капиллярных сил, которые компенсируются силами упругости при прогибе балки зонда и деформации образца. В случае, когда регистрация сил производится вибрирующим с амплитудой  $A_i$  зондом,

семейство зависимостей амплитуды колебания зонда от среднего расстояния зонд-поверхность *Z*<sub>i</sub> имеет вид, представленный на рис.2.9 [406].



Рис. 2.9. Зависимость амплитуды колебаний зонда от расстояния зонд — поверхность для различных амплитуд вынужденных колебаний  $(A_1, A_2, A_3, A_4)$   $(A_1^{Z1}$ - амплитуда колебаний зонда с  $A_1$ в точке  $Z_1, A_4^{Z1}$ - амплитуда колебаний зонда с  $A_4$  в точке  $Z_1$ ) [406].

На участке кривой, где изменение амплитуды колебания зонда обусловлено контактным взаимодействием с поверхностью и деформация образца и иглы мала по сравнению с амплитудой колебания, амплитуда изменяется пропорционально изменению расстояния, и угол наклона прямой, которой можно аппроксимировать эту зависимость, равен 45° (рис. 2.9). При этом, на расстоянии  $Z_1$  зонд, колеблющийся с амплитудой  $A_1$ , один раз за период колебания уже контактирует с поверхностью ( $A_1^{Z_1} \approx Z_1$ ). Если же уменьшить амплитуду колебания зонда, то регистрируемые силы будут бесконтактными взаимодействиями определяться (взаимодействием с  $(A \approx A_2)$ , адсорбционным слоем магнитными, электродинамическими, электростатическими взаимодействиями (A < A<sub>3</sub>)).

При сканировании поверхности однородных по составу образцов, когда электрические, магнитные, электродинамические силы постоянны, полуконтактная топография отражает только геометрический рельеф поверхности. Если поверхность неоднородна, то в процесс визуализации рельефа будет вноситься паразитный сигнал, связанный с изменением амплитуды колебаний, вызванным различными силами взаимодействия зонда с атомами поверхности.

#### Метод микроскопии пьезоотклика

Метод позволяет визуализировать доменную структуру, используя режим пьезоэлектрического отклика (МПЭО). В основе этого метода лежит регистрация локального пьезоотклика исследуемого образца, получаемого при приложении переменного электрического поля к зонду. При этом измеряется сигнал электромеханического отклика, который пропорционален величине пьезоэлектрического коэффициента и, следовательно, остаточной поляризации *P*. При прохождении зондом доменов разного знака происходит изменение знака пьезоэлектрического коэффициента и, следовательно, изменение знака электромеханического отклика, который фиксируется прибором. Таким образом, атомно-силовая микроскопия позволяет выявлять и анализировать доменную структуру сегнетоэлектрических пленок.

#### Метод магнитно-силовой микроскопии

Магнитно-силовая микроскопия (МСМ) является эффективным средством магнитных исследований на субмикронном уровне. Изображения, получаемые с помощью МСМ, отображают пространственное распределение некоторых параметров, характеризующих магнитное взаимодействие зондобразец, т.е. силу взаимодействия, амплитуду колебаний магнитного зонда и пр. Датчик МСМ является обычным кремниевым (или нитридным) датчиком АСМ, покрытым тонкой магнитной пленкой. МСМ измерения позволяют с высоким разрешением исследовать магнитную доменную структуру, проводить запись и считывание информации в магнитной среде, исследовать процессы перемагничивания и т.д.

Наиболее важной проблемой МСМ является разделение магнитного изображения от изображения рельефа. Для решения этой проблемы магнитные измерения проводятся с использованием двухпроходной методики. На первом проходе определяется рельеф с использованием контактного или прерывистоконтактного методов. На втором проходе зонд приподнимается, и на него действуют теперь только дальнодействующие магнитные силы.

#### Методы туннельной микроскопии

Сканирующая туннельная микроскопия является методом, позволяющим получать изображения поверхности в реальном времени вплоть до атомных масштабов [412]. Метод подходит для определения структуры и изучения локальных электронных свойств проводящих поверхностей и относится к неразрушающим методам. Работа сканирующего туннельного микроскопа основана на явлении электронного туннелирования через барьер, являющийся вакуумным промежутком. Электронное туннелирование может происходить между двумя проводниками, разделенными достаточно тонким изолирующим физических терминах, потенциальным Для слоем. или, В барьером. произвольной формы туннельного промежутка верна экспоненциальная зависимость от эффективного туннельного расстояния и от высоты барьера. Множитель же перед экспонентой изменяется из-за эффектов, связанных с плотностью состояний. Причем больший вклад в ток вносят электроны, близкие к Ферми-уровню  $E_F(1)$  первого проводника (соответствующие пустым состояниям  $E_F(2)+V$  второго), так как для них эффективный барьер минимален. Такой отбор по энергиям отражается в вольтамперной характеристике, и является основой для электронной туннельной спектроскопии. Спектроскопия, таким образом, дает информацию о плотности занятых и свободных состояний. Основой работы СТМ является экспоненциальное убывание туннельного тока при увеличении расстояния между электродами. За счет этого возможно поддержание с хорошей точностью расстояния между двумя электродами достаточно малого для протекания туннельного тока определенной величины. Если один из электродов выполнен в форме иглы, то область, в которой происходит туннелирование, сокращается до нити между острием иглы и поверхностью образца. При единственном атоме на острие иглы область туннелирования сокращается до атомного порядка. Перемещая иглу вдоль поверхности образца и записывая значение туннельного тока или координаты z, можно получить изображение поверхности образца с разрешением вплоть до атомного. Первая рабочая модель СТМ использовала пьезоэлектрический

трипод для точного позиционирования иглы. Два пьезопреобразователя (направления x, y) использовались для перемещения вдоль поверхности образца, а третий (*z*-координата) – для регулирования величины туннельного промежутка. Поддерживая туннельный ток перемещением иглы по оси z, можно получить контуры постоянного тока, которые соответствуют топографии для поверхности с однородными электронными свойствами. Однако применение данной методики в реальных условиях сопровождается возникновением погрешности, связанной с зависимостью туннельного тока в сканирующем микроскопе от плотности электронных состояний  $\rho(x,y)$  и ее изменениями, вызываемыми локализацией электронных состояний в области контакта [413]. С учетом этого предполагается, что наиболее объективные топографические данные исследуемой поверхности могут быть получены при проведении измерений методом СТМ двумерных решеток кристаллов, обладающих достаточно высокой проводимостью в условиях сверхвысокого вакуума [414], что значительно усложняет процесс измерения и требует специального оборудования.

Необходимо иметь возможность использования методики СТМ в атмосферных условиях, однако возникает проблема калибровки. На результаты измерения использованием иного В С того ИЛИ материала качестве калибровочной решетки влияют особенности реконструкции поверхности, присутствие на ней оборванных связей, влияние подповерхностных зарядовых состояний. Наиболее подходящим примером такого материала, для которого СТМ-изображение поверхности в наименьшей степени зависит от параметров туннельного перехода, являются кристаллы кремния и их реконструированная поверхность 7×7-Si (111) [413]. К сожалению, исследования методами СТМ в атмосферных условиях сопряжены с проблемой формирования на поверхности кристаллов кремния естественного оксида, и на данный момент такие кремниевые калибровочные решетки широко применяются только в атомносиловой микроскопии, где не столь важна роль оксида [414]. Традиционно используемым материалом для формирования изображения с атомарным

разрешением в СТМ в атмосферных условиях являются свежие сколы графита [415], поверхности обладающие высокой проводимостью. К сожалению, методика получения свежего скола не позволяет обеспечить воспроизводимость получения отдельных моноатомных ступеней с высокой распределения ПО поверхности для калибровки регулярностью ИХ *Z*координаты, а особенности электронного строения графита и взаимодействия с зондом приводят завышенным туннельным К значениям межатомных расстояний [416,417].

# 2.6. Развитие методов атомно-силовой микроскопии для детальной диагностики нанопокрытий

Решение задачи элементной идентификации и визуализации получаемых является одной из самых наноструктур актуальных в наноразмерных технологиях. В зависимости от необходимого предельного разрешения в структурной диагностике низкоразмерных систем применяют несколько принципиально различных методов, в частности рентгеноспектральный анализ [418, 419], ядерный микроанализ [420, 421], электронную микроскопию [422] и атомно-силовую микроскопию (АСМ). Например, авторами [423] показано, что, используя различные методики атомно-силовой микроскопии, можно в ряде идентифицировать материал случаев локально нановключений в двухкомпонентных структурах. Хотя использованные ЭТИМИ авторами методики и отличаются высокой разрешающей способностью, они имеют существенный недостаток, связанный с неизбежным внесением паразитных сигналов в общую картину измеряемой величины, что приводит к артефактам при получении изображений.

В настоящей работе предполагается исследовать наноансамбли золота на поверхности сапфира с ТСН. Известно, что сигнал, связанный с резкими перепадами рельефа практически всегда выступает артефактом при использовании зондовой микроскопии. На примере дискретных островков золота на сапфире с ТСН был развит комплекс методов АСМ для получения

раздельных топографических картин подложки и формируемых на ее поверхности островков сложной формы при одновременном уменьшении артефактов изображения, а также их идентификации.

## Развитие метода фазового контраста

В основе этого метода лежит регистрация сдвига фазы резонансных колебаний зонда при его взаимодействии с поверхностью. Однако величина сдвига фазы зависит от многих параметров, поэтому необходим детальный анализ изображений, полученных методом фазового контраста, для их интерпретации. В рамках одномерной модели, рассматривающей взаимодействие зонда с поверхностью в направлении z, нормальном к поверхности (Рис. 2.10), колебание зонда описывается следующим дифференциальным уравнением [424]:

$$m\ddot{z} + q\dot{z} + kz = F_{ts} + F_0\cos\left(\omega t\right) \tag{2.4}$$

Здесь коэффициент демпфирования  $q = m\omega_0/Q$ , m эффективная масса, Q добротность,  $\omega_0$  – резонансная частота колебаний, k модуль упругости кантилевера;  $F_0$  и  $\omega$  – амплитуда и частота вынуждающей силы,  $F_{ts}$  – сила взаимодействия острия зонда с образцом.



Рис.2.10. Схема осциллирующего зонда ACM-кантилевера в одномерной модели (а) и изменение фазы колебания зонда при приближении к исследуемой поверхности ([425]) (б).

Стационарное решение данного уравнения имеет вид [426]:

$$z(z_0, t) = z_0(z_c) + A(z_c) \cos\left[\omega t - \varphi(z_c)\right], \tag{2.5}$$

где *z*<sub>0</sub>– среднее отклонение зонда от равновесного положения, *A* и *φ*–амплитуда и фазовый сдвиг колебаний, *z*<sub>c</sub> – равновесная высота зонда над поверхностью образца. Типичная экспериментальная зависимость сдвига фазы от высоты зонда над поверхностью приведена на рис. 2.10б.

В стационарном состоянии колеблющегося кантилевера мощность, подаваемая на вход вынужденной силой, равна сумме мощности, рассеиваемой в ходе колебаний

$$\overline{P_{in}} = \overline{P_0} + \overline{P_{ts}} \tag{2.6}$$

Первая составляющая  $\overline{P_0}$  является "фоновым" рассеянием свободного кантилевера за счет воздушного демпфирования и описывается моделью простого вязкого затухания. В свою очередь  $\overline{P_{ts}}$ - мощность, рассеиваемая на взаимодействии зонда с поверхностью образца. Рассчитаем усредненную входную мощность колебаний  $\overline{P_{in}}$  для кантилевера с модулем упругости k, синусоидально колеблющегося по координате  $z_d(t)$  со входной амплитудой  $A_d$  и входной частотой  $\omega$ . В стационарном состоянии положение свободного конца кантилевера z(t) описывается как  $A\cos(\omega t + \varphi)$ , A- амплитуда колебаний,  $\varphi$ - фаза колебаний определяется как

$$P_{in} = F \, \dot{\mathbf{z}}_{d} = k_c \left[ z \left( t \right) - z_d \left( t \right) \right] \dot{\mathbf{z}}_{d}. \tag{2.7}$$

Проинтегрировав по циклу колебаний, получаем полную мощность

$$\overline{P_{in}} = \frac{1}{2} k_c A_d A \omega \sin \varphi \tag{2.8}$$

Теперь рассмотрим мощность фонового рассеяния. По модели вязкого затухания демпфирующая сила выражается через параметры кантилевера, как  $F_{damping} = \frac{k_c}{Q\omega_0} \dot{z}$ . Аналогично вычислив мощность по полному циклу, получим

$$\overline{P_0} = \frac{1}{2} \frac{k_c}{Q\omega_0} A^2 \omega^2$$
(2.9)

Отсюда можно извлечь мощность, рассеиваемую на взаимодействии зонда с образцом [427-429]

$$\overline{P_{ts}} = \frac{1}{2} \frac{k_c A^2 \omega}{Q} \left[ \frac{Q A_d \sin\varphi}{A} - \frac{\omega}{\omega_0} \right]$$
(2.10)

С учетом того, что амплитуда свободных колебаний кантилевера  $A_0 = QA_d$ , а мощность периодических колебаний  $P = \frac{E_{\omega}}{2\pi}$ , сдвиг фазы выражается как

$$\sin\varphi = \frac{A_{\omega}}{A_0\omega_0} + \frac{QE_{ts}}{\pi k_c A A_0}$$
(2.11)

где  $A_0$  и  $\omega_0$  – амплитуда и частота свободных колебаний кантилевера, A и  $\omega$ – амплитуда и частота, регистрируемые в процессе эксперимента.

В ходе сканирования образца дополнительный вклад в диссипацию энергии кантилевера вносит трение между концом зонда и поверхностью при его движении по ней. Это приводит к появлению в уравнении (10) добавочного коэффициента демпфирования [425]:

$$m\ddot{z} + [q + g(V(x, y), f(x, y))]\dot{z} + kz = F_{ts}(x, y) + F_0 \cos(\omega t),$$
(2.12)

где V(x,y) – латеральная скорость движения зонда вдоль поверхности, f(x,y) – профиль рельефа в направлении движения зонда. В [425] было введено понятие кинетического контраста. Оно определяется как составляющая поверхностного распределения фазового сдвига, которая возникает в результате латерального взаимодействия зонда с поверхностью. Этой терминологии будем следовать и в этой работе. В общем случае режим фазового контраста не дает однозначной картины распределения неоднородности механических свойств поверхности изза вклада кинетической составляющей. На рис. 2.11 представлены топографические (а, в) и фазовые (б, г) АСМ изображения ступенчатой

поверхности 250х350 нм с осажденными на ней наноансамблями островков золота. Образцы получали термическим напылением золота и дальнейшим отжигом для образования островков. Данные получены при сканировании в различных направлениях. Измерения были проведены на атомно-силовом микроскопе, входящем в состав комплекса "НАНОФАБ" (производство NT-MDT, г. Зеленоград), с использованием кантилеверов марки NSG20 с жесткостью 48 Н/м той же фирмы.



Рис. 2.11. Топографическое изображение поверхности (а, в) и соответствующие ей картины фазового контраста (б, г). Стрелки (а, в) указывают направление сканирования, стрелки 1 (б, г) указывают изменения фазы противоположных знаков, стрелки 2 (б, г) указывают изменения фазы одного знака.

Следует отметить, что кинетическая составляющая на ступенях меняет знак при смене направления движения зонда, в то время как нормальная составляющая от направления практически не зависит. Это обусловлено характером зависимости фазового сдвига от высоты зонда над поверхностью, приведённой на рис. 2.116 — при подъеме зонда на ступень его амплитуда колебаний резко уменьшается, а при спуске со ступени, наоборот, резко возрастает.

В случае, когда измерения одного участка поверхности проведены в двух противоположных направлениях при сохранении аппаратных параметров,

представляется возможным разделить нормальную кинетическую И путем компоненты фазового контраста сопоставления полученных изображений. Результирующую фазу колебаний для обоих измерений можно представить как  $F^{(1)} = F_n + F_k$ ,  $F^{(2)} = F_n - F_k$ , где  $F_n$  и  $F_k$  – модули нормальной и кинетической компонент. Таким образом, при суммировании измерений происходит обнуление паразитного фазового сдвига, связанного с рельефом  $(F^{sum} = 2F_n)$ , что дает усиленную картину распределения нормального фазового сдвига согласно локальной неоднородности свойств. В свою очередь, вычитание приводит к усилению картины распределения сдвига фазы, отражающего градиент высоты рельефа поверхности ( $F^{diff} = 2F_k$ ). Предлагаемый алгоритм обработки сигналов с использованием фазового контраста включает в изображений качестве непременного этапа совмещение поверхности, получаемых в различных измерениях. Такое совмещение карт фазового сдвига, отснятых в противоположных направлениях, было проведено путем их пошагового смещения относительно друг друга с шагом, соответствующим пространственному разрешению прибора при заданном размере области сканирования (в данном случае этот шаг был равен ~3 нм). Для нахождения оптимального смещения была использована функция невязки:

$$MF = \sum \left( grad \left| F^{(1)}(x, y) \right| - grad \left| F^{(2)}(x, y) \right| \right),$$
(2.13)

где  $F^{(1)}(x,y)$ ,  $F^{(2)}(x,y)$  — экспериментальный сдвиг фазы колебания зонда для измерений в противоположных направлениях. В результате минимизации оптимальное смещение составило 18 нм по оси X, при этом минимальное значение невязки составило 0.131. Среднее изменение невязки на один шаг смещения в ходе подгонки составляло  $2.85 \cdot 10^{-4}$ . Результат исследования дискретного наноансамбля представлен на рис. 21. На суммарной картине фазового сдвига выделена компонента, соответствующая золоту, на разностной картине — террасному рельефу поверхности подложки. Для сравнения на рис.2.12(б) приведена картина фазового контраста, отснятого в одном направлении. Измерением сигналов определено, что отображение латерального рельефа подложки на разностной картине в сравнении с картиной, полученной сканированием в одном направлении, контрастнее в 1.4—1.7 раз. Это позволяет визуализировать не только макрорельеф подложки, но и рассмотреть детальную картину травления ступеней островками золота при нагревании.



Рис. 2.12. Топографическое изображение (а); картина фазового контраста, отснятая в одном направлении (б); суммарная (в) и разностная (г) картины фазового контраста для дискретного ансамбля золота на сапфире.

(Рис.2.10б) Вследствие нелинейного характера зависимости  $\varphi(z_c)$ абсолютные значения изменения сдвига фазы при поднятии на ступень и спуске со ступени являются не эквивалентны (рис.2.12 б,г). Помимо этого, техническая сложность сохранения параметров в ходе эксперимента приводит к разбросу значений сигнала в одной и той же точке до 15% и, соответственно, неполному обнулению кинетической компоненты фазового контраста.

Описанный подход позволяет качественно визуализировать распределение элементов в многокомпонентной системе.

В частности, применение разработанного подхода к фазовым сканам большей площади (рис.2.13) позволило пронаблюдать островковый характер осаждения золота на структурированной поверхности, что согласуется с данными [180].



Рис. 2.13. Суммарная (а) и разностная (б) картины фазового контраста для островковой структуры.

#### Адгезионная спектроскопия

В предыдущем разделе показано, что метод фазового контраста позволяет различить материалы, находящиеся на поверхности исследуемого образца, и описать латеральный рельеф каждой из фаз. Однако более детальное определение физических характеристик обнаруженных фаз при использовании этого метода далеко не очевидно. Возможность локального изучения механических (упругих) и адгезионных свойств материалов на поверхности появляется при использовании зонда атомо-силового микроскопа в качестве наномеханического сенсора [430].

Адгезионное взаимодействие зонда с материалом поверхности обусловлено сочетанием ван-дер-ваальсовых, электростатических И капиллярных сил. Как правило, основной вклад в процесс этого взаимодействия вносят силы двух последних типов. Если же между остриём зонда и поверхностью образуется влажная плёнка, необходимо также учитывать вклад в работу адгезии и капиллярных сил. Проявляются они только при отрыве зонда от поверхности.

Обоснуем это утверждение, рассмотрев зависимость величины изгиба кантилевера (приращения тока фотодиода  $\Delta I$ ) от длины выдвижения  $\Delta Z$  пьезосканера на подводе и отводе зонда от поверхности (рис. 2.14).



Рис. 2.14. Зависимость  $\Delta I(\Delta Z)$  в единичной точке для поверхности сапфира в вакууме: подвод (1) и отвод (2) зонда.

Заметно, что точки контакта при подводе кантилевера и отвода от неё смещены относительно друг друга. Действительно, в процессе подвода зонда к исследуемой поверхности образование капиллярной перемычки перед вхождением в контакт практически не отражается на сигнале, поскольку толщина слоя адсорбированной воды на поверхности образцов в воздухе не превышает 1 нм, а радиус капиллярного мениска, соединяющего зонд с поверхностью, составляет ~0.3 нм [431, 432], т.е. обе величины близки к дискретному перемещению сканера, составляющему ~1 нм. В течение одного шага зонд, проникая в жидкость, теряет механическую устойчивость и

подвергается влиянию сил Ван-дер-Ваальса и электростатических сил. При отводе образца от зонда, напротив, ранее образовавшиеся боковые водные мениски между зондом и образцом сохраняются в течение длительного времени, поэтому происходит постепенное вытягивание водной прослойки из контактной зоны, увеличивающее силу капиллярного гистерезиса (что соответствует кривой 2 на рис. 2.14). Таким образом, при подводе основную роль играют силы Ван-дер-Ваальса и электростатического взаимодействия, а при отводе — капиллярные силы. Поэтому появляется возможность определить силу адгезии, если рассматривать участок спектроскопической кривой, соответствующий отводу зонда от поверхности, пренебрегая при этом силой обратно Ван-дер-Ваальса, которая пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами образца и зонда.

Силу адгезии мы определяли по методике, описанной в [430]. Суть измерения сводится к получению спектроскопической кривой  $\Delta I(\Delta Z)$  в контактной моде, на основе которой рассчитывается сила адгезии в предположении её линейной зависимости от смещения зонда в нормальном к поверхности направлении:

$$F_a = k \Delta Z \tag{2.14}$$

где k – жёсткость кантилевера,  $\Delta Z$  – величина максимального приращения координат сканера от начала отрицательных деформаций кантилевера до максимума силы адгезии.

Использованный нами атомно-силовой микроскоп позволяет исследовать адгезионные свойства как на воздухе, так и в условиях вакуума 10<sup>-7</sup> Па. При проведении измерений в вакууме можно было бы пренебречь капиллярными силами, однако известны материалы, на поверхности которых из-за прочной химической связи даже в условиях низкого вакуума присутствует жидкая плёнка микроскопической толщины. К таковым, в частности, относится и сапфир [433]. В отличие от сапфира золото обладает высокой химической стойкостью [434] и не образует прочной связи с молекулами воды, присутствующими в воздухе. Данная особенность была использована нами при

построении контрастной карты распределения силы адгезии для системы золото-сапфир.

Программа построения карты такого типа входит в комплект поставки измерительного прибора. На рис. 2.15 представлено изображение, полученное для островков золота на сапфире в вакууме 10<sup>-7</sup> Па.



Рис. 2.15. Топография поверхности (а) и соответствующая выделенному участку карта распределения адгезионных сил (б) для островков золота на сапфире в вакууме.

Поскольку величины сил адгезионной связи невелики, для получения данных изображений использовались мягкие кантилеверы с жёсткостью 4.5 Н/м. Жёсткость контролировалась нами с использованием стандартного алгоритма, описанного в [435]. Результаты исследований показали, что даже в вакууме на поверхности сапфира сохраняется влажная плёнка, что подтверждает данные о прочной связи молекул воды с поверхностными атомами сапфира. Сила адгезии, полученная для контакта «островок золотакремний», составила 14 нН. Для сравнения в работе [436] приведена теоретически рассчитанная величина силы адгезии контакта золото-кремний, равная 17.2 нН. По всей видимости, используемая в этой работе модель не учитывает особенностей взаимодействия. всех Однако приведённое экспериментальное значение находится хорошем соответствии В С теоретическим расчётом.

Также нами была определена сила адгезии для системы сапфир-кремний. Её значение составило 40 нН. Литературных данных по исследованию адгезии в такой системе нами не выявлено. Следует отметить, что величина силы адгезии контакта для системы золото-кремний меньше, чем для системы сапфир-кремний, как и предполагалось нами.

Различие в силе химической связи молекул воды с молекулами золота и сапфира должно было отразиться при построении карты силы адгезии в нормальных атмосферных условиях из-за резкого увеличения влажности среды. Полученные изображения показали более контрастное отображение отдельных участков различной химической природы (рис. 2.16).



Рис. 2.16. Топография поверхности (а) и соответствующая выделенному участку карта распределения адгезионных сил (б) для островков золота на сапфире в нормальных условиях.

Поэтому можно считать, что для данной системы более предпочтительно использование спектроскопии на воздухе. Нами показано, что в этом случае можно выделить островки золота с латеральными размерами до 50 нм. Можно было бы предположить, что отмеченные результаты связаны с резким перепадом высоты островков над средней линией рельефа на исследуемой поверхности, по аналогии с методом кинетического фазового контраста. Для проверки этой гипотезы были исследованы островки полианилина, осаждённые на кремнии. Эта система интересна тем, что сила адгезии выше на исследуемом покрытии, нежели на поверхности подложки. На рис. 2.17 приведены

результаты исследования. Сила адгезии на островках полианилина отображается большей по величине, чем на кремнии. Таким образом, можно определённо сказать, что спектроскопические данные отражают реальную картину взаимодействия зонда с поверхностью.



Рис. 2.17. Топография поверхности (а) и соответствующая выделенному участку карта распределения адгезионных сил (б) для островков полианилина на кремнии.

#### Исследование сил упругости

Известно, что на величину силы адгезионной связи могут влиять условия эксперимента, в числе которых основную роль играют влажность, температура, состав и структура поверхности и материал зонда. Идентифицировать исследуемый объект только по этому параметру не совсем корректно. В работе [437] было показано, как измерением наклона контактных линий спектроскопии  $\Delta I(\Delta Z)$ можно сопоставить модули упругости И пропорциональные им коэффициенты жёсткости различных материалов. В этой работе была использована данная методика, при ЭТОМ В качестве дополнительного идентифицируемого параметра исследовалась контактная жёсткость систем кремний-золото и кремний-сапфир. Для проведения этих измерений необходимо, чтобы жёсткость кантилевера была сопоставима с контактной жёсткости образцов. Поскольку силы упругости величиной несравненно больше по величине, чем силы адгезионной связи, использование

мягких кантилеверов оказалось затруднительным. При малой величине контактной жёсткости наклон контактных кривых мало зависит от упругих свойств образцов, и определение модулей упругости становится невозможным. Были использованы жёсткие кантилеверы NSG 20 с коэффициентом жёсткости 41Н/м. Жёсткость контролировалась по методике, описанной в [435]. Задачей исследования стало определение локального местонахождения наноостровков золота на сапфире, используя эталонные образцы золота и сапфира.

При сканировании в контактной моде задаётся программная величина Sp, пропорциональная силе прижатия *F* кантилевера. Для сопоставления контактной жёсткости определяемых эталонных образцов И можно использовать соотношение F/Sp =const. Считая зависимость силы упругости от деформации линейной ( $F = k\Delta Z$ ), получаем  $k \sim Sp/\Delta Z$ . Используя линейный спадающий участок спектроскопической кривой  $\Delta I(\Delta Z)$  на подводе (рис. 2.14) по методике, описанной в [430], определяем  $\Delta Z$  для данной Sp.

Была отснята серия спектроскопических кривых  $\Delta I(\Delta Z)$  для чистого сапфира, чистого золота и системы золото-сапфир. Средние значения величины *Sp/*Δ*Z*, рассчитанные по 15 измерениям для каждого образца, приведены в таблице 2.1. Точность измерения составляла 10%. Из таблицы видно, что для поверхности сапфира в случае чистой и напылённой золотом результаты сопоставимы, а для островков золота результирующее отношение меньше на 13%. Причиной такого уменьшения может служить изменение химической чистоты напылённого золота.

# Таблица 2.1.

· · ·		1 A.	· ·
Золото	Сапфир	Частица зо-	Область без
	(0001)	лота на сап-	золота на сап-

Средние значения  $S\tilde{p}/\Delta Z$  [нА/нм] для сапфира и золота

		фире (0001)	фире (0001)
$0.0275 \pm 0.002$	$0.0345\pm0.002$	$0.0238 \pm 0.003$	$0.0342\pm0.002$

В то же время поверхность эталонного образца золота представлена сферическими островками с радиусом закругления порядка 100 нм, поверхность же островков золота на сапфире имеет более сложную форму. Размеры острия зонда порядка 10 нм. Таким образом, наряду с различием химической чистоты, уменьшение можно объяснить различной геометрией взаимодействующих поверхностей. В таблице 2.1 приведены табличные данные для модулей упругости золота и сапфира.

Таким образом, предложена и опробована методика, позволяющая отличить нанесённые на подложку материалы от рельефа самой подложки. Эти результаты были получены с использованием методов атомно-силовой микроскопии, включавших в себя стандартную полуконтактную моду, режим отображения фазового контраста, что позволило разделить латеральные рельефы подложки и покрытия, а также дальнейшую идентификацию материалов по локальным физическим параметрам (сила адгезионной связи и упругости), что было выполнено посредством модуль контактной спектроскопии. Изучались наноансамбли золота на террасно-ступенчатой поверхности сапфира. Сравнивая полученные в этих исследованиях результаты что предложенный В можно отметить, подход, принципе, позволяет качественно идентифицировать наноструктуры. При этом линейные размеры исследуемых наноструктур определяются с той же точностью, что и при обычном топографическом подходе, применяемом В атомно-силовой микроскопии. В обоих случаях точность нахождения линейных размеров ограничивается параметрами (радиусом кривизны) применяемого зонда.

Важно отметить, что при использовании режима фазового контраста проводились в противоположных направлениях. Это измерения ДВУХ позволило, применив соответствующую математическую обработку сигналов, визуализировать наноансамбли золота, устранив при этом влияние рельефности самой подложки. Вносимая при таком подходе погрешность связана с технической сложностью совмещения параметров измерений И, условий взаимодействия зонда поверхностью соответственно, С при

направлениях. Отсутствие сканировании В противоположных полного совмещения обуславливает неполную эквивалентность регистрируемых сигналов, что в свою очередь приводит к неполному обнулению сигнала сдвига фазы при наложении изображений. Сигналы, характеризующие одну и ту же точку, могут отличаться по величине до 15%. Тем не менее, такая методика визуализировать позволяет качественно распределение элементов В многокомпонентной системе.

В частности, удалось выявить островковый характер осаждения тонких слоёв золота, нанесённых методом магнетронного напыления на подложку сапфира. Данный результат согласуется с литературными данными [429]. Однако самый факт обнаружения островков именно золота нуждается в дополнительном обосновании. Зарегистрированный латеральный рельеф, вообще говоря, может быть обусловлен не только нанесённым золотом, но и примесями, внесёнными при напылении либо при транспортировке образцов. Проведённые по этой причине исследования сил адгезионной связи и сил основания считать, ЧТО обнаруженные наноансамбли упругости дают действительно представлены островками золота. Сила адгезионной связи, полученная для контакта островка золота-кремний, оказалась равной 14нН. Это значение хорошо соответствует теоретическим предсказаниям работы [436], где приведена величина силы адгезии 17,2 нН для той же системы. Отсутствие полного совпадения может быть обусловлено особенностями в технологии нанесения покрытия. Также на величину силы адгезионной связи могут влиять условия эксперимента, в числе которых основную роль играют влажность, температура, поверхность и материал зонда. Более того, нами и другими авторами замечено, что на поверхности сапфира сохраняется адсорбированный слой молекул воды даже в условиях низкого вакуума [433]. Поэтому, было проведено сопоставление контактной жёсткости изучаемой системы с соответствующими параметрами эталонных образцов. Полученные в этих измерениях данные хорошо согласуются между собой. Однако они не полностью соответствуют литературным данным, из которых следует, что

отношение величин коэффициентов жёсткости для данных материалов отличается более чем в 4 раза. По результатам наших измерений эти величины отличаются не более чем в 1.5 раза. Это можно объяснить тем, что рассматриваем контактную жёсткость материалов в системах золото-кремний и сапфир-кремний, а не самих материалов сапфира и золота. Помимо этого, в работе [437] указывалось на критичность выбора зонда при исследованиях сил упругости. В рассматриваемой системе исследуемые материалы имеют принципиально различную жёсткость и, вообще говоря, для каждого исследуемого материала нужно было бы подбирать соответствующий по жёсткости зонд. Однако в таком случае будет затруднительно сравнивать результаты измерений для двух материалов. Проводились измерения с И анализировалось использованием одного зонда только отношение полученных величин. Следует также иметь в виду, что в литературе обычно приводятся объёмные значения модулей упругости (жёсткости). Мы же работаем с поверхностью и, стало быть, можно ожидать, что приводимые нами значения будут отличаться от литературных данных.

В заключение отметим, что даже с учётом указанных ограничений нам удаётся количественно различить параметры рельефа подложки и нанесённых на нее наноостровков другой фазы с высоким разрешением (до 50 нм) и, в некоторой степени, описать физические свойства данных материалов.

# 2.7. Методология проведения измерений и оценки шероховатости для сверхгладких поверхностей с упорядоченной ТСН

Комплекс специальных поверхностно-чувствительных методов исследования, в числе которых рентгеновское рассеяние и атомно-силовая микроскопия, позволяет анализировать шероховатость рабочей поверхности сапфировых пластин. На практике удобно пользоваться единой количественной характеристикой шероховатости – эффективной высотой шероховатости поверхности [438]:

$$\sigma_{_{3\phi\phi}}^{2} = \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} PSD(v)dv \qquad (2.15)$$

Она представляет собой интеграл от функции спектральной плотности мощности (PSD-функции) в диапазоне пространственных частот, определяемом возможностями каждого метода. Для метода РР (длина волны 1.54 Å) область определения PSD-функции составляет  $v_{min} \sim 0.05$  мкм<sup>-1</sup>,  $v_{max} \sim 10$  мкм<sup>-1</sup>, а для метода ACM (максимальный размер области сканирования 100×100 мкм<sup>2</sup>) интервал пространственных частот составляет 0.02 – 100 мкм<sup>-1</sup>. На примере подложек из сапфира и карбида кремния проводилось сопоставление рельефа PP поверхности В разных масштабах по данным И ACM. По экспериментальным данным, полученным этими методами, рассчитывались PSD-функции (рис.2.18).



Рис. 2.18. Функции спектральной плотности мощности для поверхности полированного сапфира (а) и SiC (б), рассчитанные по данным PP(кривая 1) и по данным ACM(кривая 2).

С применением такого комплекса методов была отработана методика полировки подложки сапфира с переходом к террасно-ступенчатой структуре поверхности после стадии химико-механической полировки до отжига, что является проявлением размерного эффекта, заключающегося в том, что с уменьшением величины шероховатости поверхности распределение высоты рельефа меняется от стохастического к регулярному. Значение эффективной шероховатости поверхности в процессе химико-механической полировки при которых начинает формироваться упорядоченная наноструктура – порядка 0,2 нм. Дальнейший отжиг приводит к атомной гладкости террас и ступеней. Оценим шероховатость такой «идеальной» атомно-гладкой поверхности подложки сапфира, считая, что выдержана плоскостность и отсутствует длинноволновая шероховатость. Шероховатость «идеальной» террасноступенчатой структуры на плоской поверхности, которая характеризуется высотой ступени *h* и вицинальным углом α (рис.2.19).



Рис. 2.19. Схема «идеальной» террасно-ступенчатой структуры на плоской поверхности с высотой ступени *h* и вицинальным углом α.

Если каждой точке поверхности в плоскости (*XY*) присвоить значение высоты *Z*(*XY*) относительно средней плоскости, определяемой условием:

$$\frac{1}{S} \iint_{S} Z(XY) \, dx \, dy = \langle Z \rangle = 0 \tag{2.16}$$

где *S* – площадь рассматриваемой поверхности; угловые скобки обозначают усреднение по поверхности. Тогда среднеквадратичное отклонение от средней линии профиля поверхности (среднеквадратичная высота шероховатости) будет определяться формулой:

$$R_q^2 = \frac{1}{S} \iint_S Z^2(XY) dx dy = \left\langle Z^2 \right\rangle$$
(2.17).

В этом случае среднеарифметическая высота шероховатости будет определяться выражением:

$$R_a = \frac{1}{S} \iint_{S} |Z(XY)| \, dx \, dy = \langle |Z| \rangle$$
(2.18).

Поскольку Z(XY) на рис. 2.19 является периодической и кусочно-линейной по X функцией, легко посчитать, что для случая TCH  $R_a = hcos\alpha/4$  и  $R_q = h cos\alpha/2\sqrt{3}$ . Учитывая, что рассматривается случай малых углов  $\alpha \leq 5^\circ$ , пренебрегаем отличием *cos* $\alpha$  от 1. Тогда для шероховатости кристаллической поверхности с TCH получаются соотношения:

$$R_a = h/4;$$
  $R_a = h/2\sqrt{3}$  (2.19).

Рассчитанные по формулам (2.19) значения шероховатостей для различных сапфировых пластин с ТСН приведены в табл. 2.2 вместе с  $R_a$  и  $R_q$ , полученными обработкой данных АСМ поверхности пластин на сканах 1×1 мкм<sup>2</sup>, 10×10 мкм<sup>2</sup> и 80×80 мкм<sup>2</sup>. Анализ показывает, что расчетные данные для шероховатостей практически совпадают с экспериментальными данными, полученными с АСМ-сканов 1×1 мкм<sup>2</sup> и 10×10 мкм<sup>2</sup>. Значения шероховатости поверхности возрастают при увеличении размера скана за счет проявления дефектов обработки (царапины, стохастичность распределения высот рельефа), а также деформаций пластины (коробление, прогиб). Расчеты по формулам (2.19) дают минимальные возможные величины  $R_a$  и  $R_q$  для такой поверхности. Для вицинальных сапфировых (0001) пластин минимальная шероховатость  $R_a$ =0.055 нм и  $R_q$ =0.064 нм. Таким образом, можно утверждать, что ступени, образующие ТСН, вносят заметный вклад в шероховатость сверхгладкой вицинальной кристаллической поверхности.

Табл.2.2 Расчетные и измеренные значения шероховатости поверхности для различных сапфировых пластин

Plate $R_a$ calcd, nm	$R_a$ meas $\pm 0.03$ , nm	$R_a$ meas $\pm 0.03$ , nm	$R_a$ meas $\pm 0.05$ , nm	<i>R<sub>q</sub></i> calcd, nm	$R_q$ meas $\pm 0.03$ , nm	$R_q$ meas $\pm 0.03$ , nm	$R_q$ meas $\pm 0.05$ , nm	
	$1 \times 1 \ \mu m$	$10\times 10~\mu m$	$80\times80~\mu m$		$1 \times 1  \mu m$	$10\times 10~\mu m$	$80\times80~\mu m$	
1	0.055	0.08	0.08	0.11	0.064	0.09	0.1	0.41
2	0.108	0.12	0.12	0.18	0.124	0.14	0.14	0.23
3		1.01	1.46	1.51		1.29	1.88	2.45

Полученные нами атомарно-гладкие участки на сапфировых пластинах не превосходят 500 нм по ширине, что представляет значительные трудности для изучения таких поверхностей и процессов, проходящих на них. Одной из возможностей получения сверхгладкой кристаллической поверхности является

хрупкое разрушение (скол). Так ТСН получили на поверхностях свежего скола кристалла СdTe по плоскости спайности (рис. 2.20). Здесь террасы образованы атомно-гладкими гранями ромбододекаэдра (110), а высота ступеней  $h\approx0.24$  нм близка к  $\frac{1}{2}$  межплоскостного расстояния  $d_{110}$ [439]. Поскольку ширина атомно-гладких террас приближается к 5 мкм (рис. 2.20), проведены измерения шероховатости поверхности пластины как на атомно-гладком участке (участок №1, рис. 2.20), так и на участке со ступенью (участок №2, рис. 2.20). На участке №2  $R_q\approx0.07$  нм, а на атомно-гладком участке №1  $R_q\approx0.02$  нм, что свидетельствует о существенном вкладе атомных ступеней в шероховатость.



Рис. 2.20. АСМ-изображение поверхности свежего скола кристалла CdTe по плоскости спайности (110) (а) и профиль сечения L поверхности (б). Отмечены атомно-гладкий участок (№1) и участок со ступенью (№2).

Таким образом, установлено и теоретически доказано, что дискретность в строении сверхгладкой кристаллической поверхности, т.е. образование на ней террасно-ступенчатой наноструктуры, является ограничением в дальнейшем снижении шероховатости.

В то же время, согласно формуле (2.19) для участка 1, на котором отсутствуют ступени, шероховатость должна равняться нулю (что ошибочно для реальных поверхностей), а полученное измерением методом ACM значение  $R_q \approx 0.02$  нм определяется погрешностью и меньше точности измерения ± 0.03 нм. Для определения реального значения шероховатости на атомно-гладких участках сколов без ступеней, необходимо использовать более разрешающие методики, например CTM и проводящие кристаллы. Были использованы сколы

(001) кристаллов  $V_2O_5$ , на которых методом СТМ было получено изображение с атомарным разрешением (рис.2.21а).



Рис. 2.21. СТМ-изображение атомарной структуры плоскости (001) кристалла пентаоксида ванадия (а); проекция кристаллической структуры V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на плоскость (100): пунктирная линия – плоскость скола (001), светлые кружки – кислород, заштрихованные – ванадий [440].

На сколе (001) кристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> имеются чередующиеся линейные (вдоль <100>) выступы и впадины, разница высот которых составляет примерно c/2 (рис. 2.21б). Величина шероховатости  $R_a$  поверхности с таким регулярным рельефом, рассчитанная в соответствии с (2.19) и с использованием программного обеспечения СТМ, составляет примерно 0.5Å, что может считаться предельным значением шероховатости для сколов пентаоксида ванадия.

#### 2.8. Методы исследования механических свойств

Измерения механических свойств объемных материалов и тонких пленок на субмикронном и нанометровом масштабе проводились с использованием сканирующего нанотвердомера НаноСкан-3D.

## Описание прибора

Сканирующий нанотвердомер НаноСкан-3D предназначен для измерений топографии геометрических параметров поверхности С нанометровым пространственным разрешением, измерений твердости в диапазоне значений до 80 GПа методами склерометрии и наноиндентирования, измерений модуля упругости (Юнга) методом наноиндентирования и методом силовой спектроскопии. Также прибор предназначен для измерения геометрических характеристик

восстановленных отпечатков в заданных точках поверхности после индентирования с измеренной силой с последующим вычислением микротвердости.

НаноСкан-3D Сканирующий нанотвердомер основан принципах на сканирующей зондовой микроскопии. Общим принципом работы СЗМ является контроль взаимодействия острой иглы с исследуемой поверхностью. НаноСкан-3D работает на открытом воздухе в жестком контактном режиме. Отличительной особенностью прибора НаноСкан-3D является применение пьезорезонансного зонда с высокой изгибной жесткостью консоли. В качестве игл в НаноСкан-3D применяются инденторы разных типов из синтетического алмаза. Наиболее распространенным индентором является трехгранная пирамида Берковича. Применение игл из алмаза позволяет проводить измерение механических свойств сверхтвердых материалов.

Сканирующий нанотвердомер НаноСкан состоит из жесткой рамы, к которой крепятся основные элементы и узлы прибора, системы позиционирования образца, оптической видеосистемы, блока электроники и измерительного узла. Общий вид конструкции прибора приведен на рис. 2.22.



Рис. 2.22 – Конструкция сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D».

### Описание методик

#### Метод измерительного динамического индентирования (ИДИ)

Метод измерительного динамического индентирования заключается в нанесении на образец укола с одновременной непрерывной записью сигналов нагрузки и перемещения индентора по оси Z в процессе нагружения. Результирующая зависимость  $P(h_c)$  называется кривой нагружения-внедрения. Исторически данный метод принято называть методом наноиндентирования или методом Оливера-Фарра. Визуализация отпечатков в данном методе не предусмотрена. Площадь проекции отпечатка определяется по известной геометрии наконечника и контактной глубине индентирования, вычисленной Основная особенность по кривой нагружение-внедрение. метода наноиндентирования заключается в том, что твёрдость определяется в момент максимального внедрения наконечника, то есть до начала упругого восстановления материала. Расчет твердости осуществляется в соответствии с алгоритмом, описанным в [441].

Для учета влияния шероховатости, поверхностных дефектов, а также для локальной привязки мест нанесения измерений, рельеф поверхности сканируется перед проведением измерений в режиме сканирующего зондового микроскопа. Для измерений выбираются плоские участки поверхности с шероховатостью  $R_a$ , не превышающей 5-10 нм.

Значительный вклад в погрешность определения площади контакта вносят навалы, образующиеся по периметру отпечатка. Стандартная методика испытания методом наноиндентирования не учитывает образование навалов. Попытки теоретического учета навалов не получили распространения на практике, т.к. такие модели верны только для известного материала с идеальной структурой. На сегодняшний день сканирование восстановленного отпечатка является наиболее эффективным способом определения контактной площади с учетом особенностей пластической деформации исследуемого материала.

#### Метод измерения твердости по изображению восстановленного отпечатка

Метод аналогичен классическому методу микроиндентирования, В определяется из анализа оптического изображения котором твердость восстановленного отпечатка. Измерения площади отпечатка на субмикро- и масштабах ограничивается разрешающей способностью нанометровом оптических микроскопов. В этом случае весьма эффективным способом является применение методов СЗМ, позволяющих получать трехмерные изображения восстановленных отпечатков с нанометровым пространственным разрешением. Анализ трехмерного СЗМ-изображения позволяет выявить и затем учесть при вычислении твердости все особенности деформации материала при индентировании.

Процесс индентирования в методе восстановленного отпечатка происходит по алгоритму, аналогичному методу измерительного динамического индентирования. Максимальная нагрузка, приложенная к индентору, измеряется по сигналу оптического датчика из графика исходных сигналов.

После индентирования производится сканирование восстановленного отпечатка в режиме СЗМ. Нанесение отпечатка и его последующее сканирование производится одним и тем же зондовым датчиком с одним и тем же алмазным индентором, что позволяет избежать трудностей при поиске областей измерений

В результате сканирования строится растровое трехмерное изображение, по которому измеряются геометрические параметры отпечатка и вычисляются необходимые для расчета твердости параметры.

# Метод склерометрии

Измерение твёрдости методом склерометрии заключается в анализе профиля царапин, нанесённых на поверхность материала. Значение твёрдости исследуемого материала определяют по формуле:

$$H = k \times \frac{P}{b^2}, \qquad (2.20)$$

где P – нормальное усилие, с которым была нанесена царапина, выраженное в Ньютонах; b – среднеарифметическое значение ширины царапины, выраженное в метрах; k – коэффициент формы индентора для данной ширины царапины. Коэффициент формы индентора k определяют, нанося царапины на меру (материал с известной твёрдостью), и рассчитывают по формуле:

$$k = \frac{H_{\Im} \cdot b^2}{P} \tag{2.21}$$

где *H*<sub>Э</sub> – значение твёрдости меры, калиброванной независимым способом (например, по методу Виккерса).

При испытании сравнительно пластичных материалов по краям царапины образуются пластически выдавленные навалы, состоящие из предразрушенного материала. Различают несколько ширин, которые можно определить из анализа изображения царапины: чистая ширина без учета навалов, ширина по пикам навалов, ширина всей области деформированного материала.

Эксперименты, проведенные исследователями на разных материалах, показали, что значение твердости максимально приближенное к значениям твердости полученным методом микроиндентирования получаются, если в расчетах использовать ширину царапины определенную по вершинам навалов.

После того как царапина нанесена на образец, производится сканирование рельефа поверхности в области нанесения измерения на том же приборе с теми же самыми зондовым датчиком и индентором. В результате сканирования получается СЗМ-изображение остаточного восстановленного следа царапины.

При измерении твёрдости на наномасштабе метод склерометрии имеет следующие преимущества перед методами индентирования:
– благодаря усреднению данных в рамках обработки одной царапины уменьшает влияние шероховатости и поверхностных дефектов;

 – снижает влияние эффекта упругого восстановления ширины царапины по сравнению с периметром отпечатка при индентировании;

– даёт возможность выбирать угол атаки индентора при царапании;

- позволяет анализировать навалы по краям царапины;

– позволяет изучать анизотропию механических свойств.

Таким образом функциональные возможности сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» позволяют реализовать на его базе различные методы измерения твердости, такие как метод измерительного динамического индентирования (наноиндентирование), метод восстановленного отпечатка, метод склерометрии (нанесение царапин). Существующие методики калибровки позволяют с высокой точностью контролировать перемещения индентора и прикладываемую к нему силу с учетом всех особенностей конструкции измерительного узла прибора.

# 2.9. Исследование однородности рельефа и механических свойств приповерхностных слоев пластин сапфира диаметром 3"

Образец пластины R-сапфира диаметром 3" разделялся на 5 частей, обозначенные далее номерами №1-5. Образцы далее отжигались при 1200°С в течение часа в атмосферных условиях. Морфологию поверхности образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе "NtegraAura" (г. Зеленоград) в режиме топографии. Исследования твердости сапфировых пластин проводится на сканирующем нанотвердомере "Наноскан-3Д"(г.Троицк) методом склерометрии. Была исследована топографии образцов сапфира (№1-4). На образцах №1-3 наблюдалась упорядоченная атомно-гладкая террасно-ступенчатая наноструктура с следующими параметрами: ширина террас~60-65 нм и высота ступеней~0,31-0,34 нм (рис.2.23). Следует отметить, что измеренная высота ступеней близка к межплоскостному расстоянию 0,34 нм в направлении  $[10\overline{1}2]$  в кристалле сапфира [37] и подтверждена в этой же работе методом контроля послойного роста пленок оксида алюминия с использованием осцилляций интенсивности отражений дифракции быстрых

электронов. Расчет автокорреляционной функции (вставки рис.2.23 а-в) демонстрирует высокую периодичность рельефа, несмотря на незначительные искажения на образце №3 (рис. 2.23в).



Рис.2.23. АСМ изображения поверхности образцов №1 (а), №2(б), №3(в), №4-различные области (г-е). На врезках: фрагменты автокорреляционной функции соответствующей поверхности (рассчитываются программой Nova (НТ-МДТ, Зеленоград).

Однако, морфология поверхности образца №4 резко контрастировала с измерениями на предыдущих образцах, причем в различных точках образца наблюдаются как слабо упорядоченные ступени (врезка рис.2.23 г,е), так и границы разориентированных блоков (рис. 2.23д), предположительно, прорастающих при высокотемпературном отжиге.

Особенности образца №4 проявляются и при исследовании твердости. Для проведения измерений на поверхность образцов №1,3,4,5 наносилась серия из нескольких царапин с нагрузкой 10-60 мН. Далее участок поверхности, содержащий царапину сканировался методом атомно-силовой микроскопии. Значение твердости рассчитывается по стандартной методике склерометрии: оценка проводилась относительно твердости эталона по соотношению нагрузок и ширин полученных царапин на исследуемом и эталонном материалах.

В испытаниях с приложенной нагрузкой более 30 мН значения твердости сапфировых образцов №1,3,4,5 различалось не более чем на 8% и стремилось к среднему значению 28GPa (рис.2.24).



Рисунок 2.24. Зависимость микротвердости (метод склерометрии) образцов №1,3,4,5 от величины приложенной нагрузки.

Надо отметить, что значение твердости 28GPa выше значения 22 GPa полученного для R-среза сапфира методом индентирования с использованием микротвердомера ПМТ-3 в [442] при нагрузках до 2H. Предположительно, при

измерении твёрдости на наномасштабе использованный нами метод склерометрии имеет следующие преимущества перед методом индентирования: уменьшение влияния шероховатости и поверхностных дефектов благодаря усреднению данных в рамках обработки одной царапины; снижение влияния эффекта упругого восстановления ширины царапины по сравнению с периметром отпечатка; возможность анализировать навалы по краям царапины.

При меньших нагрузках на образцах №1,3,4,5 наблюдается значение микротвердости для всех исследованных пластин на 32-46% меньше объемного (рис.2.24). При этом снижение твердости для образцов №1,3,5 является относительно плавным. Для образца № 4 при нагрузках 10-25 мН значение твердости колеблется в области 18 GPa, однако при дальнейшем увеличении нагрузки твердость резко возрастает и, практически сразу, достигает значения 28GPa, существенный вклад в которое дает влияние объема кристалла сапфира. По всей видимости, дефектная кристаллическая структура образца №4, снижает твердость приповерхностных слоев в сапфире.



Рисунок 2.25. Зависимости величины микротвердости (метод индентирования) различных образцов С-сапфира, прошедших химико-механическую полировку и последующий высокотемпературный отжиг при температуре 1200°С от глубины.

В дополнении была исследована зависимость величины микротвердости от глубины погружения пирамиды Берковича (метод индентирования) (рис.2.25) для нескольких образцов сапфира С-ориентации прошедших химикомеханическую полировку и высокотемпературный отжиг с образованием атомно-гладких террас. При анализе зависимостей видно, что на глубинах больше 30 нм все образцы показывают схожие значения микротвердости порядка 22-24 GPa, что согласуется с результатами полученными в [442]. Авторы отмечают, что микротвердость сапфира В различных кристаллографических направлениях отличается незначительно и составляет 22-23 GПа.

#### 2.10. Оценка погрешности измерений

Измерение величин напряжения и тока проводились с использованием пикоамперметр/источник питания Keithley 6487, со следующими параметрами:

Измерение силы тока

Сила тока-20 нА

Точность (1 год) 23°C ±5°C ±(% от шкалы + смещение) - 0,2% + 1 пА

Источник питания

Напряжение ±10.100В

Точность (1 год) 23°C ±5°C ±(% от шкалы + смещение) - 0,1% + 1 мВ

Погрешности при измерении параметров пленки, толщина, расстояние между контактами приводила к максимальной погрешности определения удельного сопротивления более 5 %. Погрешность измерений холловского напряжения на образце была не более 0.1 %. Ток через соленоид определялся с погрешностью 10 мA. Величина напряженности магнитного поля определялась С погрешностью 0.002 Тл. С использованием термопары медь-константан проводилось измерение температуры в диапазоне от 77К до 300К. Напряжение на термопаре при исследовании температурной зависимости сопротивления образцов измерялось с точностью до 1 мкВ, что позволяет определить температуру по термопаре в интервале 77÷300К с точностью до 0.05К. Точность определения температуры при исследовании в интервале 300-400К

составляла порядка 0.5К. Линейные размеры образцов измерялись с помощью измерительного микроскопа с погрешностью 0.1мм. Микроскопические, оптические исследования, твердометрия проводились на приборах, образцов. проградуированных с использованием тестовых Анализ составляющих погрешности измерений показывает, что основной вклад в погрешность определения электрофизических параметров вносит погрешность измерения линейных размеров образца с учетом расположения и размеров площадок контактов. С наибольшей погрешностью проводились исследования высокотемпературного отжига образцов в трубчатой печи - порядка 10-20К.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

Дано описание исследовательского оборудования для получения и исследования эпитаксиальных пленок полупроводниковых, металлических, диэлектрических, сегнетоэлектрических и магнитных соединений.

Дано описание методик зондовой микроскопии, твердометрии, которые в комплексе с электронной микроскопией, а также рентгеновскими, электронографическими методами позволяют исследовать процессы перестройки поверхности монокристаллических подложек.

Продемонстрирована неоднородность механических свойств И топографии поверхности различных областей 3" R-сапфира, пластины которая, по-видимому, связана С блочностью структуры. Указанные особенности могут являться причиной неоднородности свойств и дефектности пленок при масштабировании с использованием планарных технологий в интегральных схемах, например технологии "кремний на сапфире".

Предложена и опробована методика, позволяющая идентифицировать наноразмерные структуры, нанесённые на рельефную подложку. Результаты были получены с использованием методов атомно-силовой микроскопии, включавших в себя стандартную полуконтактную моду, режим отображения фазового контраста, что позволило разделить латеральные рельефы подложки и покрытия, а также дальнейшую идентификацию материалов по локальным физическим параметрам (сила адгезионной связи и модуль упругости), что было выполнено посредством контактной спектроскопии.

Предложена методика оценки шероховатости поверхности пластин с ТСН. На основе предложенного подхода рассчитаны минимальные параметры шероховатости вицинальных поверхностей упомянутых выше кристаллов, обусловлены вкладом. Рассчитанные которые структурным по ЭТИМ соотношениям параметры шероховатости практически совпадают С экспериментальными данными, полученными атомно-силовой микроскопией с участков площадью 1×1 мкм<sup>2</sup> и 10×10 мкм<sup>2</sup> на поверхности сапфировых Проведено сравнение ступенями. пластин co 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 Показано, что конечной ненулевой шероховатостью обладает регулярному. любая кристаллическая поверхность, а экспериментально определяемая величина зависит от разрешающей способности прибора.

ГЛАВА 3. Особенности процессов твердофазной рекристаллизации в приповерхностных слоях *A,C,R*-подложек сапфира. Влияние ТСН поверхности сапфира на процессы гетерогенного зародышеобразования полупроводниковых пленок ZnO, AlN, CdTe, α- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и металлических пленок Au

3.1. Исследование процессов формирования первичной ТСН на поверхности сапфира

Как было отмечено в выводах к главе 1, в литературе практически отсутствуют данные о первоначальной стадии формирования ТСН на поверхности сапфира. Связано это, в основном с длительностью проведения процессов от 1 часа до нескольких суток. Авторами не рассматривается "закалки" возможность процесса термической перекристаллизации поверхности при кратковременном нагревании (10-30 минут) и резком охлаждении. В данной работе предложена методика, заключающаяся в отжиге в течении 20-30 минут и резком охлаждении образцов, которая позволила визуализировать морфологический переход первоначальных ОТ несформировавшихся ступеней к атомно-гладкой структуре. Для этого были отобраны *R*-срезы сапфира, поскольку минимальная высота ступеней в этом случае наибольшая для различных срезов, порядка 0,36 нм. Морфологический переход в этом случае с использованием методов АСМ легче визуализировать.



Рис. 3.1. Схема направлений для *R*-среза сапфира. Стрелками и знаками отмечена возможная разориентация *R*-среза поворотом вокруг оси  $[\overline{1}\ \overline{1}\ 20]$  в отрицательном и положительном направлении, соответственно [443].

Направление разориентации задавалось поворотом в направлении оси [0001] (рис.3.1) на угол 0.2°.

Исследованы следующие этапы перекристаллизации поверхности (рис. 3.2). Измеренная высота ступеней на всех этапах были порядка 0.36 нм. Для объяснения наблюдаемых процессов необходимо учитывать механизмы переноса отдельных атомов (молекул или агрегатов), осуществляющиеся как путем диффузии по поверхности, так и через объем кристалла, по схеме испарение–конденсация. Первый механизм представляется наиболее вероятным для случая сапфировых пластин. Согласно данным АСМ (рис. 3.2), достаточно заметные диффузионные процессы в приповерхностных слоях сапфира начинают активизироваться при температурах более 1000°С, что объяснимо с точки зрения классической термодинамики.



Рис. 3.2. ACM-изображения TCH на плоскости ромбоэдра сапфира: а - после XMП, 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: 700х700 нм.

Эффект понижения температуры плавления в тонких слоях хорошо известен [444–448]. Для грубой оценки начала структурных изменений обычно используется температура Таммана (*T*<sub>t</sub>) [449].

$$T_t \approx 0.3 - 0.5 \ T_0,$$
 (3.1)

где  $T_0 = 2040^{\circ}$ С – температура плавления сапфира.

Колебательный спектр атомов на поверхности кристалла отличается от объемного. Амплитуда колебаний атомов, расположенных на поверхности, всегда много больше, чем в объеме. Установлено для широкого класса монокристаллов металлов и полупроводников температура Дебая  $T_{\partial}$ , при которой возбуждаются все колебательные моды в твердом теле для поверхностной фазы снижается до значений порядка 0.5  $T_{\partial}$  [450]. Для сапфира

*T*<sub>*d*</sub>= 750-770°С [451] и при температурах ниже можно ожидать существенного ослабления упругих гармонических сил на поверхности кристаллов сапфира.

Необходимо также отметить, что формула (3.1) не учитывает условий, когда система ограничена развитой поверхностью, поверхностная энергия которой сравнима с ее объемной энергией. Система, в этих условиях стремится снизить поверхностную энергию. С точки зрения классической термодинамики снижение поверхностной энергии может быть достигнуто за счет минимизации площади поверхностного слоя. При этом температура плавления (фазового перехода) в приповерхностных слоях может быть намного ниже температуры плавления объемного кристалла сапфира. С учетом этого формула (3.1) должна иметь вид, согласно [452]

$$T_{m-d} = T_0 \left( 1 - \frac{\sigma_{\text{TE}} A_{\text{TE}}}{\Delta H V} + \frac{\sigma_{\text{w}} A_{\text{w}}}{\Delta H V} \right), \tag{3.2}$$

Где  $T_{m-d}$  – температура фазового перехода твердое тело-жидкость;  $\sigma_{me}$  и  $\sigma_{\mathcal{H}}$  — поверхностные энергии твердой и жидкой фаз, соответственно;  $A_{me}$  и  $A_{\mathcal{H}}$  — площади поверхности твердой и жидкой фаз соответственно;  $\Delta H$  — теплота плавления при температуре плавления тонкой пленки *T*; *V* — объем системы.

Из (3.2) следует зависимость  $T_{m-d}$  от величины уменьшения площади фазовом переходе. В поверхности системы при процессе полировки поверхность становится неоднородной: более глубокий и совершенный слой кристалла покрывается более рыхлым нарушенным слоем толщиной до нескольких ангстрем. Такую структуру можно представить как рыхлый слой оксида алюминия на подложке сапфира. Площадь рыхлой поверхности слоя многократно превосходит соответствующую ей площадь атомно-гладкой кристаллической поверхности. Следовательно,  $\sigma_{me} \cdot A_{me}$ может быть больше σ<sub>ж</sub>•А<sub>ж</sub> и, в соответствии с (3.2), для приповерхностных слоев (толщиной минимальным объемом V приведет к несколько ангстрем) сапфира с существенному снижению температуры плавления. Однако, данных об обнаружении областей плавления на поверхности сапфира в процессе 1000°C высокотемпературного отжига выше при исследованиях

дифракционными методами в литературе не обнаружено. Вся перестройка поверхности происходит путем твердофазной рекристаллизации. Тем не менее, судя по данным АСМ (рис. 3.2б), присутствует эффект образования двумерной "жидкоподобной" фазы. Предположительно, в процессе нагревания рыхлого поверхностного слоя сапфира и достижения 1050°С начинают образовываться "жидкоподобные" области и движущей силой этого перехода порядокбеспорядок является стремление системы к снижению уровня поверхностной энергии. Заметное "подплавление" начинается с наиболее рыхлых областей, которыми являются ребра ступеней, и движется к внутреннему углу ступеней. В предположении рыхлого гомоэпитаксиального слоя оксида алюминия на сапфире подложка не является инертной, поэтому диспергирования на Вследствие отдельные кластеры не происходит. наращивания "жидкоподобной" фазы снижается общая поверхностная энергия системы, которая смещает равновесие между "жидкоподобной" и твердой фазой в область более высоких температур. Существование такого количества вещества в "жидкоподобной" фазе при данной температуре становится невозможным, поэтому при этой же температуре легко (поскольку не требуется затрат энергии на создание поверхности раздела) [453] начинается параллельный процесс кристаллизации (рис.3.2б). Выдержка в течение часа при 1050°С привела бы к окончательному формированию атомно-гладкой кристаллической структуры, авторами. В нашем случае процесс был "закален" наблюдаемой другими вследствие резкого охлаждения системы произошло затвердевание И "жидкоподобной" фазы в потенциальном поле кристалла (рис. 3.2б). Подтверждением этому являются результаты АСМ исследований поверхности сапфира при более высокой температуре отжига 1100°С (рис. 3.2в). На этом этапе процесс кристаллизации является практически завершенным, И формируются ступени с диффузными границами. Как атомно-гладкие показывают исследования различных участков поверхности сапфира на этапе (рис. 3.3) отсутствует резкая зависимость наблюдаемой эволюции поверхности локальной неоднородности температуры. Процессы происходят ОТ И

119

одновременно по всей поверхности сапфира и на этом этапе, по всей видимости, локальная неоднородность несущественна.



Рис. 3.3. АСМ-изображения различных участков (а,б,в) поверхности ТСН на плоскости ромбоэдра сапфира (отжиг 1050°С, 20 мин).

При визуализации ступеней методом фазового контраста можно наблюдать направление процесса перекристаллизации (рис. 3.4) от входящего угла к краю ступени.



Рис. 3.4. АСМ изображение ТСН на *R*-срезе сапфира после ХМП и отжига (1100°С, 20 мин): а-топография, б-фазовый контраст.

При дальнейшем отжиге при 1100°С и выше после этапа формирования ступеней основную роль играют экспоненциально возрастающие с температурой диффузионные потоки (*D*<sub>s</sub>-коэффициент диффузии) вдоль поверхности в соответствии с формулой Аррениуса,

$$D_{S} \sim \exp(-E_A/kT), \qquad (3.3)$$

120

где  $E_A$  – энергия активации поверхностной диффузии (высота энергетического барьера). Как видно из рис. 3.2г, диффундирующие вдоль поверхности атомы стремятся к выпрямлению ступени, т.е. уменьшению ее длины и плотности изломов. Отжиг при температуре 1400°С не приводит к дальнейшему укрупнению ступеней (рис. 3.2д), а, напротив, ухудшает их морфологию.

## 3.2. Эволюция ТСН на поверхности сапфира в процессе отжига

отжига различных сапфира В случае термического срезов при температурах выше 1100°С отмечаются как процессы изменения морфологии и геометрических параметров ступеней, так и отсутствие каких-либо изменений. По-видимому, это связано с природой самих кристаллов сапфира, методами их получения, примесным составом и т.д. После завершения этапа первичного образования ступеней возможна дальнейшая эволюция ТСН, приводящая как к разрастанию ступеней с сохранением линейности ребер, так и фасетированию, расклинивания ступеней. Результаты [44,45] моделирования вследствие поверхностных энергий основных граней кристаллов сапфира (таблица 3.1) позволяют предположить развитие процессов эволюции на них.

Табл.3.1.	Минимальные	значения	поверхностной	энергии,	нормированной	на	площадь,	в
единицах	J/м <sup>2</sup> [44,45].							

Плоскость	Поверхностной
	энергии, <i>J</i> /м <sup>2</sup>
<i>C</i> (0001)	3,357
<i>R</i> (1 <b>1</b> 02)	3,456
A(11 <b>2</b> 0)	3,858
M(1010)	7,126

Согласно данным табл.3.1, минимальной удельной поверхностной энергией обладает базисная плоскость, поэтому для *C*-срезов вне зависимости от направления разориентации (в направлении *A* или *M*) фасетирования не должно наблюдаться. Однако, процессы эволюции ТСН для *C*-среза могут протекать различным способом, вследствие существенных отличий поверхностной энергии плоскостей *A* и *M*. Для *R*-срезов вероятнее всего может наблюдаться фасетирование плоскостью *C* в кристалле сапфира. С еще большей вероятностью можно наблюдать фасетирование для *A* и *M* срезов, поскольку они могут расклиниваться как *C*, так и *R* – плоскостями [454-456].

## 3.2.1. Эволюция ТСН на С- подложках сапфира

Согласно схеме (рис.1.1) основных плоскостей, получить ТСН для Сориентации на поверхности кристалла сапфира можно, задав разориентацию базисной плоскости (0001) как в направлении А-плоскости, так и в направлении М-плоскости. Однако, поверхностная энергия А-плоскости существенно ниже (табл.3.1) соответствующего значения для М-плоскости. В связи с этим, грань образованная А-плоскостью, будет стабильнее грани ступени, ступени, выраженной М-плоскостью. Аналогичные рассуждения, дополненные расчетами ретикулярной плотности атомов в направлении нормальном к грани ступени, приводятся авторами [14]. Согласно их выводам морфология грани определяется ретикулярной плотностью атомов в нормальном ступени направлении поверхностной энергией плоскости грани. Вследствие асимметрии кристаллической структуры сапфира указанная ретикулярная плотность атомов будет зависеть от направления уклона. В табл. 3.2 приведены расчетные данные для межплоскостных расстояний и плотности атомов вдоль направлений для М и А граней кристалла сапфира.

<1100> <1120> Inclined direction (1120): e (1100) : e  $(12\overline{1}0)$ : f  $(2\overline{11}0)$ : f Edge plane and faceted plane Lattice spacing of the edge plane, 0.41 0.41 0.41 d (hkl) (nm) Atomic density in the edge direction 4.2 5.6 5.6 (atoms / nm)

Табл. 3.2 Теоретический расчет межплоскостных расстояний и плотности атомов для M и А плоскостей [14].

Исходя из этих, при равном межплоскостном расстоянии в направлении Mплоскости имеет место более низкая плотность атомов, чем в направлении Aплоскости, что может сказаться на процессе термического разрастания ступеней. В случае применения разориентации в направлении A [11 $\overline{2}0$ ] у нас формируется A-грань ступени, которая имеет наименьшую поверхностную энергию, вследствие наибольшей плотности атомов в этом направлении (при равном межплоскостном расстоянии для плоскостей A и M) и модель разрастания ступеней может выглядеть так (рис. 3.5).



Рис. 3.5. Модель разрастания ступеней при разориентации в направлении А-плоскости.

При использовании разориентации по направлению M[1 $\overline{1}00$ ] в результате отжига пластин можно ожидать появления треугольных выступов, ограненных семейством плоскостей  $A(2\overline{1}\overline{1}0)$  и  $A(1\overline{2}10)$ , объясняющимся более высокой плотностью атомов в направлении этих плоскостей. Предполагаемая схема эволюции TCH в этом случае может выглядеть так (рис.3.6).



Рис. 3.6. Предлагаемая схема термической эволюции ступеней при разориентации в направлении М-плоскости.

На промежуточных этапах **б** и **в** (рис. 3.6) предположительно будет наблюдаться наращивание на ступени бесформенной "жидкоподобной" массы материала, из которого далее на этапе **г** образуется гладкая поверхность. В данном случае так же, как и в разделе 3.1. применимы рассуждения о стремлении системы снизить свою энергию за счет уменьшения абсолютной поверхностной энергии, которая достигается переходом из твердого состояния в "жидкоподобное", с уменьшением площади поверхности системы.

При более высоких температурах отжига, дальнейшее разрастание и в этом случае может идти по механизму для разориентации вдоль направления A [11 $\overline{2}0$ ] (рис. 3.6).

TCH Эксперименты ПО исследованию процессов ЭВОЛЮЦИИ на поверхности подложек сапфира с разориентацией до 1° вдоль направления M[1100] и последующим отжигом на воздухе при температурах  $1000 - 1400^{\circ}$ C в течение 1 – 6 ч подтвердили предположения. Пластины отжигали на воздухе в двух режимах: при фиксированной температуре 1000°С в течение 1-6 часов и при фиксированном времени в 1 час при температурах 1000 – 1400°C с поэтапным исследованием поверхности пластин, включая обнаружение и характеризацию ТСН в полуконтактном режиме топографии АСМ. В результате такого отжига при температуре 1000°С 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°С (рис.3.7).



Рис. 3.7. АСМ-изображение поверхности (0001) сапфира после отжига на воздухе при 1100°С в течение 1 часа.

Последующий отжиг при фиксированной температуре 1100°С в течение 2 -6 часов не приводил к изменению параметров (*h*,*d*) ступеней. Однако, в соответствии с [457], увеличение температуры свыше отжига 1000°С должно приводить к образованию более высоких ступеней. Согласно результатам исследований, для инициирования процесса разрастания ступеней необходимо преодолеть температурный порог 1100°С. При кратковременном нагревании сапфира от 1100 до 1200°С и быстром охлаждении до 700°С на его поверхности (0001)формируются участки, которые можно интерпретировать как «закаленные» области, в которых происходит рост высоты ступеней при одновременном увеличении расстояния между ними (рис. 3.8 а). Такие области распределены по поверхности и обладают различной формой (рис. 3.9). Можно наблюдать локальную неоднородность поверхности сапфира: перестроенные области граничат с областями, где наблюдаются исходные ступени, что свидетельствует о существенном влиянии локальной неоднородности на этом этапе эволюции поверхности.



Рис. 3.8. ACM-изображение поверхности (0001) сапфира после увеличения температуры отжига до 1200°С и быстрого охлаждения до 700°С, показывающее область объединения 2-х ступеней при увеличении высоты ступеней и расстояния между ними в 2 раза (а). ACM – изображение отдельной области поверхности после "закалки"(б). На вставках: сверху-область ступеней с h=0,22 нм, снизу- область несформировавшихся окончательно ступеней с h=0,44 нм.



Рис. 3.9. АСМ-изображения различных участков поверхности (0001) сапфира, показывающее распределение областей различной формы, на которых происходит переход ТСН. Стрелкой указана область формирования бесформенной массы материала.

По приведенным результатам исследований можно проанализировать процесс роста ступеней. Ступени, расположенные вдоль направления [1120], объединяются попарно по направлению к плоскости (1100). Их объединение происходит в четыре этапа. Во-первых, образуются выступы треугольной (2110) и (предположительно) плоскостями (1120),формы, ограненные 120° образующие угол [14]. В дальнейшем происходит разрушение формированием упорядоченной структуры, неупорядоченной С массы

материала (рис. 3.96). 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. 3.10а). Такое поведение ступеней при отжиге наблюдалось в работе [458].

При повышении температуры до 1400°С происходит существенное разрастание ступеней (рис. 3.10 б), с нарушением периодичности структуры из-за высокой плотности Y-образных точек соединения трех ступеней, характерных для механизма "zipper-like" [457].



Рис. 3.10. АСМ-изображения поверхности (0001) сапфира после окончательного установления ТСН при отжиге 1200°С (а) и 1400°С(б).

Качественная оценка нарушения периодичности структуры проводилась с использованием аппарата функции спектральной плотности мощности поверхностных шероховатостей (PSD-функция). При изучении поверхностей с регулярной TCH, на кривой PSD-функции проявляется пик, соответствующий периоду наноструктуры [438]. Для ACM-изображений поверхностей пластин полученных отжигом при 1100°C, 1200°C, 1400°C были построены кривые PSD-функции (рис. 3.11). Интервалы пространственных частот, по которым строились соответствующие кривые PSD-функции для трех температур отжига, определялись так, чтобы пространственная частота пика периодической

наноструктуры, полученной по данным ACM, входила в него. Для образцов, прошедших отжиг при 1100°C и 1200°C, наблюдаются особенности при d=110 нм и 220 нм, соответственно (рис. 3.11). Для образца, отожженного при 1400°C, особенностей на кривой не наблюдается, что говорит об отсутствии строго периодического рельефа, несмотря на данные ACM (рис.3.10б).



Рис. 3.11. Кривые спектральной плотности мощности поверхностных шероховатостей для 3х образов (температура отжига 1100°С, 1200°С,1400°С).

## 3.2.2. Эволюция ТСН на R- подложках сапфира

В разделе 3.1. был описан процесс формирования ТСН на *R*- срезах сапфира, а также было показано, что при заданной схеме (рис. 3.12 в, положительный поворот вокруг оси [ $\overline{1}$   $\overline{1}$  20]) разориентации, эволюции ТСН не происходит, вплоть до температур 1400°С. Однако при высоких температурах возможна деградация поверхности сапфира (рис.3.12) при сохранении высоты ступеней порядка 0.36 нм.



Рис.3.12. АСМ изображения (а,б) *R*-срезов различных образцов сапфира с ТСН после отжига при 1400°С и схема возможной разориентации *R*-среза (в).

При разориентации *R*-среза в направлении *A*-плоскости (рис. 3.1, 3.13) возможно фасетирование ТСН плоскостью *C*, которая в соответствии с табл.5 обладает наименьшей удельной поверхностной энергии.



Рис.3.13. Схема основных граней сапфира [458].

Нами были отобраны образцы *R*-срезов с разориентацией до  $0,5^{\circ}$  в направлении [ $11\overline{2}0$ ] с сверхгладкой полировкой. При температуре 1200°С на топографии поверхности начала очетливо проявляться (рис.3.14) фасетированная базисной плоскостью TCH.



Рис.3.14. АСМ изображение *R*-среза сапфира в направлении [1120] после отжига при 1200°С. На врезке: фрагмент отдельной ступени.

# 3.2.3. Эволюция ТСН на А- подложках сапфира

Для *А*-срезов и *М*-срезов сапфира, как было указано ранее, существует проблема фасетирования *R* и *С* плоскостями сапфира, вследствие выигрыша в

поверхностной энергии. Получить линейную TCH с выраженной направленностью можно, задавая разориентацию в направлении базисной (C) плоскости. Однако и в этом случае морфология TCH будет существенно зависеть от исходной шероховатости пластин. Были изготовлены несколько пластин A-срезов сапфира с одинаковой разориентацией в направлении C-плоскости (порядка 0,2°) (рис.3.15).



Рис.3.15. Схема направлений для А-среза сапфира.

Пластины отличались шероховатостью. Как видно из рис. 3.16 разрастания по высоте ступеней не происходит в процессе отжига до 1400°С. Высота ступеней соответствует параметру **a**/2 [459,460] в структуре сапфира. Однако морфология ТСН существенно зависит от шероховатости исходной пластины после ХМП. При увеличении шероховатости ТСН приобретает холмистую структуру (рис.3.16).



Рис.3.16. АСМ изображение ТСН на *A*-среза сапфира в направлении *C*-плоскости после ХМП и отжига при 1400°С (исходные шероховатости пластин порядка 2А (а) и 3А(б)). На врезке – сечение ТСН.

Значительные изменения морфологии ТСН для *А*-срезов пластин сапфира происходят при случайной разориентации с преимущественным заклоном в направлении *М*-плоскости. Поверхность уже при 1200°C становится

фасетированной (рис.3.17а). Происходящие морфологические изменения хорошо иллюстрирует рис. 3.17б [461]. ТСН представляет собой прерывистую структуру ступеней ограненных плоскостями А и М, а также пересеченную гранями С и R-ориентаций.



Рис.3.17. АСМ изображение *A*-среза сапфира с случайной разориентацией после отжига при 1200°С (а). Схема плоскостей сапфира [461](б).

# 3.3. Подавление доменной структуры в пленках (0001) ZnO на сапфире с ТСН поверхности

Как было показано в 1.2.2, рост пленок ZnO на подложках сапфира Cориентации сопровождается формированием доменной структуры. В работе предлагается подход, включающий геометрическую перестройку поверхности подложек Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) с образованием TCH, предваряющий процесс эпитаксии, и исследуется влияние TCH на структуру выращенных пленок ZnO. Осаждение ZnO осуществлялось как на C-подложку сапфира с TCH (рис.3.18), так и на подложку с изотропной поверхностью после полировки. Параметры кристаллической структуры ZnO и сапфира приведены в табл.3.3

Материал	Структура	Параметры решетки	Срез
Сапфир	Корунд/ Ромбоэдрическая	a = 4,75 Å c = 12,97 Å	С
ZnO	Вюрцит	a = 3,2495 Å c = 5,2069 Å	

Таблица 3.3. Структурные данные кристаллов сапфира и оксида цинка

Несоответствие параметров на границе раздела системы ZnO/сапфир базисной ориентации составляет от 18.4% до 31.8%, в зависимости от азимутального разворота. Подложки нагревались до 650°C± 2° с помощью программного регулятора температуры Термодат-19E2. Угол между плоскостью подложки и плоскостью мишени составил 45°. Расстояние между центрами подложки и мишени – 40 мм. В ряде случаев на подложку прикладывали маску (размер окна маски 5х5 мм<sup>2</sup>), что было необходимо для определения толщины слоя ZnO методом атомно-силовой микроскопии (ACM).



Рис. 3.18. Террасно-ступенчатая наноструктура Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) в двумерном (а) и трехмерном (б) представлении, полученная методом ACM. Высота ступеней ~ 0,2 нм, расстояние между ступенями 100 нм.

Эксперименты по росту пленок ZnO на плоскости (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подложки методом магнетронного распыления проводились при температуре подложки 650°C, с скоростью ~1-2 нм/с. В первых экспериментах осаждение ZnO

осуществлялось как на структурированную подложку, так и на подложку со стохастически распределенными ступенями, расстояние между которыми было от тысяч до десятков тысяч нанометров. Электронограммы показали, что в начальной стадии островки ZnO размером до 50 нанометров на обеих подложках расположены неориентировано как между собой, так и относительно подложки. Однако наблюдалось расположение островков ZnO преимущественно вдоль ступеней на подложках с TCH (рис.3.19)



Рис. 3.19. Начальные стадии роста пленок ZnO на подложках с TCH.

С увеличением толщины слоя ZnO наблюдаются кардинальные ориентационные изменения. Островки ZnO разрастаются и ориентируются относительно подложки базисной плоскостью:

$$ZnO(0001) || Al_2O_3(0001), \tag{3.4}$$

Однако азимутально они находятся в 2-х ориентациях:

$$ZnO(10\overline{1}0)||Al_2O_3(11\overline{2}0);$$
 (3.5)

$$ZnO(11\bar{2}0)||Al_2O_3(11\bar{2}0),$$
 (3.6)

так, что образуются домены с поворотом на 30°.

На образце со стохастически распределенными ступенями эта доменная структура сохраняется и при дальнейшем росте до полного образования сплошной пленки ZnO (рис. 3.20а). На структурированной поверхности (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> островки ZnO в процессе увеличения их размеров стягиваются к ступеням и остается только одна ориентация:



так что доменная структура полностью исчезает (рис. 3.20 б).

Рис. 3.20. ACM-изображения: пленки оксида цинка на подложках сапфира без регулярного нанорельефа на поверхности (а) и с TCH (б). Стрелками обозначена направленность крупных зародышей, штриховой линией - направление ступеней.

Дальнейший рост ZnO на структурированной поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к образованию сплошной эпитаксиальной пленки (рис. 3.21).



Рис. 3.21. АСМ-изображение сплошной пленки оксида цинка на подложках сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой на поверхности (а). РЭМ изображение и энергодисперсионный микроанализ границы раздела пленки (0001) ZnO/сапфир. На врезках: электронограмма от этой пленки, ВРЭМ изображение границы раздела.

(3.7)

# 3.4. Твердофазный синтез эпитаксиальных пленок AlN на С-подложках сапфира с TCH поверхности

## 3.4.1. Метод термохимической нитридизации

С-подложки сапфира с ТСН, подвергались термохимической нитридизацией при 1400°С в газовой смеси  $N_2$ , CO,  $H_2$ . Работа проводилась в по методике [110], предложенной в Институте Монокристаллов НАН Украины для получения пленок нитрида алюминия на сапфире. Пленка AlN на сапфире зарождается в процессе термохимической нитридизации  $Al_2O_3$  на поверхности согласно реакции:

$$Al_2O_3(TB) + 3CO(\Gamma) + N_2(\Gamma) = 2AlN(TB) + 3CO_2(\Gamma),$$
 (3.8)

а скорость дальнейшего роста пленки AlN должна лимитироваться скоростями диффузии азота к границе раздела фаз AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также кислорода к границе AlN / газовая среда.

Параметры кристаллической структуры AlN и сапфира приведены в табл.3.4 Схема расположения атомов в плоскости сопряжения (0001) AlN и (0001) сапфира приведена на рис.3.22 [462]. Несоответствие параметров в этом случае порядка 12%.

Материал	Структура	Параметры решетки	Срез
Сапфир	Корунд/ Ромбоэдрическая	a = 4,75 Å c = 12,97 Å	С
AIN	Вюрцит	a = 3,1 Å c = 4,97 Å	

Таблица 3.4 Структурные данные кристаллов сапфира и нитрида алюминия



Рис. 3.22. Схема расположения атомов в плоскости сопряжения (0001) AlN и (0001) сапфира [462].

По данным электронной микроскопии поперечного среза образца AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3.23а) на поверхности сапфировой подложки с TCH после термохимической нитридизации образовалась сплошная пленка нитрида алюминия с резкой границей между слоем и подложкой AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты ЭРМ подтверждают полную нитридизацию поверхностного слоя подложки сапфира на глубину ~ 100-140 нм.



Рис. 3.23. ПРЭМ-изображение поперечного среза, результаты ЭРМ гетеросистемы (на вставках) (а) и АСМ-изображение поверхности с ее электронограммой (врезка) (б) сапфировой подложки после термохимической нитридизации.

По данным ДБЭ на отражение на поверхности сапфировых подложек после термохимической нитридизации присутствует монокристаллическая фаза

AlN с гексагональной структурой типа вюрцита (рис. 3.236, врезка). Индицирование электроннограммы показывает, что слой AlN ориентирован плоскостью (0001) параллельно поверхности подложки. Низкая концентрация доменов и двойников, по-видимому, объясняется механизмом формирования пленки AlN, который реализуется с помощью твердофазной химической реакции при диффузии азота с замещением кислорода на поверхности сапфировой подложки. На поверхности нитридной пленки видны (рис. 3.23б) характерные гексагональные ямки травления с линейными размерами ребер до 200 нм и глубиной до 10 нм. Наличие таких образований увеличивает подложек до 4–5 нм. шероховатость поверхности 0 ключевой роли наноструктур в процессе гетерогенного зародышеобразования можно судить по данным электронной микроскопии среза (рис.3.24): вдоль ребер ступеней активность атомов сосредоточены облегчена миграционная И центры гетерогенного зародышеобразования, которые в дальнейшем разрастаются в ориентированные монокристаллические блоки.



Рис. 3.24. РЭМ-изображения различных участков границы раздела пленки AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Стрелками указаны границы блоков.

Можно наблюдать совпадение границ блоков co ступенями на AlN поверхности сапфира, a монокристаллические блоки В пленке ассоциированы с отдельными атомно-гладкими террасами на поверхности сапфира. Учитывая также, что согласно реакции (3.8) AlN образуется из  $Al_2O_3$ путем обмена анионами с газовой средой, а катионы остаются в твердой фазе,

можно предположить, что кристаллическая пленка AlN с момента зарождения является строго ориентированной относительно С-плоскости кристалла  $Al_2O_3$ . Важно отметить, что наблюдаемая террасно-ступенчатая структура на поверхности сапфировой подложки (рис. 3.24) образовалась в процессе ее термохимической нитридизации как результат травления в восстановительной газовой среде при высокой температуре 1450°C [463]. При этом отсутствует проблема отслаивания даже для пленок толщиной свыше 100 нм, обычно наблюдающаяся при использовании высокотемпературного метода газофазной эпитаксии (MOCVD) [464]. По всей видимости, температура 1450°C близка к температурам образования оксинитридов алюминия (порядка 1600°C [465]) и способствует образованию прочных связей на границе раздела.

В работе были проведены дополнительно исследования микротвердости (метод индентирования) пленок AlN на сапфире полученных термохимической нитридизацией.



Рис.3.25. Зависимости величины микротвердости (метод индентирования) (а) и кривые нагружения и разгружения (б) пленки AlN на сапфире. Для сравнения приведены данные для образцов сапфира с TCH (№1, №2)

Микротвердость (рис. 3.25 а) сапфира, как и ожидалось, имела значения порядка 22-24 GПа. Для пленок AlN наблюдались осцилляции значения микротвердости, в зависимости от глубины, по видимому связанные с блочностью и другими структурными дефектами в пленке. Однако, среднее значение ~16-17 GПа близко к значениям 17.7 GПа полученным в [466] для

AlN. Кривые нагружения и разгружения (рис. 3.256) указывают на довольно гомогенное протекание процесса в интервале больших нагрузок, и на незначительную релаксацию материала при удалении нагрузки: участок кривой близок к перпендикуляру к оси абсцисс. На кривой на стадии разгрузки нагружения можно наблюдать перегиб (резкое изменение угла кривой) на глубине порядка 130 нм. Эта область, по всей видимости, характеризует резкие изменения механических свойст при достижении границы раздела пленкаподложка по типу "мягкое на твердом". Увеличение микротвердости для пленки AlN выше характерных значений 17 GПа наблюдается при глубинах более 100 нм (рис.3.25 а). С учетом данных рис.2.24, 2.25, согласно которым объемных значений микротвердости в сапфире, без учета поверхностных эффектов, достигается при внедрении на глубину более 30 нм, можно предположить, что переходные слои на границе раздела пленка-подложка имеют толщины порядка 5-10 нм. Кроме того, значение толщины пленки, полученное из кривой нагружения достаточно хорошо коррелирует с данными РЭМ (рис.3.23 а).

# 3.4.2. Прямая высокотемпературная нитридизация пленок алюминия на сапфире с TCH поверхности

На подложки сапфира с ТСН предварительно осаждались в вакууме слои А1 толщиной порядка 50 HM, после чего подвергались прямой они высокотемпературной нитридизацией в потоке N<sub>2</sub>. На рентгеновских энергодисперсионных спектрах всех образцов Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после нитридизации появились отчетливые линии азота на фоне более интенсивных линий алюминия и кислорода, которые очевидно относятся к сапфировой подложке (рис. 3.26).



Рис. 3.26. Рентгеновский энергодисперсионный спектр образца Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после нитридизации.

Когда нитридизацию Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводили нагреванием (скорость нагрева  $\sim 100^{\circ}$ C/час) с выдержкой в температурном диапазоне нитридизации 700÷800°C, на картинах ДБЭ от поверхности образцов наблюдали широкие бесструктурные линии; при дальнейшем повышении температуры нитридизации до 1200°C (со скоростью нагрева  $\sim 100^{\circ}$ C/час) и выдержке в течение 1часа картина изменилась и возникли точечные рефлексы (рис. 3.27, вставка). При этом на рентгеновской дифрактограмме наряду с интенсивной линией отражения от сапфировой подложки появились дополнительные линии, которые можно интерпретировать как отражения от получившейся пленки (рис. 3.27).



Рис. 3.27. Данные рентгеновской дифракции пленки AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На вставке: электронограммы пленки в различных азимутах.

Все наблюдаемые рефлексы на картинах электронной и рентгеновской дифракции удалось проанализировать с известными параметрами ячеек (Табл. 3.4) в предположении, что получены эпитаксиальные кристаллические пленки AlN на сапфире и выполняются следующие эпитаксиальные соотношения:

$$(0001) < 10\bar{1}0 > AlN || (0001) < 11\bar{2}0 > Al_2O_3,$$
 (3.9)

В данном случае процесс преобразования металла в монокристаллическую пленку AlN проходит в несколько этапов. Сначала происходит плавление алюминия при 660°С, затем при 700÷800°С металл вступает во взаимодействие с азотом в соответствии с реакцией  $2AI + N_2 = 2AIN$ . На его поверхности формируется пленка аморфного AlN. Далее реакция может идти на обеих сторонах имеющейся на поверхности металла нитридной пленки за счет встречных потоков диффузии азота и алюминия. Пленка нарастает с обеих сторон, пока не нитридизируется весь алюминий и одна из ее поверхностей не коснется поверхности подложки. При этом в структурном отношении пленка вначале является аморфной; ее рекристаллизация начинается при повышении ориентированной температуры, после чего начинается рост монокристаллической пленки AlN на подложке за счет твердофазных превращений под действие таких факторов, как остаточные деформации,

ориентационные эффекты и влияние размера зерна [467]. Наблюдаемая мозаичность пленок AlN, на что указывает сравнительно высокая величина 0,31<sup>0</sup> ширины на полувысоте пика кривой дифракционного отражения на рис. 3.27, может быть обусловлена тем, что время отжига (1 час) и температура (1200°C) недостаточны для полного протекания диффузионных процессов в твердой фазе при твердофазной эпитаксии AlN на сапфировой подложке.

Нитридизация пленки  $Al/Al_2O_3$  при сравнительно быстром нагреве образцов (~300°С/час) приводит к значительному увеличению шероховатости поверхности пленки  $AlN/Al_2O_3$  (рис. 3.28а). Это может быть обусловлено отставанием процесса нитридизации алюминия от процессов плавления и испарения металла в пространстве между сапфировой подложкой и прочной нитридной пленкой на поверхности металла. Давление на пока еще тонкую пленку AlN приводит к образованию холмиков на ее поверхности, и даже ее прорыву.



Рис. 3.28. РЭМ – изображения поверхности пленок  $AlN/Al_2O_3$ , полученных в разных режимах: нагрев до температуры 1200°С и выдержка в течение 1часа со скоростью нагрева ~300°С/час (а) и ~100°С/час(б).

Если же использовали ступенчатое нагревание Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с выдержкой в температурном диапазоне нитридизации 700÷800°С (скоростью нагрева ~100°С/час), то шероховатость поверхности пленки AlN не превосходила 1 нм (рис. 3.28б) по данным атомно-силовой микроскопии.

# 3.5. Газофазная эпитаксия CdTe на сапфировых подложках в зависимости от ориентации газового потока

Как было отмечено в 1.2.2, существуют проблемы при эпитаксии теллурида кадмия на сапфире. Одной из главных является "удержание" (увеличение времени миграции) атомов кадмия в адсорбционном слое на поверхности подложки, связанное с высоким давлением паров кадмия даже при комнатной температуре. Также проблемой являются несоответствие параметров решеток в системе CdTe/canфир и отсутствие структурногеометрического подобия (табл. 3.5).

Таблица 3.5 Структурные данные кристаллов сапфира и теллурида кадмия

Материал	Структура	Параметры решетки	Срез
Сапфир	Корунд/ Ромбоэдрическая	a = 4,75 Å c = 12,97 Å	С
CdTe	Сфалерит	a = 6,478 Å	

В настоящей работе предложена методика формирования необходимого пресыщения кадмия в приповерхностной области, с использованием изменения геометрии эксперимента, а именно, ориентации потока испаряющегося в вакууме вещества (CdTe) относительно поверхности подложки. В качестве подложек применялся (0001) сапфир с ТСН. Использовали подложки сапфира двух типов: строго упорядоченной ТСН (высотой ступеней 0.22 нм) и неупорядоченной ТСН (1-1.5 нм (рис.3.29а)). Подложки устанавливали на держатель манипулятора, допускающего ее нагрев до 500°С и возможность азимутального поворота на 180° и наклона до 44°. В работе использовали как нормальное положение подложки, так и наклонное – под входящим углом к потоку CdTe (44° и 22°) (рис.3.29б). Температура подложки в процессе CdTe 250–350°C нанесения пленки варьировалась пределах В И

контролировалась термопарами. Теллурид кадмия испарялся из тигля, изготовленного из нитрида бора, при температуре 400°С. Расчетная скорость осаждения с учетом наклонного положения подложки при 44° составляла ~ 1 мкм/ч. Предельный вакуум в установке достигался ~  $10^{-8}$  Па и в процессе напыления СdTe составлял ~  $10^{-6}$  Па.



Рис. 3.29. ACM-изображение структурированной поверхности (0001) сапфира. Высота ступеней ~1.5 нм (а). Схема расположения подложки по отношению к тиглю испарителя (б).

При нормальном падении потока пара теллурида кадмия на подложку (0001)сапфира, нагретую до температуры 300°C, всегда росли поликристаллические пленки на всех подложках независимо от высоты ступеней ТСН (типичная электронограмма представлена рис. 3.30). Как показывает АСМ-изображение (рис. 3.31), формирование зарождающейся пленки происходит по механизму, предполагающему более сильную связь осаждаемых атомов между собой, чем с подложкой (слабая адгезия атомов растущего кристалла к подложке). Центрами зародышеобразования, как видно из рис. 3.31, являются дефекты на поверхности атомно-гладких террас и, в меньшей мере, входящие углы ступеней.


Рис. 3.30. Электронограммы пленок CdTe: при нормальном напылении (a); наклонном напылении под углом  $22^{\circ}$  (б); наклонном напылении под углом  $44^{\circ}$ , полученные в направлениях  $[10\overline{1}]$  (в) и  $[11\overline{2}]$  (г). Высота ступеней ~1.5 нм.



Рис. 3.31. ACM-изображение начальных стадий роста пленки CdTe при нормальном падении потока на структурированную поверхность (0001) сапфира.

Для поликристаллических пленок CdTe исследованы связи рельефа подложки и строения нанесенного слоя. Методом зондовой микроскопии были получены топографические данные поверхности подложки и пленки на различных этапах роста. По этим данным проводилось построение функции спектральной плотности мощности высот шероховатости (PSD-функция). При TCH изучении поверхностей С регулярной на кривой PSD-функции наблюдается пик, соответствующий периоду наноструктуры. Результаты обработки показали, что до толщин пленки около 7 нм периодичный нанорельеф подложки передается растущей пленке (рис. 3.32).



Рис. 3.32. Кривые PSD-функции, построенные по данным ACM для пленок различной толщины.

При наклонном падении потока пара под углом 22° к нормали подложки получались или поликристаллические, или слабо текстурированные пленки (рис. 3.30б). Кардинальные изменения в структуре и морфологии осадка CdTe имеют место В случае наклонного напыления под углом 44° к структурированной поверхности подложки, когда высота ступеней составляла не менее 1 нм. На рис. 3.33 приведено АСМ-изображение осадка CdTe до образования сплошного слоя.



Рис. 3.33. АСМ-изображение осадка CdTe до образования сплошного слоя при падении потока газа под углом 44° (а). Автокорреляционная функция для этой поверхности (б).

Из рисунка видно наличие продольных структур CdTe вдоль ступеней в [11**2**0]. автокорреляционной направлении Ha функции, рассчитанной программой обработки изображений микроскопа, можно наблюдать выделенное направление, совпадающее с направлением ступеней. образованию Последующее напыление приводит К сплошной пленки ориентации (111) [1<sup>1</sup>0]СdTe (0001)[11<sup>2</sup>0]Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3.30 в, г). Ориентация была подтверждена методом рентгеновской дифракции (рис. 3.34а). Данные микроанализа пленки CdTe свидетельствовали о ее стехиометрическом составе (рис. 3.35а). Это находится в соответствии с узкой областью гомогенности в бинарной системе Cd-Te (рис. 3.34б). Необходимо также отметить близость спектров поглощения (рис.3.36) эпитаксиальной пленки CdTe и объемного стехиометричного кристалла CdTe.

Теллурид кадмия, испаряющийся при 400°С, содержит в составе своего пара молекулы и атомы CdTe, Cd, Te, Te<sub>2</sub>, которые, попадая на горячую (300°С) поверхность сапфира, совершают стохастическое (броуновское) движение и, сталкиваясь между собой, образуют островки. Часть атомов Cd, не столкнувшаяся с атомами Te, покидает поверхность подложки, приводя к отклонению состава осадка от стехиометрического CdTe и образованию смеси кубической и гексагональной фаз [468], которые при соединении между собой дают поликристаллический осадок.



Рис. 3.34. Рентгеновская дифрактограмма сплошной пленки CdTe при падении потока газа под углом 44°. Фазовая диаграмма бинарной системы Cd-Te [469].



Рис. 3.35. Рентгеновские энергодисперсионные спектры пленки CdTe при падении потока газа под углом 44° (а) и объемного стехиометрического кристалла CdTe (б). Относительное содержание: Cd – 48.35; Te – 51.65 мас.% (а); Cd – 48.09; Te – 51.91 мас.% (б). Над пиками обозначены линии излучения соответствующих химических элементов.



Рис.3.36. Спектры поглощения пленок CdTe и объемного стехиометричного кристалла CdTe.

При наклонном падении потока пара CdTe под углом 44° к нормали поверхности подложки и в направлении ступеней высотой 1–1.5 нм к общему стохастическому движению добавляется составляющая диффузионного потока в этом направлении. Характерное расстояние на поверхности, с которого молекулы и атомы достигают ступени, определяется средней длиной их диффузионного пути [470]. Диффундирующие молекулы и атомы сталкиваются со ступенью с внутренней стороны. С другой стороны, попадая на край ступени, молекулы и атомы сталкиваются с дополнительным барьером  $\Delta E_{ES}$  (рис. 3.37), известным как барьер Эрлиха–Швобеля [471,472]. Величина его может быть слишком мала, однако принимать в рассмотрение его необходимо. За счет этих процессов в окрестности ступеней создается необходимое минимальное пересыщение при достаточной миграционной активности (температура подложки 300°С) для нуклеации островков CdTe, которые при дальнейшем разрастании ориентируются.



Рис. 3.37. Схема процесса осаждения CdTe на структурированную поверхность (0001) сапфира при наклонном падении потока газа. На вставке – иллюстрация барьера Эрлиха–Швобеля [471].

Наблюдаемая продольная структура растущей пленки CdTe вдоль ступеней (рис. 3.33) является следующим этапом кристаллизации: островки разрастаются как за счет присоединения атомов и молекул, мигрирующих по поверхности сапфировой подложки, так и за счет атомов и молекул, сорбированных паровой поверхностью островка ИЗ фазы. Можно предположить, что атомы и молекулы первого типа обеспечивают латеральный рост зародышей, срастание островков и, в итоге, получение сплошной пленки. Атомы и молекулы второго типа обеспечивают нормальный рост вдоль быстрорастущего направления [111] в структуре сфалерита и ответственны за формирование отчетливо наблюдаемых пирамидальных бугорков на поверхности растущей пленки CdTe (рис. 3.33). При ширине островков и полосок 100–300 нм их высота не превосходит 10 нм, поэтому можно полагать,

что на стадии роста, иллюстрируемой на рис. 3.33, доля атомов и молекул первого типа, присоединяемых растущей пленкой CdTe, значительно больше доли атомов и молекул второго типа. При дальнейшем увеличении угла падения потока пара CdTe, вероятно, удастся полностью подавить нормальный рост и получать эпитаксиальные пленки CdTe на сапфировых (0001) подложках с более гладкой поверхностью без пирамидальных бугорков.

В качестве заключения можно отметить, что, в случае наклонного падения потока пара CdTe под углом 22° к нормали поверхности подложки и в направлении ступеней высотой 1–1.5 нм, процесс аналогичен, но в продольной составляющей диффузионного движения участвует меньшее количество молекул и атомов, подавляющее их число совершает броуновское движение, что приводит к текстурированному осадку теллурида кадмия.

На подложках со ступенями высотой 0.22 нм всегда наблюдался рост поликристаллического осадка независимо от угла направления потока пара CdTe. Такое поведение, по-видимому, как и в случае нормального падения потока на подложки со ступенями высотой 1–1.5 нм, связано с тем, что молекулы и атомы CdTe диффундируют стохастически, образуя островки, не ориентированные между собой. При температуре подложки свыше 300°C материал практически не осаждается.

## 3.6. Твердофазная эпитаксия пленок (012) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Пленки **α**-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит) получали твердофазным окислением на воздухе предварительно нанесенных на *R*-срезы сапфира (рис.3.38а) тонких пленок железа методом термического напыления.

Материал	Структура	Параметры решетки	Срез
Сапфир	Корунд/ Ромбоэдрическая	a = 4,75 Å c = 12,97 Å	R
α- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Корунд	a = 5,034Å c = 13,75Å	

Таблица 3.6. Структурные данные кристаллов сапфира и гематита



Рис.3.38. АСМ изображение R-среза сапфира с ТСН (а) и рентгеновская дифрактограмма пленки *а*-*Fe*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> на R-срезе сапфира с ТСН (б).

В результате проведения экспериментов был получен температурный режим проведения процесса окисления железа при котором формировался эпитаксиальный осадок α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Маггемита, магнетита и других фаз оксидов В атмосферных условиях не наблюдалось. При железа при отжиге температуре порядка 700°С в процессе отжига в течении 30 минут пленок железа на R-сапфире наблюдался эпитаксиальный рост пленок (012) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> параллельно плоскости (012) сапфира (рис.3.38б). Размеры кристаллитов, по данным АСМ, были порядка 130 нм и увеличивались, в процессе отжига при более высокой температуре. Эпитаксиальное наращивание, вероятно, обусловлено сходством В расположении узлов обеих решеток на соответствующих плоскостях: это прямоугольники (почти квадраты) co сторонами 4.76 Å; 5.12 Å на плоскости (012)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5.04 Å; 5.44 Å на плоскости (012) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. Немаловажную роль может играть и террасно-ступенчатая наноструктура поверхности подложек сапфира. Как было показано ранее, на примере получения пленок ZnO, AlN, CdTe ребра ступеней могут являться областями стока адатомов и центрами формирования новой фазы. В дальнейшем представляется перспективным исследование фотокаталитической активности пленок гемматита В зависимости OT ориентации.

### 3.7. Твердофазная эпитаксия неполярных пленок AlN

Как отмечалось в разделе 1.2.2., использование пленок AlN неполярных ориентаций существенно расширяет область их применения, затрагивая пьезоэлектронику, оптоэлектронику, пьезотехнику и т.д. В работе предложена методика формирования пленок AlN неполярной ориентации ( $11\overline{2}0$ ) на сапфире. Для исследований использовались сапфировые подложки R-ориентации (1012) с ТСН поверхностью. Пленки AlN на ( $10\overline{1}2$ ) поверхности сапфира получали термохимической нитридизацией в газовой смеси N<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> при температуре 1450°С по методике [110]. Такая температура близка к температурам формирования на границе раздела фазы у-оксинитрида алюминия, что благоприятно предотвращения растрескивания пленки AlN для из-за термических напряжений. Данные зондовой и электронной микроскопии, а также дифракции быстрых электронов (рис. 3.39) и рентгеновской дифракции указывают, на то, что на *R*-подложке сапфира после термохимической нитридизации формировалась сплошная монокристаллическая пленка AlN с гексагональной структурой типа вюрцита.



Рис. 3.39. Двумерное ACM-изображение пленки (11 $\overline{2}$ 0) AlN  $\|(10\overline{1}2)$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На врезке: картина дифракции быстрых электронов этой пленки.

Индицирование дифракционных данных показывает, что пленка AlN ориентирована неполярной (11<sup>2</sup>0) гранью параллельно плоскости (1012)

сапфировой подложки. Дополнительных рефлексов, возникающих при наличии доменов и двойников, здесь не наблюдается. Электронная микроскопия выявляет четкую границу раздела между пленкой AlN толщиной порядка 300 нм и подложкой (рис.3.40), при этом пленка мозаичная: наблюдаются отдельные монокристаллические блоки AlN с латеральными размерами 100-200 нм.



Рис. 3.40. Электронно-микроскопическое изображение границы раздела пленки (11 $\overline{2}$ 0) AlN  $\|(10\overline{1}2) \text{ Al}_2\text{O}_3$ . Стрелками указаны границы блоков. На врезке: граница раздела пленки (11 $\overline{2}$ 0) AlN  $\|(10\overline{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3$  в увеличенном масштабе.

О мозаичности пленки свидетельствует также некоторое уширение дифракционных рефлексов на электронограмме (рис. 3.39). Как и в случае использования сапфира С-ориентации с ТСН в нитридизации обращает на себя внимание совпадение границ блоков со ступенями на поверхности сапфира (на рис. 3.40 ступени отмечены стрелками), а монокристаллические блоки AlN в пленке ассоциированы С отдельными атомно-гладкими террасами на поверхности сапфира. Рост же ориентированной пленки AlN на сапфире происходил путем твердофазной эпитаксии из слоя AlN (аморфного или поликристаллического), образовавшегося из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе термохимической нитридизации.



Рис. 3.41. Гномостереографическая проекция пленки AlN на  $(10\overline{1}2)$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Эпитаксиальное соотношение  $(11\bar{2}0) <1\bar{1}00>AlN ||(10\bar{1}2)<1\bar{2}10>Al_2O_3$ (рис. 3.41), 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. Это соответствие хорошо иллюстрирует схема (рис. 3.42).



Рис. 3.42. Схема расположения атомов на границе сопряжения  $(11\overline{2}0)$  AlN и  $(10\overline{1}2)Al_2O_3$  [473].

# 3.7. Эпитаксия пленок золота на подложках сапфира с ТСН поверхности

В качестве подложек использовались сапфировые пластины с ТСН в виде ступеней высотой 0.4 нм и расстоянием между ними ~200 нм (рис. 3.43). Подготовленные таким образом пластины помещались в вакуумную камеру (вакуум в камере в процессе напыления был не хуже 8.10<sup>-7</sup> мбар) и нагревались до 500°С. Скорость напыления золота и средняя толщина пленки определялись кварцевым измерителем КИТ 5.

Материал	Структура	Параметры решетки	Срез
Сапфир	Корунд/ Ромбоэдрическая	a = 4,75 Å c = 12,97 Å	С
Au	Куб Гранецентрированный	a = 4.0786Å	

Таблица 3.7 Структурные данные кристаллов сапфира и золота



Рис. 3.43. АСМ-изображение наноструктурированной поверхности сапфира.

Использование методов РЭМ для визуализации морфологию пленок золота осложнено зарядкой диэлектрической подложки сапфира под действием электронного пучка. Был применен предложенный и развитый в разделе 2.6. комплекс методов атомно-силовой микроскопии для детальной диагностики нанопокрытий. При исследовании процессов роста золота на сапфире обнаруживается зависимость структуры пленки от скорости роста. При температуре подложки 300°С и скорости роста 0.09 нм/с образуются нанокристаллы без какой-либо предпочтительной ориентации относительно поверхности сапфира (рис. 3.44а). Нанокристаллы располагаются на остриях ступеней, что показывает трехмерное изображение (рис. 3.44а, вставка). Здесь имеет место декорирование ступеней аналогично щелочно-галоидным кристаллам [180]. При увеличении скорости роста до 0.2 нм/с формируется сплошная поликристаллическая пленка золота без признаков упорядочения (рис. 3.44б).



Рис. 3.44. АСМ-изображения островковой структуры золота ( $T_{\pi} = 300^{\circ}$ C) на структурированной поверхности сапфира (а) и трехмерное изображение островков (вставка); поликристаллическая пленка (толщина 2нм) золота (полуконтактный режим сканирования) и соответствующая ей электронограмма (вставка).

Можно отметить слабую адгезию Аи к поверхности сапфира. Это свойственно металлическим пленкам на твердой поверхности Ha неметаллического материала. рис. 3.44б приведены результаты последовательного сканирования в контактной и полуконтактной моде АСМ с увеличением площади сканирования. При сканировании в контактной моде, когда зонд максимально прижат к поверхности, слабая адгезия приводит к формированию окна в пленке. Проведение исследований методами АСМ таких слабоадгезионных металлических пленок рекомендуется проводить В полуконтактной моде. Существенное изменение ориентации происходит в том случае, когда нанесение золота происходит при скорости роста 0,09 нм/с и

температуре подложки 450-500°С (рис. 3.45, 3.46). При температуре 450°С на поверхности сапфировой пластины был получен ансамбль нанокристалликов золота (рис. 3.45) в виде пирамид со средним размером около 200 нм и высотой 60-80 нм и высокой монодисперсностью (разброс параметров наноструктур в пределах 10 %), частично упорядоченный вдоль наноструктуры поверхности сапфира. По данным дифракции быстрых электронов нанокристаллики ориентированы плоскостями (111) и (211) параллельно базисной плоскости сапфира. При 500°С наблюдался полидисперсный ансамбль нанокристалликов, в виде прямоугольников со стороной до 0.2-0.3 мкм и более мелкие нанокристаллы треугольной и округлой формы. Наибольшую плотность имеют островки прямоугольной формы. Электронографический анализ (рис. 3.46б) показал наличие трех преимущественных ориентаций:

Au (001)[010]  $||Al_2O_3|(0001)[1\overline{1}00],$ Au (111)[1\overline{1}0]  $||Al_2O_3|(0001)[11\overline{2}0],$  (3.10) Au (112)[0 $\overline{2}1$ ]  $||Al_2O_3|(0001)[10\overline{1}0].$ 



Рис. 3.45. АСМ-изображение монодисперсной островковой структуры золота, полученной при  $T_{\rm n} = 450^{\circ}$ С.



Рис. 3.46. ACM-изображение островковой структуры золота, полученной при  $T_{\pi} = 500^{\circ}$ C (a), и соответствующая ей электронограмма (б).

Отмеченные ориентации оказались довольно устойчивыми даже при отжиге при температуре выше 500°С, что можно объяснить хорошим атомным совпадениям по указанным направлениям. Таким образом, приведенные нанокристаллов на поверхности результаты ПО росту золота  $Al_2O_3$ , подтверждают выводы работы [177], ЧТО возникновение ориентации происходит при достижении нанокристаллами определенного размера при фиксированных внешних параметрах. Различная кристаллическая структура подложки определяет и стадию наступления ориентации наносимого слоя (золота). Множественные ориентации при эпитаксии золота наблюдались не только для веществ, отличающихся сингонией от подложки, но и для систем одинаковой сингонии (Au/NaCl) [180].

Эпитаксия Au на (0001) 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 (рис. 3.46), обусловливает формирование упорядоченного ансамбля нанокристаллов Au на ребрах ступеней. Множественность эпитаксиальных соотношений (3.10)

также типична для случая слабой адгезии, и существенна для ориентации нанокристаллов Au на сапфировой подложке. Основным критерием являются не метрические соотношения решеток Au и корунда, а параллельность плоскостей и направлений с наибольшей плотностью атомов в обеих решетках [474]. Действительно, в структуре сапфира атомы кислорода образуют приблизительно гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы алюминия заполняют 2/3 октаэдрических пустот, образующихся между слоями кислорода, т.е. в плоскости (0001) и в направлениях  $<1\overline{1}00>$  и  $<11\overline{2}0>$  наблюдается наибольшая плотность атомов [475]. Расположение атомов в структуре Au соответствует кубической плотнейшей упаковке [476], а плоскости типа (111), (001), (112) имеют наибольшую плотность атомов (рис. 3.47) и именно они образуют простые формы кубических кристаллов, такие как октаэдр, куб и тетрагонтриоктаэдр, соответственно. Наиболее плотно атомы Au расположены в кристаллической структуре вдоль направлений <110> и <100>.



Рис. 3.47. Плоскости с высокой плотностью атомов в структуре Au (111), (100) и (211).

#### 3.8. Электрическая активность ступеней поверхности сапфира

Экспериментально установленная в результате исследований процессов эпитаксии ZnO, CdTe, Au на поверхности подложек сапфира с TCH, активность ступеней при росте осадков требует более глубокого обсуждения. Одна из характерных морфологических особенностей поверхности сапфира, используемого в работе в качестве подложки является наличие системы ступеней, в которой высота каждой ступени превышает один монослой. Значительный интерес к исследованию анизотропии свойств поверхности с ступенчатой наноструктурой, которой является также поверхность свежих сколов, был впервые отмечен в середине прошлого столетия, однако он был ограничен возможностями микроскопии того периода. В [477-481] были визуализированы элементарные ступени скола поверхности (010) NaCl методом декорирования золотом, а также более детально изучена микрогеометрия поверхности различных кристаллов. Однако дальнейшему исследованию особенностей осаждения материалов на сколах со ступенчатой структурой было посвящено незначительное количество работ. Современные теоретические исследования процессов гетероэпитаксиального роста [482-486] в основном систем самоорганизующихся связаны С моделированием островков на изотропной поверхности. Несмотря на это, во многих современных работах [487-492] была экспериментально установлена активность ступеней поверхности кристаллов при росте осадков. Остается неразрешенным вопрос: что определяет такую активность ступеней? 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 угол ступени [493], или их останавливает вверху ступени барьер Швобеля–Эрлиха [471, 472]. Вероятность фиксирования наноостровка во входящем угле ступени достаточно высока, но остается вопрос о его попадании в это положение при броуновском движении. Рассчитанная величина барьера Швобеля–Эрлиха составляет менее 0.1 эВ [494], что достаточно мало и может не быть критичным при предполагаемом броуновском движении.

Следует отметить, что хаотичное броуновское движение наноостровков только предполагается теоретически. Экспериментально, непосредственно в электронном микроскопе, наблюдалось смещение мелких островков по направлению друг к другу с образованием более крупных островков единой структуры [495, 496]. Такое поведение островков на поверхности кристалла предполагает воздействие на них сторонней силы, т.е. электростатического воздействия.

Впервые электрическая структура ступеней на поверхностях диэлектрических кристаллов была обнаружена методом фотоэдс [496]. В то же время электрически активные ступени являются частным случаем различного рода электрических границ, существующих на поверхности кристаллов. К ним относятся дислокационные выходы на поверхности, а также границы скоплений дефектов (примесей). Растущие островки стягиваются к таким электрически активным центрам, вокруг которых образуются мертвые зоны (отсутствие островков) [180].

Активационные воздействия террасно-ступенчатой наноструктуры определяют процессы поверхностной диффузии, зародышеобразования и образования формирования структур, вплоть до сплошной пленки. Высокотемпературный отжиг диэлектрической подложки может приводить к нарушению стехиометрии поверхности и, следовательно, к ее зарядке. Этот заряд из-за отсутствия каналов стока может только нейтрализоваться при охлаждении подложки и адсорбции на ее поверхности, в том числе и воды. Последующий "очистительный" отжиг в вакууме может восстановить заряд, который, наиболее вероятно, локализуется на границах, т.е. на ступенях.

На рис.3.19, 3.45а, 3.48, приведены начальные стадии кристаллизации золота, оксида цинка, которая происходит преимущественно на ступенях.

161



Рис. 3.48. ACM-изображения начальных стадий кристаллизации на ступенях: а – Au (топография);б – Au(режим фазового контраста).

Начальные стадии кристаллизации этих веществ с различным типом химической связи значительно различаются. Однако очевидно, что какая-то сила притягивает наноостровки к ступеням. Для объяснения полученных результатов рассмотрим модель – незаряженный, куполообразный островок (радиусом *a*) в поле равномерно заряженной ступени с линейной плотностью заряда п. Полагаем, что расстояние от ступени до центра островка *r* много больше радиуса островка, т.е. в пределах объема островка электрическое поле равномерное (r >> a,  $E \cong E_0$ ). В электрическом поле островок поляризуется, дипольный момент  $\mathbf{P} = q\mathbf{d}$  ориентирован перпендикулярно ступени, где  $\mathbf{d}$ параметр, характеризующий пространственное распределение заряда q. Электрическое поле  $E_r$  на расстоянии r от ступени будет  $E_r = \frac{\eta}{2\pi\varepsilon} \frac{x_i + y_i}{r^2}$  [497]. взаимодействия  $\mathbf{F}$ Силу диполя представим как взаимодействие С отрицательным зарядом в точке с радиус-вектором **r** и положительным в точке с радиус-вектором  $\mathbf{r} + \mathbf{d}$ . Полагаем  $|d| \ll a$ , тогда  $\mathbf{F} = qE(\mathbf{r} + \mathbf{d}) - qE(\mathbf{r})$ . Разложим электрическое поле в точке  $(\mathbf{r} + \mathbf{d})$  в ряд по  $\mathbf{d}$  и ограничимся линейными по  $\mathbf{d}$ членами разложения:  $E(\mathbf{r} + \mathbf{d}) = E(\mathbf{r}) + (\mathbf{d} \cdot \nabla)E$ ;  $\mathbf{F} = q(\mathbf{d} \cdot \nabla)E = (\mathbf{P} \cdot \nabla)E$ . Дифференцируя, получаем:

$$\mathbf{F} = \frac{\eta}{2\pi\varepsilon} \frac{\mathbf{P}}{r^2}.$$
 (3.11)

Таким образом, на островок вблизи электрической границы будет действовать притягивающая сила. Для оценки порядка величины этой силы нужно определить  $\mathbf{P} = q\mathbf{d}$ . Полагая, что поле в пределах островка (полусферы) равномерное и *d* мало, дипольный момент можно представить [498]:  $\frac{4}{3}\pi P = E_0$ , где  $E_0 = \frac{\eta}{2\pi er}$ . Считаем  $\varepsilon = 1$ ,  $F = \frac{3\eta^2}{16\pi^2 r^3}$ . Напряжение сдвига **N** островка (полусферы) объемом  $\frac{2}{3}\pi a^3$  будет определяться как  $\mathbf{N} = \mathbf{F}V = \cdot = \frac{\eta^2 \alpha^3}{8\pi^2 r^3}$ . Полагая r = 10нм, a = 1 нм,  $\eta = 10^5$  см<sup>-1</sup>, получим напряжение сдвига островка  $N \approx 10^6$  дин/см<sup>2</sup>. Это значение находится в пределах величины, вычисленной в [499]. Изложенное касается заряженных границ (ступеней). Приведенная оценка весьма приблизительна, поскольку параметры этой оценки нельзя рассматривать в качестве точных единиц. В принципе, не отвергаются и другие факторы, определяющие кристаллизацию на ступенях. Заряженные ступени можно рассматривать как частный фактор наряду с барьером Эрлиха–Швобеля, вхождением в угол, а также нельзя отвергать силы Казимира, которые могут быть определяющими для наноразмеров [500].

# 3.9. Исследование оптических свойств слоев золота различной морфологии на сапфировых подложках

В работе исследуются оптические свойства слоев золота и 2Dнаноразмерных упорядоченных, неупорядоченных, монодисперсных структур золота толщиной до нескольких нанометров, различной морфологии, полученных посредством нанесения пленки золота на холодную и горячую подложку с TCH.

На первоначальном этапе исследовалась зависимость коэффициентов отражения коэффициента отражения по интенсивности (энергетического коэффициента)  $R_E$  [501] падающего излучения р- поляризации  $R_{Ep}$  и s-

поляризации  $R_{Es}$  от длины волны для поверхности R-сапфира с TCH: периодической структуры сапфира с параметрами 0,34 нм-высота и 60-70 нм период (рис.3.49).



Рис.3.49.Топография поверхности R-среза сапфира с TCH(а) и зависимость *R*<sub>E</sub> от длины волны падающего излучения для р- и s-поляризация падающего света (б).

При направлении падающего излучения под прямым углом к направлению террасно-ступенчатой наноструктуры в спектре отражения наблюдались осцилляции с периодом (период 60-70 нм), соответствующим периоду наноструктуры. Следует отметить, что осцилляции не наблюдались для образца с высотой ступеней порядка 0,2 нм. Согласно результатам эксперимента, метод эллипсометрии позволяет идентифицировать наличие упорядоченной террасно-ступенчатой наноструктуры поверхности И ee период с высокой точностью. Это важно для контроля определить субнанометрового рельефа поверхности диэлектрических поверхностей. Зачастую, при наличии на диэлектрической поверхности статического заряда зондовой и электронной микроскопии методы не позволяют получать адекватную картину поверхности.

Далее исследовались образцы, полученные нанесением золота на "холодную" подложку. Они представляли собой тонкий слой толщиной порядка 2 нм без признаков кластеризации (рис. 3.50а). Для таких малых толщин пленки наблюдается корреляция между рельефом поверхности пленки

164

и рельефом подложки (рис.3.50б), поэтому можно считать слой квазипериодическим.



Рис. 3.50. ACM изображение пленки золота на подложке сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой толщиной 2 нм (а) и двумерная автокорреляционная функция от этой пленки (б).

Преобразование фотона в поверхностный плазмон поляритон (ППП) невозможно для случая гладкой границы металл-диэлектрик, поскольку волновой вектор объемной электромагнитной волны в диэлектрике меньше волнового вектора ППП [502]. Поэтому для возбуждения ППП на практике применяют специальные методы возбуждения ППП. Чтобы выполнялось условие фазового синхронизма для фотона и ППП-компоненты параллельные поверхности волнового вектора фотона и волнового вектора ППП должны быть равны. Это достигается с использованием геометрии Кретчманна [503] и Отто [504] дифракции на решетке [505]. В нашем или при случае квазипериодический слой можно считать дифракционной решеткой.

Экспериментально полученная зависимость коэффициента отражения по интенсивности (энергетического коэффициента)  $R_E$  падающего излучения р-(рис. 3.51а)  $R_{Ep}$  и s-поляризации (рис. 3.51б)  $R_{Es}$  под углами 60° и 70° на пленку золота толщиной 2 нм от длины волны показывает наличие экстремума на длине волны 0,61 мкм.



Рис. 3.51. Экспериментальная зависимость  $R_E$  от длины волны падающего излучения для пленки золота на сапфире толщиной 2 нм: а) *р*-поляризация падающего света, б) *s*-поляризация. 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 периодическая наноструктура золота на сапфире (рис. 3.50а, вставка) с периодом наноструктуры  $\Lambda = 0.5$  мкм и расстоянием между полосками золота 1 = 0.25 мкм (усредненный период автокорреляционной функции по рис. 69 а, вставка). В случае падения р- и s-поляризованной первичной волны на сплошную пленку (рис. 3.52 а,б) спектральные особенности отсутствуют.



Рис. 3.52. Рассчитанные энергетические спектры: зеркального отражения ( $R_0$ ) и пропускания в нулевом порядке дифракции ( $T_0$ ), суммы ( $R_E + T_E$ ) для s-поляризации (а) и p-поляризации (б) от пленки золота толщиной 2 нм, (в) суммы ( $R_{Ep}+T_{Ep}$ ) при  $\Lambda = 0.5$  мкм, l = 0.25 мкм, d=2 нм, (г) -  $R_{0p}$ , рассчитанный при  $\Lambda = 0.5$  мкм, l = 0.25 мкм, d=2 нм. Угол падения  $\theta = 70^\circ$ . На врезке участок кривой ( $R_{Ep}+T_{Ep}$ ) в увеличенном масштабе.

Отсутствие выраженных особенностей для сплошной пленки (рис. 3.52 а,б) объясняется нарушением условиях фазового синхронизма для фотона и ППП. Наблюдать особенности представляется возможным при рассмотрении слоя квазипериодическим. На рис. 3.52 (в, г) приведен оптический спектр отражения золотой поверхностной решетки толщиной d=2 нм, расположенной на подложке из сапфира. Период нанорешетки  $\Lambda = 0.5$  мкм, расстояние между полосками золота l = 0.25 мкм. Первичная волна *р*-поляризована, угол падения θ =70°, схема дифракции компланарная. На рис. 3.52 (в, г) 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  $\lambda = 0.61$  и 0.7 мкм. Этим спектральным особенностям можно поставить в соответствие широкую полосу с минимумом в спектре отражения (рис. 3.51a) на длине волны  $\lambda = 0.61$ мкм. Отсутствие на рис. 3.51а 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" 0.61 полосы МКМ. Смещение экспериментально зарегистрированных резонансов в коротковолновую область по сравнению с полученным путем численного моделирования методом связанных волн (RCWA) можно объяснить следующим образом. Поскольку толщина слоя золота составляет порядка 2 нм и близка к пространственному масштабу нелокальности  $l_{nl} \sim 1$  нм, диэлектрическая проницаемость золота начинает проявлять нелокальный характер, и спектральное положение резонанса смещается в высокочастотную область.

На образце, полученном нанесением пленки золота на сапфир с ТСН, при скорости роста 0.09А/с и температуре подложки 450°С формируются эпитаксиальные нанокристаллики с несколькими ориентациями и высокой монодисперностью (вставка рис. 3.53). В спектре поглощения образца (рис. 3.53) видны 2 полосы с максимумами в областях 236 и 526 нм.

167



Рис.3.53. Спектр поглощения монодисперсного ансамбля наноостровков золота на сапфире. На вставке: АСМ изображение ансамбля наноостровков.

В монодисперсных спектрах поглощения коллоидного раствора наночастиц золота [506-508] обычно наблюдаются особенности на длинах волн 518 и 254 нм. Полосу в области 518 нм связывают с плазмонным резонансом [507, 508], который возникает в том случае, когда размеры частиц становятся меньше длины свободного пробега свободных электронов в массивном металле (несколько десятков нанометров). По поводу интерпретации полосы в области 254 нм имеются множественные разночтения, однако в [506] наблюдали резкое усиление ее интенсивности после предварительного насыщения коллоидного раствора золота озоном. Возбуждение поверхностного плазмонного поляритона также не объясняет коротковолновый резонанс в УФ области. Поскольку в настоящей работе мы имеем дело не с нанорешеткой золота на сапфире, а ансамблем монодисперсных островков золота, то имеет смысл рассмотреть явление плазмонного резонанса, локализованного на поверхности сферической наночастицы. Частицы при этом предполагаются "подвешенными" в воздухе. Как известно, отклик на оптических частотах для металлических частиц порядка 1 оказывается нелокальным, характеристики размером  $\mathbf{H}\mathbf{M}$ И плазмонного резонанса начинают существенно зависеть от размера частицы [509, 510]. Для оценки частоты плазмонного резонанса на золотой наночастице

воспользуемся результатами [509]. Для вещественной (ω') и мнимой (ω'') компоненты циклической частоты плазмонного резонанса, локализованного на сферической частице радиуса R, окружённой средой с показателем преломления 1, можно получить следующие выражения:

$$\omega' = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} + \frac{\sqrt{2}\beta}{2R}, \quad \omega'' = -\frac{\gamma}{2} - \frac{\sqrt{6}}{12} \frac{D\omega_p}{\beta R}. \quad (3.12)$$

Здесь  $\omega_p$  – плазменная частота,  $\beta$  – параметр, пропорциональный скорости Ферми,  $\gamma$  – коэффициент затухания, D – параметр диффузии неоднородного электронного газа [509]. Отсюда получаем следующие графики зависимости вещественной и мнимой компонент частоты плазмонного резонанса, локализованного на сферических наночастицах, от радиуса R частицы при его изменении от 1 нм до 10 нм (рис. 3.54). Прямой линией указаны значения, рассчитанные без учёта нелокальности оптического отклика. С увеличением радиуса наночастицы резонансная длина волны стремится к 238.4 нм.

Форма резонансной кривой в относительных единицах для R = 1 - 5 нм приведена на рис. 3.55. Видно, что при уменьшении радиуса частицы от 5 до 1 нм плазмонный резонанс становится шире и сдвигается в высокочастотную область.



Рис. 3.54. Зависимость ( $\omega$ ') вещественной (a) и ( $\omega$ '') мнимой (б) компонент циклической частоты плазмонного резонанса, локализованного на сферических наночастицах, от их радиуса *R*.



3.55. Изменение частотной локализации и формы резонансной кривой при уменьшении радиуса золотой наночастицы.

При стремлении радиуса частицы к 100 нм длина волны плазмонного резонанса смещается к области 238.4 нм и с увеличением размеров частиц выходит на насыщение (рис. 3.56). Эта длина волны хорошо согласуется с положением максимума коротковолновой полосы спектра поглощения, полученного из эллипсометрического эксперимента (рис. 3.53). Таким образом, спектральную особенность в области 236 нм можно связать с возбуждением плазмонного резонанса – плазмона, локализованного на наночастице.



Рис. 3.56. Зависимость длины волны плазмонного резонанса от радиуса золотой наночастицы.

Указанная резонансная длина волны меньше чем в 2 раза положения основной полосы поглощения с максимумом 526 нм. Поэтому спектральную особенность на 526 нм, по-видимому, нельзя связать с плазмонным резонансом, локализованном на отдельных наночастицах. Это обстоятельство говорит в пользу термина "возбуждение плазмонно-поляритонных волн" в подобных ансамблях золотых наночастиц.

На образце, полученном нанесением пленки золота на сапфир с TCH, при скорости роста 0.09A/с и температуре подложки  $500^{\circ}$ C формируется полидисперсный ансамбль эпитаксиальных нанокристалликов с несколькими ориентациями (вставка рис. 3.46). Латеральные размеры островков порядка 180-200 нм. Высота частиц при этом достигается 3-3.5 нм. В то же время упорядочения в такой системе не наблюдается. Зависимость  $R_E$  от длины волны падающего излучения p- (рис. 3.57 а) и s-поляризации (рис. 3.576) под углами 60° и 70° на нерегулярную островковую пленку золота на сапфировой подложке показывает наличие экстремума на длине волны 0,55 - 0,56 мкм.



Рис. 3.57. Зависимость  $R_E$  от длины волны падающего излучения для нерегулярных эпитаксиальных островков золота на сапфире: а) р-поляризация падающего света, б) s-поляризация. Угол падения света 60° - сплошная линия, 70° - пунктир.

Расчет в этом случае проводился для модели периодической золотой поверхностной решетки толщиной d=3 нм, расположенной на подложке из сапфира. Период нанорешетки при  $\Lambda = 0.23$  мкм, расстояние между полосками золота l = 0.194 мкм. Первичная волна *p*-поляризована, угол падения  $\theta = 70^{\circ}$ ,

схема дифракции компланарная. Ниже приведены рассчитанные для такого случая оптические спектры отражения и пропускания (рис. 3.58). Как следует из рис. 3.58а, в сумме ( $R_{Ep} + T_{Ep}$ ) решетки имеется узкий локальный минимум на длине волны 0,56 мкм. Положение этого экстремума соответствует положению экспериментально полученного минимума  $R_{Ep}$  на рис. 3.57а.

Модельные расчеты для золотой нанорешетки с параметрами ( $\Lambda = 0.2$  мкм, d=3 нм, величина *l* зазора между золотыми полосками меняется от 0.1 до 0.16 мкм) (рис. 3.58б, в) показали, что следует ожидать глубокий плазмонный резонанс в ИК области, и с уменьшением зазора между полосками этот резонанс должен смещаться в длинноволновую область.



Рис. 3.58. Энергетические спектры:  $R_{0p}$ ,  $T_{0p}$ , суммы ( $R_{Ep}+T_{Ep}$ ), рассчитанные при  $\Lambda = 0.2$  мкм, d=3 нм, l=0.194 мкм (а), при  $\Lambda = 0.2$  мкм, d=3 нм, l=0.1 мкм (б) и  $\Lambda=0.2$  мкм, d=3 нм, l=0.16 мкм (в). Первичная волна *p*-поляризована, угол падения  $\theta = 70^{\circ}$ , схема дифракции компланарная.

Следует отметить, что близость толщины золотых наноструктур на сапфире к масштабу пространственной нелокальности не вносит значительного возмущения в спектральное положение плазмонного резонанса нанорешетки. Относительное отличие рассчитанного и экспериментально измеренного значений резонансной длины волны не превышает 7%. Также была проведена оценка положения плазмонного резонанса золотых сфер – эпитаксиальных наноструктур на поверхности сапфира. Аналитическое выражение условия возбуждения плазмонного резонанса в наноостровках особенно просто получить для сферических островков и нанопроводов в однородной диэлектрической среде [511]. Пусть  $\varepsilon_m(\lambda)$  – диэлектрическая проницаемость металла,  $\varepsilon_d$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, вообще говоря, тоже зависящая от длины волны. Тогда дисперсионное соотношение для сферических наноостровков дается равенством

$$\operatorname{Re}\left[\varepsilon_{m}(\lambda)\right] + 2\varepsilon_{d} = 0, \qquad (3.13)$$

а дисперсионное соотношение для нанопроводов имеет вид

$$\operatorname{Re}\left[\varepsilon_{m}(\lambda)\right] + \varepsilon_{d} = 0 \tag{3.14}$$

Построим графики зависимости  $\operatorname{Re}\left[\varepsilon_m(\lambda)\right] + 2\varepsilon_d$  и  $\operatorname{Re}\left[\varepsilon_m(\lambda)\right] + \varepsilon_d$  от длины волны λ. Точка пересечения графика с осью абсцисс соответствует резонансной длине волны. Зависимость диэлектрической проницаемости золота длины волны взята ИЗ экспериментальной работы [482]. Расчет ОТ сфер дисперсионных кривых для металлических И цилиндрических нанопроводов, погруженных в диэлектрические среды воздух или сапфир, представлены на рис.3.59а и рис.3.59б, соответственно.

Из графиков 3.59 (а, б) видно, что для золотых сфер в воздухе резонансная длина волны равна 0.488 мкм, а в сапфире – 0.555 мкм. У золотых нанопроводов в оптическом диапазоне только одна длина волны 0.509 мкм соответствует плазмонному резонансу – в сапфире. Резонансная длина волны в сапфире – 0,555 мкм находится в хорошем соответствии с положением минимума коэффициента отражения на рис. 3.57а, как свидетельство того, что основное поглощение наблюдается на границе золотые сферы-сапфир. Таким образом, поглощение наноостровков лежит в зеленой области спектра, и при освещении белым светом поверхность в отраженном свете приобретет красный цвет.



Рис. 3.59. Дисперсионные кривые для металлических наносфер (a) и металлических цилиндрических нанопроводов (б), погруженных в диэлектрическую среду: воздух (непрерывная линия) или сапфир (пунктирная линия).

На образце, полученном нанесением пленки золота на сапфир с ТСН (период 200 нм), при скорости роста 0.09А/с и температуре подложки 300°С формируются упорядоченные островки без какой-либо предпочтительной кристаллографической ориентации относительно поверхности сапфира (рис. 3.60а). Островки высотой порядка 3-3.5 нм и латеральным размером порядка 80-100 нм располагаются на остриях ступеней, что показывает трехмерное изображение. Также был получен второй образец, нанесением на холодную подложку и дальнейшим отжигом при 900°С в течении часа (рис.3.60б). Получены упорядоченные структуры с латеральным размером порядка 100 нм и высотой 3-5 нм.



Рис.3.60. ACM изображение упорядоченного ансамблей островков золота на сапфире с различными параметрами.

Имея экспериментальные данные об угловой зависимости коэффициента отражения, можно получить экспериментальную кривую и сравнить её с

теоретической. Зависимость амплитудного коэффициента отражения от угла падения задается формулами Френеля:

$$R_{\rm FS} = \frac{\cos\theta - \sqrt{n^2 - \sin^2\theta}}{\cos\theta + \sqrt{n^2 - \sin^2\theta}} -$$
для s-поляризации, (3.15)  
$$R_{\rm FP} = \frac{n^2 \cos\theta - \sqrt{n^2 - \sin^2\theta}}{n^2 \cos\theta + \sqrt{n^2 - \sin^2\theta}} -$$
для p-поляризации, (3.16)

где  $\theta$  — угол падения, n — коэффициент преломления вещества, из которого состоит образец (подложка). Коэффициент отражения по интенсивности есть квадрат модуля указанных выражений.

Вычитая из экспериментальной кривой теоретическую, можно исследовать влияние тонких эффектов, связанных с нанесенными на образец наноструктурами. На рис. 3.61 (а) представлена разность экспериментально полученного модуля амплитудного коэффициента отражения R для s- и р-поляризованного пучков света (длина волны  $\lambda$ =488 нм) и коэффициента отражения  $R_{\rm fr}$ , рассчитанного по формуле Френеля, нормированная на экспериментальное значение для структуры (Рис. 3.60 б). Показатель преломления сапфира на длине волны  $\lambda$ =488 нм полагается равным 1.77.



Рис.3.61. Экспериментальная угловая зависимость величины (R-R<sub>fr</sub>)/R для случаев s-поляризованной (1) и p-поляризованной (2) волн (для образца рис.3.60б).

График, соответствующий р-поляризованной волне, имеет характерные экстремумы и принимает как положительные, так и отрицательные значения. θ≈61.5°. Глубокий минимум приходится на угол Такое поведение свидетельствует о возбуждении поверхностных волн. Действительно, угловая зависимость суммы энергетических коэффициентов отражения и пропускания для р-поляризованной волны на рис. 3.616 демонстрирует минимум в окрестности θ<sub>min</sub>≈65.45°. Таким образом, особенности в угловом спектре отражения свидетельствуют о возбуждении поверхностного плазмонаполяритона [501] на границе раздела воздух - золото.

Был проведен расчет оптических спектров отражения и пропускания упорядоченной системы островков золота (образец рис. 3.60а) на сапфире (модель – поверхностная решетка с параметрами  $\Lambda = 0.2$  мкм, d=3 нм, l=0.15 мкм) в зависимости от длины волны для угла падения  $\theta = 70^{\circ}$  в компланарной схеме дифракции.

На рис. 3.62, в представлены энергетические спектры  $R_E$  и  $T_E$  такой золотой решетки. В случае *p*-поляризованного света в энергетических спектрах наблюдаются локальные минимумы на  $\lambda$ =0.7 мкм и  $\lambda$ =0.82 мкм, отсутствующие для *s*-поляризованной волны. Поэтому их можно интерпретировать как плазмонные резонансы поверхностной нанорешетки, период которой соответствует периоду террасно-ступенчатой поверхности сапфира, а ширина золотых полосок – поперечному размеру золотых островков на этой поверхности.



Рис. 3.62. АСМ изображение упорядоченного ансамбля островков золота на сапфире (а). Энергетические спектры: суммы ( $R_E + T_E$ ),  $R_0$ ,  $T_0$  для *p*- (б) и *s*-поляризованной (в), рассчитанные при  $\Lambda = 0.2$  мкм, *d*=3 нм, *l*= 0.15 мкм. Угол падения  $\theta = 70^{\circ}$ .

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

Используя методику "закалки" и методы АСМ исследован этап первоначальной формирования TCH стадии на поверхности R-среза сапфирового кристалла. Предложен механизм, учитывающий снижение температуры плавления для рыхлого слоя вещества с высоким значением поверхностной энергии объемной отношения К И формирование "жидкоподобного" осадка. Экспериментально показаны морфологические особенности формирования и дальнейшего разрастания под действием внешних воздействий TCH плоскостей A,R,C- сапфира, в зависимости от направления разориентации. С учетом теоретических значений плотности поверхностной энергии для основных граней сапфира была дана качественная интерпретация

наблюдаемым особенностям ТСН и процессам их высокотемпературной эволюции на различных срезах. Рассмотрены направления разориентации для *С,А,R*- срезов сапфира, позволяющие сформировать линейные ТСН с высокой степенью упорядочения.

Исследовано влияние упорядоченной ТСН на процессы гетерогенного зародышеобразования материалов с значительной величиной несоответствия параметров решеток, до 18 процентов, И отсутствием структурногеометрического подобия решеток. На примере эпитаксиальных пленок ZnO, Аи подтверждено, что ступени являются областями стока диффундирующих вдоль поверхности адатомов и предпочтительны в качестве центров гетерогенного зародышеобразования. Приведена оценка притягивающего взаимодействия незаряженного куполообразного наноостровка с равномерно ступенью, как частного случая заряженной электрических границ, существующих на поверхностях диэлектрических кристаллов.

Предложена методика твердофазного синтеза эпитаксиальных пленок AlN базисной ориентации на C-срезах сапфира с TCH путем прямой нитридизации предварительно нанесенных на подложку слоев алюминия. Проведена характеризация полученных пленок AlN с использованием методов рентгеновской и электронной дифракции, а также электронной микроскопии.

Исследован рост пленок теллурида кадмия на структурированной поверхности (0001) сапфира, помещенной под углом 44° к направлению потока пара. Установлено, что при таком расположении подложки, находящейся при температуре 300°С, и источника пара растут монокристаллические пленки CdTe, если высота ступеней больше 1 нм. Полученные результаты объясняются появлением продольной составляющей диффузионного потока молекул и атомов CdTe по направлению к ступеням с внутренней стороны, что обеспечивает эффективный подвод вещества и необходимое минимальное пресыщение для нуклеации на краю ступеней и роста ориентированных островков CdTe.

178

Предложена методика твердофазного синтеза пленок  $(012)\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> окислением на воздухе при 700°С, предварительно нанесенных на *R*-срезы сапфира с TCH тонких пленок железа. Выполнена характеризация дифракционными и микроскопическими методами неполярных пленок AlN на *R*-срезе сапфира полученных методом твердофазного синтеза.

Исследовано влияние геометрической перестройки поверхности подложек (0001) сапфира, с формированием ТСН, на эпитаксию золота, а также найдены **VСЛОВИЯ** формирования квазипериодического слоя золота. геометрически упорядоченных, монодисперсных и эпитаксиальных ансамблей островков золота. Показано, что ориентированный рост золота из газовой фазы на сапфировые (0001) подложки с ТСН имеет место при достижении нанокристаллами золота определенного размера при фиксированных внешних параметрах. В условиях слабой адгезии между кристаллом и подложкой золото кристаллизуется на ребрах атомно-гладких ступеней подложки в виде нанокристаллов с соблюдением преимущественно трех эпитаксиальных соотношений: плоскостями с высокой плотностью атомов (111), (100) и (211) параллельно плоскости (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При более низких температурах золото кристаллизуется на подложке в виде нанокристаллов размером 100-120 нм, ступеней нанокристаллы без какой-либо упорядоченные вдоль ребер предпочтительной кристаллографической ориентации относительно поверхности сапфира.

Проведены исследования плазмонных особенностей спектров поглощения покрытий золота на сапфировой подложке различной морфологии: квазипериодические слои, упорядоченные ансамбли островков золота, ансамбль монодисперсных и полидисперсных островков неупорядоченный золота. Продемонстрированы особенности отражения поляризованных волн от поверхности подложек сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой высотой более 0,3 нм.

179

Глава 4. Эпитаксиальный рост пленок ZnO на сапфире с применением буферных слоев AlN и Au

# 4.1. Гетероэпитаксия пленок ZnO на подложках сапфира с буферными слоями AlN

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. Была предложена методика формирования совершенных пленок ZnO на подложках сапфира с буферными слоями AlN. Поскольку методика термохимической нитридизации подложек сапфира позволяет получать сравнительно однородные пленки AlN толщиной до 1 мкм, использовались AlN/сапфир. Это композитные подложки обусловленно дальнейшей перспективой использования структур ZnO/AlN/сапфир с заданными толщинами слоев в акустооптике, электронике.

Пленки наносили методом магнетронного напыления с скоростью ~1-2 при температуре подложки 650°С. Поверхность пленок ZnO на нм/с AlN/сапфир (рис.4.1а) композитной подложке 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 подложки. Анализ электронограммы показывает (рис. 4.1a, вставка), что пленки ZnO кристаллизуются в структурной фазе вюрцита и ориентированы плоскостью (0001) параллельно плоскости (0001) AlN. Дополнительных рефлексов, возникающих при наличии доменов и двойников, здесь не наблюдается. На рис. 4.1б представлены сравнения экспериментальные для кривые дифракционного отражения (КДО) эпитаксиальных пленок ZnO для двух полученных структур ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (на стохастической поверхности сапфира) и  $ZnO/AlN/Al_2O_3$ .


Рис. 4.1. АСМ-изображение пленки оксида цинка на (0001) сапфире с нитридизированной 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 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> интенсивность отражения от плоскости ZnO(002) значительно выше (в 800 раз), а полуширина кривой значительно меньше (в 7 раз), чем в случае ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как и картины дифракции быстрых электронов, данные рентгеновской дифрактометрии свидетельствуют о том, что термохимическая нитридизация поверхности (0001) сапфировых подложек приводит к существенному повышению структурного совершенства эпитаксиальных пленок ZnO. Значение полуширины в 0.034° при скорости роста 5-6 нм/с для пленки ZnO можно считать достижением. Для сравнения наилучший результат, полученный в работах [512-514] более 0,1°.

### 4.2. Эпитаксия пленок ZnO на подложках сапфира с буферными слоями золота

Для сравнения с ранее полученными образцами рассматривается методика формирования пленок ZnO на сапфире с буферными слоями золота. Пленки ZnO наносились методом магнетронного напыления на сапфировые (0001) подложки со сверхтонким (менее 0.7 нм) буферным слоем Au со скоростью ~ 3 н/с. Толщина слоя оценивалась, исходя из скорости и времени нанесения с применение КИТ. Электронограмма и данные, полученные

методами РЭМ и ВРЭМ (рис. 4.2) подтверждают, что пленка ZnO является эпитаксиальной и имеет гексагональную структуру типа вюрцита.



Рис. 4.2. ПРЭМ-изображение (а) и светлопольное ВР ПЭМ-изображение (б) поперечного среза пленки ZnO на подложке типа II. На вставке б: снизу модель структуры сапфира, сверху типичная картина дифракции электронов с участка (квадрат указывает размер и положение) среза пленки ZnO.

Затемнение в области границы раздела пленка/подложка (рис. 4.2а) обусловлено несоответствия высокой дислокациями с плотностью, локализованными в слое ZnO толщиной не более 500 нм. Следует отметить, что дислокации, по-видимому, имеют форму петель, поскольку по мере удаления от границы раздела их плотность существенно уменьшается. При модификации поверхности подложек сапфира путем нанесения сверхтонких слоев Аи отсутствуют кластеры Аи на границе раздела пленка-подложка, и значительно улучшается структурное совершенство эпитаксиальных пленок ZnO. Можно сделать вывод, что подслой золота на подложке сапфира (0001) способствует ориентированному росту ZnO на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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 BP ПЭМ. Как следует из [87], такой переходный слой может представлять собой соединение  $Au_{1.2}Zn_{8.8}$ , которое также кристаллизуется в гексагональной фазе вюрцита.

#### 4.3. Электрофизические параметры пленок ZnO

#### Сравнение параметров пленок ZnO полученных на различных подложках

Электрофизические параметры исследовались для трех типов пленок: тип I – на подложках сапфира с TCH, тип II- композитных подложках AlN/сапфир, тип III- подложки сапфира с буферными слоями золота. Для корректного сравнительного анализа параметров пленки отбирались одинаковой толщиной порядка 100 нм, вырашенные со скоростью 1-3 нм/с. В табл.4.1 приведены результаты сравнения электрофизических параметров пленок ZnO, полученных в работе различными способами.

Образец	Подвижность, см²/В·с	Удельное сопротивление, Ом-см	Концентрация носителей, см <sup>-3</sup>
	165	12	3.16·10 <sup>16</sup>
	195	22·10 <sup>3</sup>	1,43 ·10 <sup>13</sup>
	24	76·10 <sup>1</sup>	3.41.10 <sup>15</sup>

Таблица 4.1. Электрофизические параметры пленок ZnO.

Все пленки (образцы I, II, III) обладали п-типом проводимости, что свойственно пленкам оксида цинка, в которых всегда имеются вакансии кислорода, являющиеся донорными центрами. Образцам I свойственна высокая концентрация носителей, которая может быть обусловлена дефектностью переходного слоя из-за значительного несоответствия параметров. Как (рис.3.21а), показывают данные электронографии которые позволяют анализировать приповерхностные слои, кристаллическое качество пленки с увеличением толщины повышается. Можно предположить, что переходный слой является поставщиком носителей заряда, а высокая подвижность

обеспечивается верхними более совершенными слоями (модель двуслойной В Π сверхрешетки). образце наблюдаются самые высокие значения подвижности и их можно связать с высоким кристаллическим совершенством пленки (рис. 4.1). При этом изоструктурность ZnO и буферной пленки AlN позволяет существенно снизить дефектность переходной области. Тем самым уменьшается концентрация носителей зарядов, поставщиком которых являются дефекты структуры и увеличивается удельное сопротивление. Подтверждением этому может служить подавление широкой полосы в видимой части в спектрах фотолюминесценции, которые снимались с образца. Несмотря на кристаллическое совершенство (рис.4.2) в образце III с буферным слоем золота наблюдается снижение подвижности, что может быть обусловлено внедрением золота в решетку и, соответственно, увеличением рассеяния на примесных атомах Au. Концентрация носителей при этом ниже, чем в образцах типа I изнесущественного вклада дефектного переходного слоя. 3a а также неионизированного состояния золота в узлах решетки ZnO. Для образцов с буферным слоем золота В спектре фотолюминесценции наблюдается возрастание интенсивности в ультрафиолетовой области, которая может быть связана с формированием поверхностных плазмонных волн на атомах Au, способствующих усилению экситонной рекомбинации.

Сравнение параметров пленок ZnO полученных с разными скоростями роста

Были исследованы характеристики пленок одинаковой толщины полученных методом магнетронного напыления на С-срезах сапфира с скоростью роста 1-3 нм/с (стационарный режим) (рис.4.3а) и с скоростью роста 7-8 нм/с (перегретая мишень) (рис.4.3б). Судя по полученным данным, в высокоскоростном режиме роста значительно увеличивается шероховатость, что связано с размерами кластеров имитируемыми мишенью. При этом резко уменьшается сопротивление. Наблюдается ВАХ типа "короткое замыкание". Увеличение размеров кристаллитов приводит к значительному уменьшению

184

зернограничной поверхности являющейся интенсивным рассеивателем носителей заряда.



Рис. 4.3. Сравнение топографии и шероховатости пленок ZnO полученных с разными скоростями роста: 1-3 нм/с (а); 7-8 нм/с (б). На вставках: ВАХ, адгезионные свойства, локальная высота туннельного барьера.

Помимо этого, высокоскоростной режим может привести к существенной стехиометрической неоднородности осадка, что проявляется в резкой неоднородности барьерных характеристик (рис.4.3, вставки). В пленках полученных в высокоскоростном режиме, по данным рентгеновского

микроанализа, содержание кислорода на 15-20 процентов ниже, что также является фактором увеличивающим проводимость, за счет вакансий кислорода. Следует отметить, что образцы обладали одинаковой гидрофильностью, которая проявляется в одинаковых параметрах гистерезиса на кривых подвода-отвода (рис.4.3. вставка).

#### 4.4. Рост вискеров ZnO по механизму пар-кристалл

Как было показано в 3.6, изолированные островки Au на сапфире характеризуются множественностью ориентаций, связанных с наличием эквивалентных азимутальных положений И даже при использовании сапфировых подложек ТСН удается уменьшить число ориентаций до 3-х. Предпочтительнее будет инициировать синтез ориентированных вискеров ZnO на подложках С-сапфира с использованием квазидвумерных островков золота по аналогии с тонкими пленками ZnO (раздел 4.2), предотвратив формирование объемных капель Au на сапфире. Вообще говоря, подход с использованием сверхтонких слоев золота различной морфологии может позволить управлять морфологией наращиваемых на них пленок ZnO.

Образцы представляли собой подложки  $Al_2O_3$  базисной ориентации с атомно-гладкой наноструктурой поверхности. На этих подложках методом термовакуумного напыления формировались буферные слои Au. Для этого подложка помещалась в вакуумную камеру и при давлении ~ $10^{-6}$  мм рт. ст. на нее напыляли слой золота средней толщиной ~0,7 нм при комнатной температуре. Пленку ZnO осаждали методом магнетронного распыления при температуре подложки 650°C, в атмосфере кислорода при давлении ~ $10^{-2}$  мм рт.ст. после предварительного отжига (30 мин, t = 650 °C) подложки с вероятным образованием первичных квазидвумерных островков золота.



Рис. 4.4. РЭМ-изображение пленки и вискерных кристаллов ZnO(a); ПРЭМ- изображение среза головки отдельного вискерного кристалла ZnO. На врезках: соответствующие им картины электронной дифракции и увеличенное изображение отдельного вискера ZnO.

На образцах, как можно наблюдать (рис.4.4) инициировался рост вискерных кристаллов ZnO. ПРЭМ-изображение среза головки вискера ZnO (рис.4.4б), а также данные рентгеновского микроанализа демонстрирует отсутствие типичных для механизма ПЖК образований атомов золота вверхней части вискера. Судя по всему, рост вискеров инициировался по механизму паркристалл, а роль ориентированной затравки выполнило соединение Au<sub>1.2</sub>Zn<sub>8.8</sub> которое кристаллизуется в гексагональной фазе вюрцита, образовавшееся на начальном этапе, после попадания цинка в область роста.

На поверхности образца также можно наблюдать сплошную эпитаксиальную пленку ZnO. Пленка ZnO, как и вискеры ZnO ориентированы в соответствии со следующими эпитаксиальными соотношениями:

 $ZnO(0001) \parallel Al_2O_3(0001); ZnO<10\overline{1}0> \parallel Al_2O_3<11\overline{2}0>$  (4.1)

Согласно полученным результатам, предложенная методика позволяет выращивать строго ориентированные ансамбли вискерных кристаллов ZnO. Это может найти широкое применение для получения устройств на базе ZnO с генерационными характеристиками.

ПРЭМ-изображения среза границы раздела пленка-подложка демонстрируют также полное отсутствие следов Au, которое в процессе роста растворяется в приграничной области растущей пленки и его влияние на дальнейших этапах роста можно не учитывать. Эпитаксиальный осадок начинает формироваться при достижении островками высоты порядка 15-20 нм. Немаловажную роль в ориентации осадка играет первоначальный прогрев подложки для образования островковой структуры золота. Это позволяет островкам Au<sub>1.2</sub>Zn<sub>8.8</sub> достичь некоторого минимального размера для ориентации в потенциальном поле поверхности подложки сапфира. При отсутствии этой стадии наблюдается неориентированный рост пленки ZnO со сложной морфологией (рис. 4.5). В этом случае также не наблюдается следов золота на поверхности пленки.



Рис.4.5. РЭМ изображение пленки ZnO на подложках сапфира с однородным распределением буферного слоя золота. На врезке: данные рентгеновского микроанализа с поверхности пленки ZnO.

### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Получены гетероэпитаксиальные пленки ZnO на темплейте AlN/сапфир, имеющие совершенную структуру, (полуширина кривой дифракционного отражения менее 3", высокие значения подвижности - 195 см<sup>2</sup>/В·с, удельного сопротивления - 22·10<sup>3</sup>ом·см). Предложен режим нанесения пленок ZnO с высокой скоростью 7-8 нм/с, позволяющий получать покрытия с высокой проводимостью.

Методами микроскопии высокого разрешения исследована реальная структура пленок ZnO, нанесенных методом магнетронного напыления на сапфировые (0001) подложки со сверхтонким (менее 0,7 нм) буферным слоем Au с высокой скоростью роста пленок (свыше 2 нм/с). Показано, что управляя морфологией предварительно осажденных буферных слоев золота можно получать различные структуры оксида цинка, включая упорядоченный ансамбль вискерных нанокристаллов высокой степени совершенства.

## ГЛАВА 5. Модифицирования электрофизических и олеофобных свойств поверхности подложек сапфира

#### 5.1. Влияние поверхностного заряда подложек на осаждаемые на них слои

Осаждение кристаллизующихся веществ осуществлялось методом термического напыления в установке с безмасляной откачкой (вакуум не хуже 10<sup>-6</sup> Па) на соответствующие подложки с возможностью облучения потоком заряженных частиц. Толщина слоев и скорость напыления измерялись с точностью до 2.5% кварцевыми резонансными микровесами. Исследуемые слои укреплялись углеродной пленкой толщиной до 15 нм, отделялись от подложки (или путем растворения в деионизированной воде или с помощью желатина, растворяемого, в последующем, в горячей воде) и просматривались в электронном микроскопе. Также ряд образцов исследовался в сканирующем зондовом микроскопе «Интегра-Прима» фирмы «NT-MDT». Использовался метод полуконтактной топографии, с помощью которой получали изображение поверхности. Это позволило не только получать изображения нанорельефа, но и визуализировать отдельно детали объектов. В некоторых экспериментах применялся метод пьезоэлектрического отклика для выявления областей, обладающих электрическим зарядом.

Сведения о влиянии поверхностных зарядов на кристаллизацию на заряженных поверхностях диэлектриков можно получить только, если исключить эффекты высокотемпературной кристаллизации в процессе роста. Для этого необходимо исследовать кристаллизацию при осаждении веществ на подложки при комнатной температуре. Наиболее подходящими для этой цели являются галогениды серебра, в частности, хлористое серебро, которое образует единственную ориентацию при комнатной температуре на поверхностях щелочногалоидных кристаллов. В качестве модельной подложки применялся скол (010) кристалла триглицинсульфата в сегнетоэлектрической фазе.

При средней толщине слоя AgCl ~0.1 нм на поверхности скола ТГС образуются островки, которые не различаются на поверхностях отрицательных И положительных доменов, что подтверждается путем статистических исследований. Этот результат подтверждает тот факт, что заряд поверхности определяет зародышеобразование. Облучение подложки не подложки электронным или ионным пучком вызывает образование дефектов поверхности и, соответственно, увеличивает количество зародышевых центров, плотность которых достигает 10<sup>12</sup> /см<sup>2</sup>. Значительные изменения в кристаллизации происходят при увеличении толщины слоя свыше 0.5 нм. В этом случае наблюдается значительная разница в морфологии образующихся островков на поверхностях доменов разного знака, что в итоге приводит к образованию сплошной пленки на поверхности отрицательного домена.

Возникающие при этом вопросы: каким образом поверхность влияет на кристаллизацию веществ с другим типом химической связи, проявляется ли электрический заряд поверхности несегнетоэлектрических кристаллов при осаждении на них различных веществ? Исследование кристаллизации различных веществ: металлов (Au, Ag, Ni, Bi), полупроводников (соединения AIIBVI, AIIIBV и др.) на поверхности (010) ТГС показало аналогичный эффект действия зарядов поверхности с той лишь разницей, что заметное различие в кристаллизации на поверхностях доменов разного знака для указанных веществ наступает при различной толщине осаждения. Наибольший эффект достигается при эпитаксиальном росте, как это имеет место для галогенидов серебра.

В качестве механизма воздействия поверхностного заряда предполагалось наличие в осаждаемом паре некоторой доли ионов. Так, в паре осаждаемого серебра было обнаружено, что один из тысячи атомов несет отрицательный заряд. В случае катодного распыления 10% от общего распыляемого вещества являются ионами. Значительное количество (~1%) отрицательных ионов было обнаружено в потоке пара хлористого серебра. Удаление из осаждаемого пара ионов путем пропускания его через отклоняющую систему из двух параллельных пластин, к которым прикладывалось напряжение ~100 В, приводило к значительным изменениям в кристаллизации на различных доменах ТГС.

Детальные исследования кристаллизации различных веществ показали, 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. Эти результаты подтверждаются экспериментально кристаллизацией на других сегнетоэлектрических кристаллах (титанате бария, нитрате натрия и др.).

Электрические заряды на поверхностях диэлектрических кристаллов также оказывают аналогичное влияние. Однако такие внешние заряды на диэлектриках не стабильны и проявляются только на свежесколотых поверхностях (слюды, MgO) (рис. 5.1).



Рис.5.1. Электронно-микроскопическое изображение кристаллизации серебра при *T*=290К на свежесколотой поверхности слюды (0001), показывающее квазидомены разного знака.

При нагреве такие области заряда нивелируются. В щелочногалоидных кристаллах такие заряды при сколе на воздухе очень быстро нейтрализуются адсорбатами, в основном парами воды. Для проведения исследований, на

поверхности диэлектрических материалов электрически активную область можно создать путем облучения коллимированным электронным пучком в вакууме.

данной работе поверхность сапфира облучалась пучком электронов В направляемым вдоль поверхности. Исследовалось влияние облучения пучком электронов подложки сапфира после химико-механической полировки с шероховатостью поверхности порядка 0,2HM на гетерогенное зародышеобразование пленок CdTe. Колимированный пучок электронов ориентировался в заданном направлении вдоль поверхности подложки. Область покрытия электронного пучка в виде полосы можно наблюдать на оптическом изображении поверхности пленки (рис. 5.2 а-светлая область). Методами зондовой микроскопии и электронной дифракции исследовались области пленки, выращенной на необлученной (рис 5.2 б) и облученной электронами поверхности (рис. 5.2в).



Рис. 5.2. Оптическое изображение поверхности пленки CdTe (a). АСМ-изображения поверхности пленки CdTe на необлученном электронами участке (б) и облученном (с). На врезках: соответствующие им картины электронной дифракции.

Как можно увидеть из электронографических данных (рис.5.2в) пленка, полученная на облученном электронами участке, более ориентированная, о чем свидетельствует появление точечных рефлексов. Можно наблюдать формирование ориентированных кристаллитов CdTe на более поздних стадиях роста на облученном электронным пучком участке поверхности сапфира (рис. 5.3).



Рис.5.3. АСМ изображение ориентированных кристаллитов в пленке CdTe, полученной на облученном электронами участке поверхности сапфира

Такое поведение островков в электрическом поле подложки можно объяснить следующим образом. Отрицательно-заряженный наноостровок на поверхности, имеющей локализованный отрицательный заряд, отталкивается от поверхности и, вследствие этого, обладает высокой заряженного участка степенью подвижности, что сопровождается столкновением наноостровков, их слиянием и образованием крупных островков, которые удерживаются на поверхности силами сцепления с поверхностью и силами, обусловленными зарядами электростатического отображения. На островок в электрическом поле действует электростатическая сила, которая компенсируется упругими силами. Во время слияния островков они ведут себя как жидкие капли. Модуль сдвига равен нулю и напряжение, действующее на элемент замкнутой поверхности внутри таких островков, является обычным давлением ( $\Delta p$ ). Условие равновесия принимает вид:  $f - \Delta p = 0$ , где f -сила, действующая на единицу поверхности раздела двух сред в направлении от среды (1- поверхности) к среде (2-островку) в электрическом поле (E). Она определяется из выражения [515]:

$$f = \{\alpha E(E_n)\}_2 + \{\alpha E(E_n)\}_1 - \{\beta E_n^2\}_2 - \{\beta E_n^2\}_1$$
(5.1)

Индексы показывают, что значения берутся для той или другой из сторон поверхности:  $n_{1,2}$ -единичные вектора внешних нормалей для той или другой из сторон поверхности,  $n_1 = -n_2$ ,  $\alpha = \varepsilon + \frac{a_2 - a_1}{2}$ ,  $\beta = \frac{\varepsilon + a_2}{2}$ . Коэффициент  $a_1$ физически означает приращение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ , соответствующее удлинению вещества среды (2) параллельно линиям напряженности поля, в то время как *a*<sub>2</sub> определяет приращение для деформации по нормали к этим линиям.

Если среда (2) обладает проводимостью, а среда (1) – свободным пространством, то уравнение упрощается:

$$f = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_n^2 \,\overline{n} = \frac{1}{2} \,\omega E_n \overline{n} = \frac{1}{2\varepsilon_0} \,\omega^2 \overline{n}, \tag{5.2}$$

где  $\omega$  - заряд единицы поверхности, включающий индуцированный заряд  $q_{инд}$  и заряд  $q_1$ , предварительно сообщенный островку определяется:

$$\boldsymbol{\omega} = q_{\text{инд}} + q_1 = -\mathcal{E}_0 \frac{\partial \varphi}{\partial n} |_{s} + q_1, \qquad (5.3)$$

где  $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$  - градиент потенциала вдоль нормали,  $\varepsilon_0$ -диэлектрическая постоянная, *S*-поверхность островка.

Анизотропное распределение зарядов на островке обуславливает и его анизотропную деформацию. В общем виде решение данной задачи для реальной системы (растущие островки на заряженной поверхности кристаллаподложки) не представляется возможным в настоящее время ввиду неопределенности распределения электрического потенциала и коэффициентов α и β, которые необходимо определить как для поверхности кристаллаподложки, так и для наращиваемого островка.

В простейшем случае имеем для распределения заряда  $\omega$  на поверхности сферического проводящего островка ( $r_1$ ) в поле точечного заряда (q), индуцированного зарядом поверхностей:

$$\omega = -\varepsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \mid_{r=r_1} = -\frac{q}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \frac{r_1^{n-1}}{b^{n+1}} P_n(\cos\theta) + \frac{\varepsilon_0 \varphi_s}{r_1}, \quad (5.4)$$

где *b* – расстояние от заряда до центра островка *b* > *r*,  $\varphi_s$  – потенциал островка,  $\varphi_s = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1}{r_1} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q}{\zeta} = \text{const}, \ \xi$  – безразмерная величина,  $\theta$  – полярный угол, отсчитываемый от оси, проходящей через центр сферы и заряд (*q*). Максимальная плотность заряда при  $\theta = 0, \pi$ , что, согласно (5.2), соответствует максимальной силе давления на островок в этих направлениях, т.е., он будет сплющиваться.

Таким образом, качественно представляется модель образования сплошной пленки на поверхности, обладающей отрицательным связанным или свободным зарядом. В случае поверхности, на которой имеется положительный заряд, можно представить, что наноостровки притягиваются к положительным зарядам и закрепляются на поверхности как за счет химической связи, так и за счет электростатических сил.

#### Влияние заряда поверхности слюды на осаждение лизоцима

Для проведения эксперимента нами был использован модельный белок лизоцим в виде порошка фирмы Fluka, в качестве осадителя применялась поваренная соль (NaCl X.Ч.). Кристаллизация проводилась по типу сидячей капли при 20°С.

Для кристаллизации белок растворяли в 0,1М Na-ацетатном буфере pH 4,61 до концентрации С(лизоцим) = 30 мг/мл. В качестве противорастворов использовали растворы NaCl концентрации.



Рис 5.4. Оптические изображения микрокристалликов лизоцима (а,б) и ACM изображение молекул лизоцима (в) осажденных на свежем сколе слюды. На вставке (в): увеличенное изображение молекул белка.

Варьируя концентрации растворов белка и осадителя, были определены оптимальные условия получения микрокристаллы лизоцима (рис.5.4. а,б) размерами до 300-400 мкм. Отдельный интерес представляли особенности декорирования молекулами лизоцима поверхности слюды (рис.5.4.в). Известно, что в кристаллах слюды при расколе по плоскости спайности (001) межслоевые ионы калия (рис.5.5) статистически распределяются по ювенильной поверхности, определяя наличие зарядов на поверхности раскола.



Рис.5.5. Структура слюды.

Согласно, результатам [516] при низких рН в растворе изменяется концентрация ионов Н<sup>+</sup>. При закислении среды (при снижении рН) ниже изоэлектрической точки ионы Н<sup>+</sup> присоединяются к отрицательно заряженным группам аминокислот и нейтрализуют их. Заряд молекул белка при этом становится положительным. Электростатическое взаимодействие положительно заряженной моелкулы белка с отрицательно заряженными областями свежего скола слюды приводит к ее иммобилизации. Поскольку положительно и отрицательно заряженные области на поверхности слюды распределяются статистически, то картина квазидоменов (рис.5.4 в) будет наблюдатся как при низких рН, так и при высоких рН, когда молекулы белка заряжены отрицательно. Следует обратить внимание на ориентированное упорядочение белка в плоскости (001) мусковита (вставка рис.5.4). По всей видимости, ориентирующее воздействие на заряженные молекулы белка оказывают диполи с компонентами ориентированными в плоскости (001) слюды,

образующиеся в результате перестройки поверхности в момент раскалывания [517].

### 5.2. Модифицирование электрофизических свойств поверхности сапфира путем внедрения ионов титана. Эпитаксия пленок TiO<sub>2</sub> на сапфире

Технологический процесс не всегда позволяет предварительно обрабатывать поверхность подложки пучком электронов для формирования электрически-активных элементов поверхности. В работе формировался приповерхностный электрически-активный слой 3a счет допирования кристаллов сапфира ионами Ti<sup>4+</sup>. В качестве подложек применялся (0001) сапфир после химико-механической полировки (шероховатость 2А) без ТСН. Параллельно с исследованием активации электрически-заряженных центров поверхности проводились исследования эпитаксиального роста пленок рутила на подложках сапфира.

Материал	Структура	Параметры решетки	Срез
Сапфир	Корунд/ Ромбоэдрическая	a = 4,75 Å c = 12,97 Å	С
<b>ті0<sub>2</sub></b> (рутил)	Тетрагональная	$a = 4,59\text{\AA}$ c = 2,96\text{\AA}	

Таблица 5.1. Структурные данные кристаллов сапфира и рутила

На поверхность сапфира наносили методом магнетронного напыления слои титана толщиной 5 нм и 20 нм. Отжиг образцов сапфира с титановым слоем 5 нм (тип I) и 20 нм (тип II) проводился в интервале температур 1000 - 1400°С.



Рис. 5.6. Спектры КР слоя титана толщиной 20 нм (тип II) на сапфире после отжига в атмосферных условиях при температуре 1000°С (а), 1400°С (б).

Результаты исследований методами атомно-силовой микроскопии, дифракции быстрых электронов и комбинационного рассеяния света представлены на рис. 5.6, 5.7, 5.8.



Рис. 5.7. АСМ-изображения слоя титана толщиной 20 нм (тип II) на сапфире после отжига в атмосферных условиях при температуре 1100°С (а), 1300°С (б), 1400°С (в). На врезках: соответствующие им картины дифракции быстрых электронов.



Рис. 5.8. АСМ-изображения слоя титана толщиной 5 нм (тип I) на сапфире после отжига в атмосферных условиях при температуре 1400 °С (а) и спектр КР (б). На врезке: картина дифракции быстрых электронов этой пленки.

Очевидно, что процесс окисления титана проходит в несколько этапов. При комнатной температуре в атмосферных условиях поверхность титана покрывается защитным пассивирующим слоем оксида TiO<sub>2</sub>. Формирование Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> маловероятно, поскольку он образуется только в восстановительной среде [182]. При увеличении температуры начинается окисление более глубоких слоев титана в направлении к подложке. Можно ожидать встречной диффузионной активности титана в обратном направлении к поверхности слоя, а также внедрению в приповерхностные слои сапфира.

Поскольку температура плавления титана и оксида титана равны 1 668°С и 1843°C, соответственно, вероятнее всего плавление при температурах порядка 1000-1100°C титанового слоя не происходит даже с учетом наноразмерных эффектов в слое. По мере нагревания образца нарастает толщина окисленного слоя титана, достигая поверхности подложки. На спектрах КР для слоев типа I и типа II (рис. 5.6 а) после отжига при 1000°С наблюдаются пики 138, 230, 443, 606 см<sup>-1</sup>, которые демонстрируют формирование фазы рутила, что соответствует [518] данным, согласно которым все три модификации диоксида титана анатаз, рутил и брукит при температурах выше 1000°С переходят необратимо в фазу рутила. В структурном отношении слои при 1000°С представляют собой поликристаллический осадок. При нагреве от 1100°C до 1300°C (тип II), начинают проявляться признаки ориентирования (рис.5.7б) за счет влияния подложки, после чего слой при 1400°С становится эпитаксиальным (рис. 5.7 в). Для тонкого слоя (тип I) отжиг до 1400°С ведет к радикальным изменениям морфологии поверхности (рис. 5.8) и данные КР и ДБЭ (рис. 5.8) соответствуют совершенным кристаллам сапфира. Однако, микроморфология террас не типична для сапфировой поверхности с террасно-ступенчатой структурой и существенно развита. Такие изгибные границы наблюдались [519] на поверхности кремния при движении эшелонов ступеней, огибающих примесные атомы или точки выхода дислокаций на поверхность. Поскольку десорбция с поверхности оксида титана при использованных температурах отжига (не более 1400°С) не свойственна [520], скорее всего титан диффундирует в сапфировую матрицу, образуя твердый раствор. Таким образом, поверхностный слой сапфировой подложки после завершения перекристаллизации может представлять собой дефектную

кристаллическую решетку сапфира с внедрением примесных атомов  $Ti^{4+}$ . Миграционная активность примесных атомов  $Ti^{4+}$  влияет на эволюцию террасно-ступенчатой наноструктуры поверхности сапфира и формирует такие изгибные границы ступеней. В случае отжига слоя титана 20 нм (тип II) по данным ACM (рис. 5.7 в) также наблюдается внедрение примесных атомов  $Ti^{4+}$  в кристаллическую решетку сапфира с образованием на поверхности изгибных границ ступеней.

Для эпитаксии теллурида кадмия использовались образцы сапфира после нанесения титана и отжига - тип I (5 нм, отжиг 1400°С) и тип II (20 нм, отжиг 1400°С). Образцы устанавливались на держатель манипулятора, допускающего нагрев подложки до 500°С. Температура подложки в процессе нанесения пленки CdTe варьировалась в пределах 300-400°С и контролировалась термопарами. Теллурид кадмия испарялся из тигля, изготовленного из нитрида бора, при температуре 400°С. Расчетная скорость осаждения составляла ~ 1 мкм/час. Предельный вакуум в установке достигался ~ 10<sup>-8</sup> мм.рт.ст. и в процессе напыления CdTe составляла ~ 10<sup>-6</sup> мм.рт.мт.

На поверхности сапфира с слоем  $TiO_2$  (тип II), независимо от температуры подложки, наблюдалась поликристаллическая пленка. Судя по всему, несоответствие параметров решеток  $TiO_2$  и CdTe (от 8 до 30%, в зависимости от ориентации) и сложная морфология поверхности (рис.5.7 в) является критичным для эпитаксиального наращивания. При использовании подложек типа I (рис. 5.8) наблюдался эпитаксиальный рост CdTe при температуре 350°C плоскостью (111) параллельно (0001) сапфира.



Рис. 5.9. Рентгеновская дифракция (а) и ВРЭМ изображение границы раздела пленки теллурида кадмия на (0001) сапфире типа I (б). На врезке: электронограмма от пленки теллурида кадмия.

На нижней части линии сапфира (006) (рис. 5.9а), при рассмотрении в увеличенном масштабе наблюдается легкая асимметрия в сторону малых углов, а также присутствует область дополнительной интенсивности. Возможно, это связано с формированием переходного слоя между пленкой и подложкой, наблюдаемого на рис. 5.96, толщиной порядка 1-2 нм. Формирование переходного слоя может быть связано, как с несоответствием параметров

решеток CdTe и сапфира (около 4,2 %), так и с наличием примеси Ti<sup>4+</sup>, внедренной в матрицу сапфира.



Рис. 5.10. Рентгеновский энергодисперсионый спектр границы раздела CdTe/canфир (тип I).

Низкая концентрация примеси не позволяет обнаружить ее методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (рис. 5.10), однако, сформированные ею зарядовые состояния на поверхности диэлектрического кристалла сапфира могут способствовать локализации диффундирующих вдоль поверхности атомов кадмия в адсорбированном слое, способствующему зародышеобразованию CdTe при температуре эпитаксии 350°C. Дополнительно отметим, что процесс эпитаксии проводится в условиях вакуума ~ 10<sup>-6</sup> Па, и возможно присутствие остаточных газов — в первую очередь паров воды и кислорода. Взаимодействие атомов или ионов кадмия с остаточными газами вблизи электрически активных элементов поверхности сапфира может приводить к образованию локальных полупроводниковых или диэлектрических соединений в граничных слоях, которые также могут влиять на эпитаксию.

## 5.3. Влияние шероховатости и капиллярной структуры поверхности сапфира на ее олеофобные свойства

В разделе 1.2.5. обсуждалась перспективность использования олеофобных свойств поверхности пластин сапфира в оптических устройствах в присутствии органических загрязнителей и возможности их повышения. В

качестве объектов использовали сапфировые пластины после химикомеханической полировки с шероховатостью 0,2 нм (рис.5.11а) и с ТСН (высота ступеней 0,2 нм, расстояние между ступенями порядка 120-250 нм рис.5.11б). На поверхность пластин наносилась и растиралась капля олеиновой кислоты C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH. Локальные адгезионные свойства поверхности материалов изучались с использованием зонда атомно-силового микроскопа в качестве наномеханического сенсора [436]. Снималась спектроскопическая кривая подвода-отвода зонда.



Рис. 5.11. АСМ-изображения поверхности пластин сапфира: после XMП обработки (а) и с TCH (б).

Для удаления пленки олеиновой кислоты использовались вакуумные салфетки. После нанесения на прошедшую ХМП подложку сапфира олеиновой кислоты и механического растирания наблюдалась островковая структура пленки (рис. 5.12а).



Рис. 5.12. Оптическое и ACM (на вставке) изображения островков олеиновой кислоты на сапфире после XMП (а). Топографическое сечение отдельного островка олеиновой кислоты (б).

Островки не имели определенной формы и были размыты по поверхности, иллюстрируя хорошую смачиваемость сапфира олеиновой кислотой. Для расчета краевого угла смачивания островковая пленка сканировалась методом зондовой микроскопии в полуконтактном режиме. Полуконтактный режим использовался для минимизации процесса вдавливания зондом отдельных островков и сохранения их формы. Топографическое сечение отдельного островка представлено на рис. 5.126. По сечениям пяти островков был определен средний краевой угол смачивания равный 6,7°.

В случае применения подложек, на поверхности которых наблюдалась упорядоченная атомно-гладкая наноструктура, формировалась островковая пленка олеиновой кислоты (рис. 5.13а). Топографическое сечение отдельного островка представлено на рис. 5.13б. По топографическим сечениям пяти островков был определен средний краевой угол смачивания равный 10,2°.



Рис. 5.13. Оптическое и ACM (на вставке) изображения островков олеиновой кислоты на сапфире после XMП и отжига (а). Топографическое сечение отдельного островка олеиновой кислоты (б).

Несмотря на незначительное увеличение величины краевого угла смачивания можно отметить резкое изменение микроморфологии островков при использовании подложки сапфира с атомно-гладкими террасами и ступенями. Островки приобретают сферичную форму, что характерно для случая повышения олеофобности или гидрофобности [521] поверхности. Уменьшение смачиваемости играет существенную роль на этапе удаления пленки олеиновой кислоты. Как можно наблюдать на рис. 5.14 а, удалить пленку олеиновую кислоту растиранием вакуумной салфетки в случае применения подложек сапфира после ХМП не удается. Пленка размазывается по поверхности, резко ухудшая возможность сканирования зондом АСМ. В случае применения подложек с ТСН (рис. 5.14б), пленка олеиновой кислоты практически полностью удаляется простым растиранием салфетки и при этом наблюдается первичная нанорельефная структура поверхности подложки. Исследования показывают, что для полного удаления загрязнений необходимо проводить растирание салфеткой вдоль ступеней.



Рис. 5.14. Оптические и ACM (на вставках) изображения поверхности подложки сапфира после удаления пленки олеиновой кислоты: использовалась подложка после XMП (а) и отжига (б).

Для анализа полученных результатов рассчитывалась среднеквадратичная высота шероховатости пластин до отжига и с ТСН на поверхности по формулам (2.19). Были получены значения 0,2 нм и 0,06 нм, соответственно, которые говорят о значительном снижении шероховатости и перестройке капиллярной структуры поверхности с образованием атомно-гладкого рельефа. Результаты детальных исследований кристаллического строения поверхности пластин после отжига методами ВРЭМ также подтвердили наличие атомно-гладких террас и ступеней и полное отсутствие нарушенного слоя (рис. 5.15).



Рис. 5.15. Светлопольное ВРЭМ-изображение одиночной ступени на поверхности сапфировой подложки после отжига.

Существенное влияние микрогеометрии рельефа поверхности пластин сапфира на её смачиваемость олеиновой кислотой может быть связано с изменением капиллярной структуры поверхности подложки сапфира [522]. При этом возможны два принципиально различных механизма смачивания: без воздуха И конденсированных водяных паров, заключённых В микронеровностях, и с учетом этих факторов. Первый случай гомогенного смачивания может рассматриваться в соответствии с моделью Венцеля-Дерягина [523], где основным фактором является шероховатость поверхности. Поскольку олеиновая кислота смачивает поверхность сапфира и краевой угол  $\theta_0$  удовлетворяет условию  $90^\circ > \theta_0 > 0^\circ$ , увеличение шероховатости вызывает уменьшение краевого угла  $\theta_{\rm m}$ , в соответствии с  $\cos\theta_{\rm m} = K \cos\theta_0$ . В данном случае коэффициент К является степенью шероховатости и определяется отношением фактической поверхности к проекции ее на горизонтальную площадь, и при этом К всегда больше единицы.

Однако может рассматриваться и вариант гетерогенного смачивания, когда в области границы интерфейса ступень - островок олеиновой кислоты может находиться воздух и конденсированные водяные пары. В частности, в [524] именно наличием воды в прослойке объясняется суперолеофобность пластин сапфира после сверхгладкой полировки.

Исследование присутствия конденсированных водяных паров на поверхности подложек сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой проводилось c использованием методики адгезионной спектроскопии (рис.5.16а), которая показывает отсутствие капиллярных сил. Для примера приведена спектроскопическая кривая подвода-отвода зонда, отснятая в тех же условиях для гидрофильного скола пятиокиси ванадия (рис. 5.166), с резкими скачками на адгезионных кривых.



Рис. 5.16. Адгезионные кривые подвода-отвода снятые в одинаковых условиях: поверхность сапфира с ТСН (а) и поверхность пятиокиси ванадия (б).

Если водяные пары и сорбируются поверхностью сапфировых подложек, то на ней образуется не сплошная водяная пленка, а отдельные кластеры или мономеры [525].

Однако даже при отсутствии сконденсированных водяных паров на поверхности может реализовываться режим гетерогенного смачивания (рис.5.17) за счет формирования двух границ сапфир-воздух и воздухолеиновая кислота. Поскольку высота ступеней 2А, привести в полный контакт поверхность сапфира с островком олеиновой кислоты при первичном удается. Гетерогенным режимом не смачивания, ПО всей растирании видимости, объясняется полное удаление олеиновой кислоты при очистке поверхности сапфира.



Рис. 5.17. Модель гетерогенного смачивания на границе раздела олеиновая кислота-сапфир с TCH.

#### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

В результате детальных исследований влияния электрических зарядов и электростатических полей на рост различных веществ на поверхностях диэлектрических кристаллов 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 наностровков. Предположительно, отрицательно-заряженный наноостровок электростатически взаимодействует с локализованным на поверхности отрицательным зарядом, т.е. отталкивается от нее и, вследствие этого, обладает высокой степенью подвижности. В случае локализованного положительного заряда поверхности, наноостровки притягиваются к такой поверхности и закрепляются как за счет химической связи, так и за счет электростатических сил.

Проведенные в работе исследования процесса отжига в атмосферных условиях (окислительная среда) слоев титана толщинами 5 нм и 20 нм на сапфире показали, что при температуре 1400 °C для пленки титана толщиной 20 нм в процессе твердофазных превращений наблюдается эпитаксиальный рост диоксида титана на сапфире, который по картинам дифракции быстрых электронов на отражение идентифицируется как фаза рутила. На таких подложках TiO<sub>2</sub>/сапфир росли поликристаллические пленки CdTe, что,

вероятно, связано с несоответствием параметров решеток диоксида титана и теллурида кадмия. В случае нанесения пленки титана толщиной 5 нм и отжига до температуры 1400 °С наблюдается полное встраивание титана в приповерхностный слой сапфира. Поверхностный слой сапфировой подложки после завершения перекристаллизации, по всей видимости, будет представлять собой дефектную кристаллическую решетку сапфира с внедрением примесных атомов Ti<sup>4+</sup>. На такой поверхности наблюдается эпитаксиальный рост пленок (111) CdTe параллельно (0001) сапфира при температуре 350°С. Миграционная активность примесных атомов Ti<sup>4+</sup> также влияет на эволюцию террасноступенчатой наноструктуры поверхности сапфира и формирует изгибные границы ступеней. Такая методика формирования развитого электрического рельефа может найти применение в современных эпитаксиальных технологиях.

С использованием АСМ выполнено исследование взаимодействия поверхности сверхгладких сапфировых пластин с каплями олеиновой кислоты, имитирующими выделения с пальцев человека. Сравнивая пластины, подвергнутые только химико-механической полировке и пластины с ТСН, установили, что последние отличает существенно более высокая олеофобность. Результаты проанализированы в рамках модели гомогенного смачивания Венцеля-Дерягина с учетом различия капиллярной структуры и шероховатости поверхности сапфировых пластин после химико-механической полировки и дополнительного высокотемпературного отжига; также учтена возможность гетерогенного смачивания в системе сапфир-воздух-олеиновая кислота. ГЛАВА 6. Твердофазный синтез пленок  $Al_2O_3$ , BiFeO<sub>3</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложках сапфира с TCH

# 6.1. Эпитаксия пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложках сапфира с TCH. Формирование микрорельефа методом окислительного отжига микроструктур алюминия

Подложки сапфира с атомно-гладкой поверхностью проходили подготовку и отжиг в соответствии с условиями, приведенными в табл. 6.1. Первичную металлическую пленку на поверхности сапфировых подложек (типы II,III,IV,V) получали путем вакуумного напыления металлического алюминия, в том числе и через трафареты (тип I) – сетка, трековые мембраны с диаметром отверстий в диапазоне  $0.2\div1$  мкм. Отжиг образцов Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (типы II,III,IV) проводили на воздухе или в азоте (тип V), после предварительной откачки воздуха в камере до давления  $10^{-5}$  мм рт.ст.

Номер	Морфология пленки Аl на	Скорость	Условия отжига
образца	сапфире	нагрева	
		град /час	
Ι	Диаметр отверстий 0,2÷1 мкм		Воздух Время -1 час
	Трафареты с диаметром отверстий в диапазоне 0.2–40 мкм	50	Температура - 1400°С
	Высота структур 10÷50 нм		
II	Сплошная пленка		Воздух Время -1 час
	Толщина 100 нм	50	Температура - 1400°С
III	Сплошная пленка		Воздух Время -1 час
	Толщина 200 нм	50	Температура - 1400°С
	Сплошная пленка		Воздух Время -1 час
IV	Толщина 100 нм	300	Температура - 1400°С
	Сплошная пленка		Азот Время -1 час
V	Толщина 100 нм	50	Температура - 1400°С

Таблица 6.1. Условия подготовки подложек.

*Тип I.* При формировании микрорельефа путем наращивания наилучшие результаты получены при использовании в качестве трафарета трековой мембраны с размером отверстий около 1 мкм, а также трафареты с диаметром отверстий в диапазоне 0.2-40 мкм (рис. 6.1) и сравнительно медленном час<sup>-1</sup>. 50°C нагревании образца co средней скоростью Косвенным кристаллического совершенства отдельных подтверждением элементов микрорельефа является наличие террасно-ступенчатой наноструктуры на его боковой поверхности и уплощение вершины (рис. 6.1 в, г).



Рис. 6.1. АСМ-изображения: двумерное (а) и трехмерное (б) одиночной структуры на поверхности сапфировой пластины, полученной методом вакуумного напыления металла через трафареты (трековая мембрана (а,б) и сетка (в, г-РЭМ изображение)) с последующим отжигом при 1400°С на воздухе. На врезке АСМ-изображение боковой поверхности элемента шаблона и топографическое сечение рельефа.

*Тип II.* Картины ДБЭ и данные микроскопии высокого разрешения (рис.6.2а) свидетельствуют о том, что пленка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> типов I и II имеет

мозаичную структуру, но ее структурное совершенство значительно уступает подложке сапфира. Электронограмма от подложки характеризуется наличием кикучи-линий, в то время как на электронограмме сплошной пленки кикучи-линии отсутствуют, точечные рефлексы имеют круглую форму (рис. 6.2а, врезка). Методом ДБЭ также удалось отследить динамику перекристаллизации пленки в интервале температур 900 - 1200°C (рис. 6.2б).



Рис.6.2. Светлополное ВРЭМ-изображение структуры сапфировой пленки (тип II) в просвечивающем электронном микроскопе (а) и соответствующая ей картина ДБЭ (врезка); картины ДБЭ для пленки (тип II) при различных температурах отжига (б).

В работе были проведены дополнительно исследования кривых нагружения и разгружения для пленки типа II. Поскольку материалы пленки и подложки идентичны по структуре, химическому составу и отличаются только монокристаллическим качеством, то на кривой не должно быть особенностей в виде значительного изменения угла кривой.



Рис. 6.3. Кривые нагружения и разгружения, снятые в разных точках поверхности пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сапфире типа II. Справа: РЭМ изображение среза границы раздела пленка-подложка.

Однако В результате измерений на кривой нагружения наблюдались особенности типа «pop-in» эффектов (рис.6.3.). Как известно[526,527], «pop-in» эффекты могут иметь различную природу. Они могут быть связаны как с интенсивным зарождением и движением дислокаций в деформируемом материале, так и могут быть обусловлены зарождением и распространением трещин. При этом, можно наблюдать, что особенности наблюдаются на глубинах 150-200 нм, в зависимости от области снятия кривой. Данный факт, в соответствии с значительной неоднородностью по толщине пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сапфире (по данным РЭМ рис. 6.3.) свидетельствует, скорее всего, об отображении на кривой нагружения в виде особенностей границы раздела пленка-подложка. Показательна и различная ширина полки «pop-in» ступеньки на кривых (рис.6.3) от 8 до 18 нм. По-видимому, она отражает локальную толщину дефектного переходного слоя на границе раздела пленка-подложка. Надо отметить, что на некоторых кривых наблюдалось несколько особенностей (рис.6.4). Наблюдаемая при погружении на глубину свыше 220 нм «pop-in» ступенька возможно связана с достижением максимально напряжения сдвига под индентором, которое вызывает начало пластической деформации путем

зарождения внутризеренных дислокаций после первоначального упругого участка кривой.



Рис. 6.4. Кривая нагружения и разгружения поверхности пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> типа II на сапфире.

Следует также отметить, что угол кривой разгружения с осью абсцисс близок к 50-60°, что говорит о значительных проявлениях упругой деформации в объеме сапфира.

*Тип III.* На светлопольном изображении сапфировой пленки (рис. 6.5), полученном с высоким разрешением (ВРЭМ) наблюдается мозаичное строение с размером блоков мозаики 5-10 нм. На большей части светлопольных ВРЭМ изображений пленки проявляются характерные картины муара поворотного типа с периодичностью более 6 нм: такие межплоскостные расстояния отсутствуют в кристаллах сапфира.



Рис.6.5. Светлопольное ВРЭМ-изображение структуры полученной сапфировой пленки (тип III) у ее поверхности.

*Tun IV*. При отжиге на воздухе при сравнительно быстром нагреве образцов (~300°С/час) в сплошной пленке (рис. 6.6) образуются крупные каверны, поры, а на ее поверхности наблюдаются бугорки.



Рис. 6.6. ПЭМ (а,б) и ВРЭМ(б) - изображения сапфира с алюминиевой пленкой после отжига на воздухе (тип IV). На вставках соответствующие им электронограммы от поверхности пленки на отражение и двумерный спектр Фурье.

Tun V. (чистота 99,9 %) преобразование При азоте отжиге В металлической пленки оксидную усложняются: В над поверхностью сапфировой подложки выделяются уже два различных слоя (рис. 6.7а). Судя по ВРЭМ-изображениям, Фурье-анализу и основываясь на данных ЭДС, слой 2 имеет структуру сапфира и сильно разориентирован относительно (0001) подложки (рис. 6.7б). Слой 3 характеризуется дефицитом кислорода по сравнению со стехиометрией. Следует отметить, что в составе получаемых таким образом пленок отсутствовали заметные количества азота, а в спектрах
Фурье не обнаружены рефлексы соединения AlN. По всей видимости, чистота 99,9% не достаточна для предотвращения процесса окисления, который активизируется при более низких температурах, чем нитридизация.



Рис. 6.7. ПЭМ-изображение (а) многослойной структуры поперечного среза сапфировой (0001) подложки с алюминиевой пленкой после отжига в азоте (Тип V): слой 1 – сапфир, слои 2 и 3 – оксиды алюминия, слой 4 – технологическая платина; ВРЭМ-изображения слоев 2 (б) и 3 (в). На вставке – фурье-изображение от соответствующей микрофотографии.

Очевидно, что в данном случае процесс преобразования металла в монокристаллическую пленку проходит В несколько этапов. Сначала происходит окисление алюминия кислородом воздуха: реакция окисления может идти на обеих сторонах имеющейся на поверхности металла оксидной пленки за счет наличия встречных потоков диффузии кислорода и алюминия, энергия активации которых примерно равна [528]. Пленка нарастает с обеих сторон, пока не окислится весь алюминий и одна из ее поверхностей не коснется поверхности подложки. При этом в структурном отношении пленка сапфиром; переход вначале не является ИЗ промежуточных низкотемпературных фаз в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит при нагреве до 1200°С [529], после начинается ориентированной монокристаллической чего рост сапфировой пленки на подложке за счет твердофазных превращений под действие таких факторов, как полиморфный фазовый переход, остаточные деформации, ориентационные эффекты и влияние размера зерна. Наблюдаемая мозаичность пленок типа III может быть обусловлена тем, что время отжига

(1 час) и температура (1400°С) недостаточны для полного протекания диффузионных процессов в твердой фазе при кристаллизации сапфира. Рекристаллизация таких пленок после окисления происходит преимущественно за счет объемной диффузии атомов. В соответствии с соотношениями Эйнштейна Аррениуса получения более совершенных И для монокристаллических сапфировых пленок с толщиной более 100 HM необходимы длительные отжиги при более высоких температурах, как, например 20 ч. при 1880°С в экспериментах по выращиванию монокристаллов сапфира из поликристаллических заготовок [530]. Отжиг на воздухе при сравнительно быстром нагреве образцов (~300°C/час) приводит к образованию в пленке крупных каверн (тип IV). Это может быть обусловлено отставанием процесса окисления алюминия от процессов плавления и испарения металла в пространстве между сапфировой подложкой и прочной оксидной пленкой на поверхности металла, а также значительным уменьшением плотности металла (до 11%) в жидкой фазе. Давление на пока еще тонкую оксидную пленку приводит к образованию холмиков на ее поверхности, и даже ее прорыву (рис.6.6,6.8). Однако, если исходная алюминиевая пленка не сплошная, а имеет регулярный микрорельеф (тип I), то при ее окислении и кристаллизации сапфира при таком же режиме отжига каверны не образуются. Можно предположить, что наряду с потоками диффузии алюминия и кислорода, перпендикулярными поверхности подложки, имеет место и поверхностная диффузия вещества, параллельная поверхности подложки. Энергия активации поверхностной диффузии существенно ниже энергии активации объемной диффузии атомов монокристаллах сапфира, поэтому В возникает дополнительный эффективный канал окисления алюминия и формирования сплошной оксидной пленки без каверн и холмиков на поверхности.

218



Рис. 6.8. ПЭМ изображение сапфира с алюминиевой пленкой после отжига на воздухе: холмики и разрывы.

В пользу такого предположения говорят и результаты работы [531], в которой наблюдали образование холмиков и каверн при окислении сплошных пленок на сапфировых подложках алюминиевых при длительных низкотемпературных отжигах. Очевидно, что чем меньше поперечный размер элементов микрорельефа, тем более совершенный монокристаллический материал может быть получен. Однако в данной работе нам не удалось получить регулярный микрорельеф на сапфировой подложке ИЗ элементов диаметром 1 мкм, поскольку использованные трековые мембраны не обладали упорядоченной структурой из однородных параллельных отверстий, в отличие от использованных металлических сеток-трафаретов. При отжиге в азоте (тип V) преобразование металлической пленки в оксидную усложняются. При недостатке кислорода в окружающей образец атмосфере, окисление пленки алюминия происходит за счет диффузии кислорода из объема сапфировой подложки, как это наблюдали в работе [532]. Качество ПЭМ -изображения от слоя 3 (рис.6.7в) позволило лишь обнаружить атомные плоскости с межплоскостным расстоянием  $d\approx 2.71$  Å, и можно предположить что слой представляет собой одну из метастабильных фаз оксида алюминия  $Al_2O_3$ . которая разориентирована относительно подложки [532].

## 6.2. Твердофазная эпитаксия пленок феррита висмута BiFeO<sub>3</sub>(BFO) на сапфире. Магнитоэлектрический эффект

Исследовался рост BFO ромбоэдрической фазы на подложках сапфира с TCH. Из соображений структурно-геометрического подобия применялись подложки плоскости ромбоэдра сапфира R (1012) с TCH с близким расположением атомов (табл.6.2).

Материал	Структура	Параметры решетки	Срез
Сапфир	Корунд/ Ромбоэдрическая R3с	a = 4,75 Å c = 12,97 Å	R
BiFeO <sub>3</sub>	Перовскит Псевдокубическая R 3 с	$a_c = 3,96\text{\AA}$ $\alpha = 89.46^{\circ}$	

Таблица 6.2. Структурные данные кристаллов сапфира и феррита висмута

Для формирования пленок на сверхгладкие сапфировые подложки *R*ориентации с ТСН наносили чередующиеся слои (20 слоев) Bi-Fe, после чего образцы отжигались в атмосферных условиях в трубчатой печи. Толщины слоев подбирались с учетом молярных масс и плотностей металлов для достижения необходимого соотношения атомных компонент в пленке. Фазовый анализ полученных пленок проводили методами рентгеновской дифракции, дифракции быстрых электронов (ДБЭ), И, дополнительно, методом комбинационного рассеяния (КР). Полученные структуры исследовались методами микроскопии пьезоотклика (ПО) и магнито-силовой микроскопии Энергодисперсионная (MCM). спектроскопия (ЭДС) проводились С использованием растрового электронного микроскопа JCM-6000 Neoscope.

На сложность приготовления однофазного ВFO обращено внимание в [533]. Это связано с особенностями диаграммы состояния системы (рис.6.9)

Ві<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (наличием трех соединений), летучести Ві<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше точки своего плавления [534] и термодинамической нестабильностью BFO на воздухе в отсутствие равновесного раствора-расплава Ві<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [535].



Рис.6.9. Фазовая диаграмма системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[535]. α,β,λ – соответственно ромбоэдрическая, орторомбическая, кубическая фазы.

Наилучшие результаты формирования зернистых пленок (рис.6.10) ВFO ромбоэдрической фазы были получены в результате отжига исходных многослойных структур Bi-Fe на сапфире при 650 ° C в течение 10 мин (рис.6.11).



Рис.6.10. ВРЭМ изображения поперечного среза нанокристалла ВFO на R-срезе сапфира с TCH: граница раздела нанокристаллик-сапфир (а) и нанокристаллик (б)



Рис. 6.11. Картины рентгеновской и электронной дифракции пленки BFO на подложке *R*-сапфира полученной при 650°C(а).

По данным ЭДС в пленках ВFO наблюдался избыток атомов железа сверх стехиометрии порядка 5-7 %, что может быть связано с погрешностью контроля толщины при нанесении. На спектре КР (рис.6.12а) присутствуют наиболее интенсивные пики 139, 172 и 220 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебательным модам ВFO. Обертона BFO на частотах 967 см<sup>-1</sup>, 1087 см<sup>-1</sup>, 1255 см<sup>-1</sup> проявляются на длине волны лазера 532 нм [536].



Рис. 6.12. Спектры комбинационного рассеяния (длина волны диодного лазера 532 нм) ВFO толщиной 30 нм на R-срезе сапфира (а) и нанокристаллического порошка R-BFO (б).

Отсутствие тетрагональной фазы BFO подтверждают результаты работ [537, 538]. В спектрах КР тетрагональной фазы BFO наблюдается смещение основных пиков по сравнению с ромбоэдрической фазой в область 147см<sup>-1</sup> и

226см<sup>-1</sup>, а также отсутствует пик 172 см<sup>-1</sup>. Множественность ориентаций кристаллитов в пленке BFO на сапфире подтверждает наблюдаемая с применением микроскопии ПО (обратный пьезоэффект) (рис.6.13) доменная пленок. Детальные исследования структура показывают, что сегнетоэлектрические домены в кристаллитах BFO образуют равномерноструктуру [539,540] с поперечным размером распределенную полосовую порядка 52 нм (рис.6.14а). Угол взаимной ориентации векторов поляризации для полосовой доменной структуры в ВFO составляет 71° [539] (рис.6.14). Вероятнее всего, в кристаллите (вставка рис.6.13б) реализуется граница двух полосовых доменных структур (1-2 и 3-4) по схеме рис. 6.14 б,в.



Рис.6.13. Исследование пьезоэлектрических свойств зернистой пленки R-BFO в режиме пьезоотклика. На вставке: рамкой отмечен кристаллит с несколькими направлениями полосовой доменной структуры.



Рис.6.14. Полосовая доменная структура отдельного кристаллита BFO (а). Схема распределения доменной структуры пленки BiFeO3(б)[539].ПО-изображения амплитуды пьезоотклика СДС пленки BiFeO3 (в)[539].

Картина полосовой доменной структуры получена с низким разрешением (рис.614а), что связано с несоответствием характеристик примененного зонда. Согласно результатам [541] для высококачественного отображения доменной структуры необходимо применения специальным образом модифицированного зонда. Определенная из результатов исследований в режиме ПО эффективная толщина доменной стенки была менее 10 нм. Теоретические рассмотрения [542], как с использованием феноменологического, так и микроскопического подхода говорят о ширине сегнетоэлектрической доменной стенки, не взаимодействующей с дефектами в кристалле в несколько постоянных решеток. В данном случае уширение связано с недостаточным разрешением методики, либо с дефектами. Прямыми измерениями, с использованием метода АСМ, абсолютных деформаций кристаллитов в нормальном направлении (рис. 6.15) был оценен пьезоэлектрический модуль ( $d_{33}$ ) [543] для пленки феррита висмута: $d_{33} = A_{\text{piezo}}/QU$ ,где  $A_{\text{piezo}}$  - усредненная деформация, Q- фактор качества ПО равный 100, *U*-напряжение ±10В. Полученное значение *d*<sub>33</sub>~2 пм/В согласуется с полученными ранее данными для пленок феррита висмута.



Рис.6.15. Измерения с использованием метода АСМ абсолютных деформаций кристаллитов в нормальном направлении.

Исследования методом магнитной-силовой микроскопии полученной пленки (рис.6.16) не позволило визуализировать какую либо магнитную структуру. Слабый контраст наблюдается только на больших масштабах сканирования (рис. 6.16б).



Рис. 6.16. Изображения поверхности пленки ВFO полученные в режиме MCM: а-топография, б- магнитный контраст (размер скана 30х30 мкм), с- магнитный контраст (размер скана 2х2 мкм).

B изображение, получаемое при сильном приближении (рис.6.16в) к поверхности пленки, на втором проходе включена паразитная составляющая, связанная с резким перепадом рельефа, что и отражается в виде магнитного контраста. Приложение поля ± 2 кЭ также не позволило визуализировать магнитный контраст. Это может быть связано с слабым ферромагнетизмом (величина намагниченности составляет ~5G [237]) в феррите висмута. Расчеты, приведенные в [1] показывают, что переход в однородное магнитное состояние и подавление спиновой циклоиды с периодом 62 нм для релаксированной пленки BFO происходит при полях не ниже 200 кЭ, что приложенных в нашей работе. намного ниже Одним ИЗ подходов, позволяющих подавить спиновую циклоиду, является формирование нанопорошков, ансамблей дискретных кристаллитов BFO с размерами менее 62 нм. В [544] показано, что при отжиге свыше температуры 725 °С ВFО диссоциирует в результате улетучивания фазы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обогащения объема оксидами железа. Для получения ансамблей дискретных кристаллитов BFO,

исходную многослойную структуру Bi-Fe на сапфире отжигали в течение 30 мин при 750°С. Избыток железа в получаемых образцах в совокупности с более высокой температурой отжига (750°С) должен сместить систему Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – соответствии с диаграммой состояния [535] в сторону образования Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B смеси фаз Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-BFO. Ha рентгенограмме полученного (рис.6.17) поликристаллического образца наблюдалась основная антиферромагнитная фаза муллита Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, а также незначительное содержание кристаллитов (110) и ( $\overline{1}00$ ) ВFO. Поверхность образцов, ПО представляла собою ACM. зернистую пленку данным С отдельно выступающими кристаллитами, латеральными размерами 200-500 нм И высотой до 30-40 нм.



Рис.6.17. Картины рентгеновской дифракции пленок Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-BFO на подложке R-сапфира (а) и спектр КР с кристаллитов BFO. Отжиг при 750°С в течение 30 минут.

Подтверждением фазы BFO кристаллитов является обнаружение в спектре КР при фокусировке пятна в область кристаллита характерных линий спектра (рис.6.17 б). На образце были проведены исследования магнитоэлектрического эффекта (возникновение в кристаллах намагниченности при помещении Поле величиной ±5 В прикладывалось вдоль их в электрическое поле). поверхности образца. В качестве проводящего зонда использовался магнитный зонд с покрытием Co-Cr. При приложении полей противоположной направленности кристаллитов BFO наблюдать (рис.6.18) для можно

переориентирование магнитного момента на 180°. Важно отметить, исследования магнитных свойств проводились без нанесения обменно связанных слоев.



Рис.6.18. Магнитоэлектрическое переключение в пленках  $Bi_2Fe_4O_9$ - BiFeO<sub>3</sub>, при изменении полярности напряжения от 5V до -5V.Размер скана 17х20  $\mu$ m<sup>2</sup>

Следующая партия образцов была получена с избытком висмута, которая после отжига при 750°С в течение 30 min в соответствии с диаграммой состояния [535], смещала систему в сторону формирования системы  $Bi_{25}FeO_{39}$ -BFO. На рентгенограмме, помимо фазы силленита  $Bi_{25}FeO_{39}$ , наблюдалась текстура BFO, представленная кристалликами ориентированными, в основном плоскостями ( $\overline{1}10$ ), (110) и ( $00\overline{1}$ ) (6.19 а). По данным РЭМ латеральные размеры кристалликов от 500 nm до 3 µm и высота до 20 nm ромбической и квадратной формы (рис.6.19б).



Рис. 6.19. Картины рентгеновской дифракции и РЭМ изображение поверхности пленки Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> -BFO на подложке R-сапфира. Отжиг при 750°C в течение 30 минут. На врезке: ACM изображение отдельного кристаллика и профиль его топографического сечения.

Были проведены исследования магнитоэлектрического эффекта при приложении поля величиной ±10 В вдоль поверхности. В образцах наблюдается эффект переключения направления магнитного момента на 180°, при изменении направления поля на противоположное (рис.6.20). Наиболее сильный эффект наблюдался ДЛЯ кристаллитов ромбической формы. ориентированных плоскостью параллельно подложке сапфира.



Рис. 6.20. Магнитоэлектрическое переключение в пленках  $Bi_{25}FeO_{39}$  –BFO при изменении напряжения +10V(б) и -10V(b). Размер скана 20х20  $\mu$ m<sup>2</sup>.

Наблюдающийся в образцах эффект переключения в кристалликах ромбической формы можно объяснить с учетом направлений распространения спиновых циклоид в кристалликах ВFO и их высоты. Согласно [1] спиновая циклоида в BFO по отношению к оси спонтанной поляризации [111] может распространяться в двух взаимно-перпендикулярных направлениях [110] и [112] (рис.6.21).



Рис.6.21. Схематическое представление спиновой циклоиды в BFO.

Кристаллики в пленках Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> –BFO и Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-BFO ориентированы преимущественно вдоль[10].Соответственно, направление [111] располагается

в плоскости образца. Поскольку высота кристалликов существенно меньше периода спиновой циклоиды 62 nm, можно предположить, что в направлении [110] имеется изначально ненулевой результирующий магнитный момент. Приложение электрического поля В направлении [111] приводит К дополнительному смещению подрешеток в ВFO и усилению магнитного Теоретически можно наблюдать эффект изменения магнитного момента. момента и при приложении напряжения вдоль [110]. В этом случае также может переключаться поляризация. Ось поляризации располагается так, чтобы быть направленной вдоль одной из главных диагоналей кубической решетки и образовывать наименьший угол с полем (например [111]). Это порождает перестройку всей системы - осей анизотропии, направлений распространения циклоид и, как следствие, намагниченности. При переключении поля на противоположное, поляризация снова переключится в одно из благоприятных направлений (например [11]). Намагниченность при этом переключается, однако угол может быть менее 180 градусов.

Сила взаимодействия F зонда с кристалликом в соответствии с [545]:  $F = 3 \mu_0 p_{m1} p_{m2} / 2\pi z_i^4$ (6.1)

Угол отклонения балки кантилевера

$$\alpha \approx \operatorname{tg} \alpha = \frac{du}{dy}\Big|_{y=l} = \frac{F_z l^2}{2EJ_z} = \frac{3}{2} \frac{\Delta z}{l} = \frac{3}{2} cF_z$$
(6.2)

Величина *с* - коэффициент обратной жесткости. Величина 1/*с* указывается в качестве жесткости в характеристиках кантилевера [546], являясь одним из его важнейших параметров. Параметр 1/c для используемого зонда ~3 N. Магнитный момент зонда ~  $10^{-16}$  A·m<sup>2</sup>. Угол отклонения балки кантилевера~ 0,1°. Расстояние *z*, на которое отводится зонд на втором проходе 100 nm. Подставляя значения магнитного момента зонда, коэффициент жесткости зонда и зная угол отклонения зонда, можно получить оценочное значение

магнитного момента кристаллика с линейными размерами  $2x2 \ \mu m$  и высотой 20 nm порядка  $10^{-11} \ A \cdot m^2$ .

# 6.3. Твердофазная эпитаксия пленок CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CFO) и NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NFO) на сапфире. Влияние внутренних и эпитаксиальных напряжений на магнитные свойства пленок

Твердофазный синтез магнитных пленок ферритов никеля и кобальта проводили в несколько этапов. Первоначально на сверхгладкие сапфировые подложки ориентации (0001) наносили чередующиеся слои (всего 20 слоев) Ni-Fe и Co-Fe, после чего образцы отжигались в вакууме. Вакуум в камере в процессе напыления был не хуже 8.10<sup>-7</sup>мбар. Толщины слоев подбирались с учетом молярных масс и плотности компонент для получения близких к стехиометрическим соединений  $CoFe_2O_4(CFO)$  и NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NFO). Общая толщина, с учетом анализа раздела 1.2.2 подбиралась порядка 25-30 нм для получения пленок испытывающих значительные эпитаксиальные напряжения. Здесь учитывалось, что основание пленки химически закреплено на подложке, а толщина пленки существенно ниже критической толщины релаксации напряжений за счет генерации и движения дислокаций в плоскости скольжения. Это возможность управления сжимающими дает И растягивающими напряжениями в псевдоморфной пленке путем подбора несоответствия параметров решеток на границе раздела пленка-подложка. Наиболее значительных напряжений можно достичь В высокоориентированных эпитаксиальных пленках при значительных несоответствиях параметров. Как нам представляется, такой подход применим и для текстурированных пленок, нормальный размер кристаллитов В которых существенно меньше латерального. Температура отжига определялась с учетом субсолидусных фазовых равновесий в системах Со-Fe-O[547] и Ni-Fe-O[548], конкретно – их квазибинарных сечений «оксид железаоксид никеля» и «оксид железа-оксид кобальта» (рис. 6.22).



Рис.6.22. Квазибинарные сечения «оксид железа-оксид кобальта» (а) и «оксид железа-оксид никеля» (б) в субсолидусных областях систем Co-Fe-O[547] и Ni-Fe-O[548], соответственно.

### Пленки СоFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

В качестве подложек использовались С,А-срезы сапфира с ТСН на поверхности. Образцы многослойных структур Со-Fe отжигались в печи в течение 1 часа в атмосферных условиях в интервале температур 700-800°С. Наиболее однофазные пленки СFO были получены отжигом при температуре 750°С.

Ориентация подложки сапфира	Структура пленки СГО
С-срез	Текстура (111)
A-cpe3	Текстура (100)
	Присутствуют (111),(311)

На рентгенограмме пленки (Рис.6.23 а) отражается присутствие фазы магнетита  $Fe_3O_4$ , связанное с возможным отклонением от стехиометрии в сторону увеличения содержания железа на этапе подготовки образцов. На спектрах комбинационного рассеяния (6.23б) наблюдаются наиболее интенсивные пики 417, 480, 699 см<sup>-1</sup>, а также размытый пик в области 564 см<sup>-1</sup>. Пик 417 см<sup>-1</sup> соответствует наиболее интенсивному  $A_{1g}$  пику подложки сапфира. Пики 480 и 699 см<sup>-1</sup>, в соответствии с [549], являются  $F_{2g}$  и  $A_{1g}$  соединения СFO. Следует отметить отсутствие на спектре пика 306 см<sup>-1</sup>, соответствующего фазе гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, присутствующего в пленках, подвергнувшихся отжигу при

температурах ниже 750°С. При этом имеется, незначительная особенность в области 661 см<sup>-1</sup> соответствующая присутствию фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Рис.6.23. Рентгенограмма(а) и спектр комбинационного рассеяния(б) пленки СFO на Ссрезе сапфира полученной при 750°С.

Исследования магнитных свойств всех образцов пленок CFO,NFO проводили при комнатной температуре. Известно, что объемные кристаллы CFO являются магнитожестким материалом с высоким значением коэрцитивных полей. Магнитожесткость пленок проявляется в сравнительно медленном выходе на насыщение кривой намагничивания. В пленках CFO на C-срезе сапфира наблюдался достаточно резкий выход на насыщение (рис. 6.24а).



Рис.6.24. Кривые магнитного гистерезиса для пленок СFO на *C*-срезе(а) и *A*-срезе (б) сапфира.

Форма и параметры петли гистерезиса не менялись при изменении ориентации магнитного поля *in-plane* геометрии, что в совокупности с рентгеновскими

данными (рис.6.23а) свидетельствует о ярко-выраженной текстурированности пленки СFO вдоль [111] и отсутствии упорядочения в азимутальной плоскости. Отсутствие зависимости параметров регистрируемых сигналов от азимутального угла можно определить как анизотропию формы вида "легкая" плоскость, характерную для ферромагнитных слоев. Коэрцитивные поля и намагниченность насыщения *in-plane* геометрии были выше - 65 мT и 15 G, соответственно. Для *оut-of-plane* геометрии 62 мT и 8 G, соответственно. Кривые имели высокий коэффициент прямоугольности до 70 %.

Исследования магнитных свойств пленок CFO на *A*-срезах сапфира, показали существенное изменение магнитной структуры (рис.6.24б) пленок. Наблюдалось общее уменьшение коэрцитивных полей, по сравнению с пленками полученными на C-срезах. При этом, коэрцитивные поля out-ofгеометрии были выше чем *in-plane* геометрии, 25мT и 8мT, plane соответственно. Образец *in-plane* геометрии больше напоминал магнитомягкий малым значением коэрцитивного Снизилась материал С поля. И кривых 30-35%. Увеличилась прямоугольность гистерезиса ДО намагниченность насыщения до 25 G.

### Пленки NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

В качестве подложек использовались *С* и *А*-срезы сапфира. Близость параметров решеток и изоструктурность соединений СFO и NFO приводит к аналогичным структурным особенностям пленок NFO формирующихся после отжига при температуре 750°C многослойных структур Ni-Fe на сапфире.

Ориентация подложки сапфира	Структура пленки NFO
С-срез	Текстура (111)
A-cne3	Текстура (100)
	Присутствуют (111),(311)

В пленке кроме основной фазы шпинели NFO (рис.6.25а) имеется примесь кубической фазы NiO со структурой бунзенита, что соответствует

фазовой диаграмме рис. 6.226. Возможное присутствие фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> отражено на рентгенограмме (рис.6.256). Спектр КР (рис.6.256) пленок NFO аналогичен спектру пленок CFO на сапфире, однако наиболее интенсивные пики 490, 705 см<sup>-1</sup> (они относятся к колебательным модам  $F_{2g}$  и  $A_{1g}$  соединения NFO [550]) смещены в сторону более высоких частот, а также имеется размытый пик в области 575 см<sup>-1</sup>.



Рис.6.25. Рентгенограмма(а) и спектр комбинационного рассеяния(б) пленки NFO на Ссрезе сапфира полученной при 750°С.

Объемные кристаллы NFO, являются магнитомягким материалом с большой магнитной проницаемостью и малой коэрцитивной силой, вследствие чего они быстрее намагничиваются в магнитном поле. Однако магнитные свойства наноразмерных пленок могут существенно отличаться от свойств объемных кристаллов. Пленки NFO на *C*-срезе сапфира обладали довольно высокими значениями коэрцитивных полей для магнитомягкого материала (Рис.6.26а). Коэрцитивная сила  $H_c$  в геометрии *out-of-plane* и в геометрии *in-plane* порядка 32,5 мT.



Рис.6.26. Кривые магнитного гистерезиса для пленок NFO на C-срезе(а) и A-срезе (б) сапфира.

Величина намагниченности насыщения *out-of-plane* геометрии ниже *in-plane* геометрии. Как и в случае пленок СFO можно предположить, что играет роль размагничивающий фактор формы. Помимо этого, возможно влияние на магнитные свойства присутствия фазы кубического NiO, которая допируется железом и приобретает ферромагнитные свойства. Исследования магнитных свойств пленок NFO на *A*-срезах сапфира (рис. 6.26б), показали существенное изменение магнитной структуры пленок по сравнению с пленками NFO, полученными на *C*-срезах. Коэрцитивные поля проявлялись только в *out-of-plane*, порядка 25 мТ. В этом направлении образцы больше напоминали магнитожесткий материал с значительным коэрцитивным полем. В геометрии *in-plane* пленка NFO вела себя как магнитомягкий объемный материал. Прямоугольность кривой гистерезиса имела значения *P*<sub>out-of-plane</sub> ~ 25%.

Влияние эпитаксиальных напряжений на магнитные свойства пленок CFO, NFO

Эпитаксиальные напряжения присутствуют и в текстурированных пленках, нормальный размер кристаллитов в которых существенно меньше латерального (рис.6.27). Для такой системы был проведен расчет деформации на границе раздела пленка-подложка.



Рис.6.27. Типичное ACM-изображение пленок текстурированных пленок CFO,NFO толщиной порядка 30 нм на сапфире. На вставке: схема структуры кристаллитов.

Пленкам с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой на сапфировых подложках базисной ориентацией характерна доменная структура [551] с осью текстуры вдоль [111] (рис.6.28а). Это объясняется плотной упаковкой атомов по плоскости (111) в ГЦК решетке. Расчет деформации на границе раздела (111)CFO/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно произвести с учетом трансляционного параметра кубической решетки  $a_{CFO} = 8.392/\sqrt{2}$  Å для [1<sup>1</sup>0](111) CFO и a = 4.7593 Å для (0001) сапфировой подложки.



Рис.6.28. Схема сопряжения атомных решеток на границе раздела: (111)CFO/*C*-сапфир (а); (100) CFO/*A*-сапфир (б).

Текстура пленок (111) СFO на *С*-сапфире может быть образована двумя азимутальными ориентациями:

$$[110]CFO \parallel [10^{\overline{1}}0]Al_2O_3$$

$$[110]CFO \parallel [1^{\overline{1}}00]Al_2O_3$$
(6.3)

Расчет деформации на границе раздела можно произвести с учетом рис.6.28а, где трансляционный параметр кубической решетки  $a_{\text{CoFe2O4}} = 8,392/\sqrt{2}$  Å для [1<sup>1</sup>0](111) СFO и *a*=4,7593 Å для (0001) сапфировой подложки. С учетом параметров решеток на границе раздела, а также упругих коэффициентов *C*<sub>11</sub>, *C*<sub>12</sub>, равных 273 GPa, 106 GPa [552,553]:

$$\varepsilon_{xx} = (a_{can\phi\mup} - a_{CoFe2O4}) / a_{CoFe2O4} \approx -20\%$$

$$\varepsilon_{yy} = (-2 C_{12}\varepsilon_{xx}) / C_{11} = 15,5\%$$
(6.5)

Эти данные показывают, что пленка сильно сжата *in-plane* и сильно растянута *out-of-plane*. Компонента воздействия вдоль границы раздела:

$$\sigma_{xx} = \left(C_{11} + C_{12} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11}}\right)\varepsilon_{xx}$$
(6.6)

Она равна -59 GPa. Вследствие того, что пленка текстурирована, возникающие напряжения могут быть меньше, однако можно понять под каким компрессионным давлением вдоль границы раздела находится пленка CFO *inplane*. Также следует учитывать магнитострикционные эффекты, возникающие в пленке CFO при приложении магнитного поля. Согласно [554], для изотропной магнитострикции можно использовать упрошенную модель расчета относительного удлинения

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda \left[ \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right] \tag{6.7}$$

где, λ -коэффициент магнитострикции, θ-угол между намагниченностью и

направлением деформации. В приближении поликристаллического образца магнитострикционный коэффициент  $\lambda = (2\lambda_{100} + 3\lambda_{111})/5$  [555], где  $\lambda_{100}$  (CFO) = -590 х  $10^{-6}$  и  $|\lambda_{100}| \gg |\lambda_{111}|$  [552]. С учетом этого, магнитострикционный коэффициент  $\lambda$ (CFO)<0 и при приложении поля *in-plane* дополнительно к компрессионному давлению, вследствие несоответствия параметров решеток, добавляется магнитострикционное сжатие. По аналогии можно произвести раздела (111)NFO/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. расчет деформации на границе Трансляционный параметр *а*<sub>NFO</sub> кубической решетки 8.357/√2=5.92 Å для [1<sup>1</sup>0](111) NFO и *а*=4.7593 Å для (0001) сапфировой подложки. Расчет деформаций с учетом параметров решеток, а также упругих коэффициентов *C*<sub>11</sub>, *C*<sub>12</sub>, равных 174 GPa, 67 GPa, взятых из [556] по формулам (6.4) и (6.5), позволил получить значения  $\varepsilon_{xx}(\%) \approx -19,7\%$  и  $\varepsilon_{yy}(\%) \approx 7,5\%$ . Для компоненты воздействия  $\sigma_{xx}(NFO) \approx -14.21$  GPa, что намного меньше  $\sigma_{xx}(CFO) \approx -59$  GPa. границы раздела пленка испытывает компрессионное давление. Вдоль давление, может быть Дополнительным вкладом в компрессионное отрицательная магнитострикция,  $\lambda_{100}$ (NFO)  $\approx$  -46x 10<sup>-6</sup>,  $\lambda_{111}$ (NFO)  $\approx$  -21x 10<sup>-6</sup> [557]. Пленки CFO, NFO на А-срезах сапфира формируются с преимущественной ориентацией кристаллитов (100) (рис.6.28б), а также присутствием кристаллитов ориентированных (111), (311) параллельно Aплоскости сапфира. Трансляционные параметры для А-плоскости сапфира 4.76х√3=8.24 Å и 12.99 Å. Пленки СFO имеют трансляционные параметры 8.392/√2=5.95 Å для ориентации (111) и 8.392 Å для ориентации (100). По аналогии с пленками СFO, пленки NFO имеют трансляционные параметры  $8.357/\sqrt{2} = 5.92$  Å для ориентации (111) и 8.357 Å для ориентации (100). Согласно этим данным, пленки NFO, CFO осаждаемые на А-плоскости сапфира, испытывают деформации растяжения вдоль границы раздела и, сжатие в нормальном направлении. Результаты всех соответственно экспериментов систематизированы в табл. 6.3. Из полученных данных можно вывод, что сжимающие напряжения способствуют увеличению сделать коэрцитивных полей. Это согласуется с результатами работы [2], в которой

авторы объясняют экстремально высокое значение коэрцитивного поля в пленках СFO и разворот оси легкого намагничивания сжимающими напряжениями в направлении [311] в пленке.

Таблица 6.3 Магнитные свойства и типы деформации в пленках

Тип образца	Деформация вдоль	Коэрцитивное поле, mT		Намагниченность, G	
границы раздела	in-plane	out-of- plane	in-plane	out-of-plane	
CFO( <i>C-cpe</i> з)	Сжатие	65	62	15	8
CFO(A-cpe3)	Растяжение	8	25	25	23
NFO( <i>C-cpe3</i> )	Сжатие	32.5	32.5	10	5
NFO(A-cpe3)	Растяжение	0	25	12	11

Дополнительно исследовалось влияние вакуумного отжига на магнитную структуру пленок. Образцы пленок СFO на *C*-срезе сапфира отжигались в вакууме при температуре 600 °C в течение 30 мин.



Рис.6.29. Кривые гистерезиса пленки СFO на *С*-срезе сапфира после вакуумного отжига.

Как показывает кривые рис.6.29, в результате вакуумного отжига происходит перестройка магнитной структуры пленки. Наблюдается общее уменьшение коэрцитивных полей, по сравнению с данными исходной пленки (рис.6.26а). Заметно увеличивается различие в коэрцитивных полях *in-plane* (35 мТ) и out-of-plane (15 мТ) геометрии. Также наблюдается значительное увеличение намагниченности насыщения *out-of-plane* геометрии до 75 G, что говорит о развороте оси легкого намагничивания в направление нормали к плоскости пленки. Увеличение намагниченности насыщения в результате воздушной атмосфере в оксидных ферромагнетиках обычно отжига В с улучшением кристаллического качества. Однако данные о связывается влиянии именно вакуумного отжига достаточно противоречивы. Тем не менее результаты, полученные в данной работе, могут быть исключительно важны для применения в технологии высокоплотной магнитной записи, хотя малые коэрцитивные поля и могут быть ограничением.

#### Аморфные и поликристаллические пленки NFO, CFO

Многослойные структуры Co/Fe и Ni/Fe с толщиной порядка 50-55 нм С-срезы сапфира. Результаты исследований наносились на методом рентгеновского микроанализа показали в образцах избыток железа. Bce образцы после отжига при 750°С представляли собой рентгеноаморфный осадок с присутствием фаз гематита, магнетита. Радикальные изменения фазового состава происходят в образцах СГО после повторного отжига при 1300°С: в соответствии с фазовой диаграммой (рис.6.22а) для образцов с избытком железа формируется фаза шпинели CFO (рис.6.30а).



Рис. 6.30. Рентгенограмма (а) и спектр КР(б) поликристаллической пленки СFO, полученной при 1300°С.

Также фазы (511)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. наблюдается присутствие шпинели разориентированной относительно основной шпинели (111) CFO. Можно  $Co^{2+}$  в решетке CFO ионами Fe<sup>2+</sup> предположить частичное замещение вследствие избыточного содержания железа в образцах. В пользу присутствия фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> говорит и наличие особенности в области 661 см<sup>-1</sup> в спектре комбинационного рассеяния образца СГО (рис. 6.30б). Вероятно, на фазовой диаграмме (рис.6.22а) область с избыточным содержанием железа должна быть шпинелью типа (Co,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Однако, выражена для более детальных исследований валентности железа в получаемых образцах необходимо привлечение мессбауэровской спектроскопии. Пики 480 и 699 см<sup>-1</sup> в спектре КР являются  $F_{2g}$  и  $A_{1g}$  соединения СFО. Уширение в области 480-505 см<sup>-1</sup>, вероятно связано с присутствием фазы гематита (характерный пик в области 497-500 см<sup>-1</sup>), которая также проявляется на рентгенограмме.

Аналогичные изменения происходят в пленках NFO. Повторный отжиг при 1300°С приводил к формированию фазы шпинели NFO (рис.6.31а), что соответствует фазовой диаграмме (рис.6.22б) для образцов с избыточным содержанием железа. Присутствует фаза кубического NiO, которая вероятно допируется железом и приобретает ферромагнитные свойства.



Рис. 6.31. Рентгенограмма (а) и спектр КР(б) поликристаллической пленки NFO, полученной при 1300°С.

Наблюдается присутствие фаз кубического NiO и шпинели (511)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, разориентированной относительно основной шпинели (111) NFO. Это также соответствует фазовой диаграмме (рис.6.22б) – область образования шпинели (Ni,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Можно предположить частичное замещение Ni<sup>2+</sup> в решетке NFO вследствие избыточного содержания железа в образцах этой  $\mathrm{Fe}^{2+}$ ионами серии. Присутствие фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> подтверждает наличие особенности в области 661 см<sup>-1</sup> в спектре КР образца NFO (рис. 6.31б). Как и в случае пленок СFO для более детальных исследований валентности железа в них необходимо спектроскопии. Спектр КР пленок NFO мессбауэровской привлечение аналогичен спектру пленок СГО на сапфире, однако наиболее интенсивные пики относящиеся к колебательным модам  $F_{2g}$  и  $A_{1g}$  смещены в сторону более 490, 707 см<sup>-1</sup>. Пик 417 см<sup>-1</sup> соответствует частот наиболее высоких интенсивному  $A_{1g}$  пику подложки сапфира. Уширение в области 490-505 см<sup>-1</sup>, вероятно связано с присутствием фазы гематита (характерный пик в области 497-500 см<sup>-1</sup>), которая также проявляется на рентгенограмме.



Рис.6.32. Магнитные кривые рентгеноаморфных пленок СFO (а) и NFO (б), полученных при 750°С, в геометрии *out-of-plane* и *in-plane*.

При увеличении поля до 1 Тл намагниченность выходила на насыщение и, в дальнейшем, существенный диамагнитный вклад вносила подложка

На магнитных свойствах образцов NFO диамагнитный вклад сапфира. Значительные подложки сказывался значительнее. изменения магнитных свойств наблюдались при дальнейшем отжиге этих образцов при 1300°C (рис.6.33а). Намагниченность насыщения *in-plane* геометрии, в образце СFO была выше, чем out-of-plane геометрии. При этом коэрцитивное поле out-ofplane геометрии достигало значения 95 мТ. Значение коэрцитивного поля in*plane* геометрии 45 мТ. Прямоугольность кривых гистерезиса имела значения:  $P_{\text{in-plane}} \sim 66\%, P_{\text{out-of-plane}} \sim 22\%$ . Пленки NFO имели коэрцитивное поле при комнатной температуре порядка 20 мГ при измерениях *out-of-plane* геометрии (рис.6.33б), что является значительной величиной для магнитомягкого материала. Прямоугольность кривой гистерезиса имела значения *P*<sub>out-of-plane</sub> ~ 20%. При измерении *in-plane* геометрии проявлялись свойства магнитомягкого объемного NFO. Помимо этого, возможно влияние на магнитные свойства пленки NFO присутствия фазы кубического NiO[10], которая допируется железом и приобретает ферромагнитные, при комнатной температуре, свойства.



Рис. 6.33. Кривые магнитного гистерезиса поликристаллических пленок CFO (a) и NFO (б), полученных последовательным отжигом при 750° и 1300° C, в геометрии out-of-plane и in-plane.

Постростовой отжиг поликристаллических пленок типа CFO, NFO при высокой температуре 1300°С, несмотря на преимущественное текстурирование кристаллитов в вдоль [111](рис.6.30а, рис.6.31а), приводит к существенной релаксации эпитаксиальных напряжений в пленках, возникающих вследствие несоответствия параметров на границе раздела пленка-подложка. Вместе с

тем, значительное содержание фаз  $Fe_3O_4$  (a = 8.394 Å) и  $Fe_2O_3(a=5.0345$  Å; *c*=13.749 Å) CFO, NFO в пленках может создавать существенные сжимающие напряжения в объеме поликристаллической пленки. Помимо поликристаллических пленках имеются внутренние напряжения. ЭТОГО, В Строго говоря, теоретического анализа возникновения внутренних напряжений и их знака на сегодняшний день не существует. Однако в пользу развития именно сжимающих напряжений в оксидных пленках говорят эмпирические наблюдения, представленные во введение статьи: объемное расширение при образовании оксида на границе раздела оксид/ металл; диффузионные потоки атомов со свободной поверхности вглубь пленки к границам зерен. При высокой температуре поверхностная диффузия и диффузия по границам зерен могут обеспечить контролируемый градиентом химического потенциала массоперенос со свободной поверхности на границы зерен, приводя к развитию сжимающих напряжений. Немаловажным является и фазовое превращение из аморфной пленки в поликристаллическую, сопровождающееся изменением объема. Таким образом, особенности магнитных свойств пленок типа CFO, NFO можно объяснить внутренними сжимающими напряжениями, развивающимися в объеме пленок в процессе высокотемпературного окисления. твердофазного синтеза и сопутствующих <mark>ЭТИМ</mark> процессам, диффузионных потоков из свободной поверхности в объем пленки. Эти данные согласуется с результатами работы [2], в которой авторы объясняют экстремально высокое значение коэрцитивного поля в пленках CFO и разворот оси легкого намагничивания с сжимающими напряжениями в направлении [311] в пленке.

#### Формирование магнитных доменов

полученных результатов С учетом была предложена методика формирования доменов в слоях NFO и CFO на (0001)-подложках сапфира с использованием полуконтактном Для магнитного зонда В режиме. текстурированных пленок NFO на *C*-срезе сапфира (рис. 6.34) при воздействии магнитного зонда в *out-of-plane* геометрии формировались домены квадратной формы с линейным размером порядка 1 мкм, намагниченные вдоль направления [111] пленки. Данный результат является подтверждением наличия довольно значительной коэрцитивной силы для магнитомягкого материала NFO.



Рис. 6.34. Формирование магнитных доменов в слоях NFO (тип II)на плоскости (0001) сапфира: а) топография, б) – одиночный магнитный домен

Для текстурированных пленок СFO (тип I) на С-срезе сапфира при воздействии магнитного зонда в полуконтактном режиме в *out-of-plane* геометрии, была сформирована сетка доменов квадратной формы (рис.6.35) с линейным размером порядка 500 нм, намагниченных вдоль направления [111] пленки. Величина намагниченности в обоих случаях была незначительной, и для более сильного воздействия необходимо применять контактный режим сканирования.



Рис.6.35.Формирование магнитных доменов в слоях CFO на (0001) сапфира: а)– топография, б) сетка магнитных доменов

#### Осаждение белка лизоцима на магнитные подложки

На поверхность подложек сапфира, кремния, пленок платины, NFO, CFO (тип I, II) на С-сапфире наносилась капля белка лизоцима объемом 4 мкл и осадителя объемом 4 мкл. В качестве осадителя использовался хлорид натрия (CAS 7647-14-5) с высоким классом чистоты фирмы Helicon. Исследовался процесс осаждения молекул белка, с использованием метода зондовой микроскопии. Полученные результаты (рис. 6.36) позволяют обнаружить воздействие магнитного поля пленок на белковую структуру.



Рис. 6.36. Типичные ACM-изображения пленки лизоцима на подложках ферритов никеля и кобальта (а), платины (б), сапфира (с).

Биомолекулы в результате магнитного воздействия формируют упорядоченную квазидвумерную структуру (рис.6.36а), в отличие от немагнитных подложек (рис.6.36 б,в). Достоверных данных о влиянии магнитных полей на процессы осаждения белков на сегодняшний день не существует. Известно только, что ДНК, иммобилизованная на поверхности магнитных наночастиц, сохраняет свою стереометрию и устойчива к действию нуклеаз [557]. При иммобилизации белков и ферментов на магнитных частицах их стабилизация достигается главным образом за счет стабилизации конформационной структуры [558, 559]. В целом процесс осаждения белка с образованием упорядоченной структуры (рис.6.37) носит сложный характер, и не может быть объяснен одним типом взаимодействия.



Рис.6.37. АСМ-изображение молекул лизоцима на поверхности пленки СFO на сапфире.

Однако возможность создавать магнитную доменную структуру пленки с заданными параметрами и наблюдающееся в исследованиях воздействие магнитных пленок на белковые молекулы делают их перспективным биотропными подложками. Они могут быть использованы для биофизических исследований воздействия на микро- и макроорганизмы, при активировании микроорганизмов, при классификации микроорганизмов, микробиологическом синтезе и т.д.

# 6.4. Твердофазная эпитаксия пленок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложках сапфира. Исследование их фотопроводимости в "солнечно-слепой" ультрафиолетовой области

На первоначальном этапе исследовалась твердофазная эпитаксия пленок  $In_2O_3$ . Стабильной для соединения  $In_2O_3$  является объѐмно-центрированная кубическая модификация изоструктурная  $Mn_2O_3$  (биксбиит, пространственная группа Ia3, a = 1.012 нм). Также имеется метастабильная ромбоэдрическая модификация с структурой типа корунда с параметрами a = 5.478 Å и c = 14.51 Å, формирующаяся при высоких давления. Весьма перспективной, для получения пленок  $In_2O_3$  ромбоэдрической фазы, представлялось использование *R*-плоскости сапфира с TCH при условии возникновения значительных эпитаксиальных напряжений вызванных несоответствием параметров в системе пленка-подложка.

В качестве подложек использовались *R*-срезы сапфира с TCH поверхности. Подложки помещались в вакуумную камеру, откачиваемую ротационным и турбомолекулярным насосами. Вакуум в камере в процессе напыления был не хуже  $8 \cdot 10^{-7}$  мбар. На пластины при комнатной температуре наносились слои In толщиной порядка 50 нм.

В результате отжига пленок In на сапфире с ТСН в атмосферных 600 °C условиях при температурах выше формировались поликристаллические пленки кубической фазы  $In_2O_3$  c размерами кристаллитов порядка 50-70 нм. При повышении температуры до 750 °С наблюдался эпитаксиальный рост пленок кубической фазы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> плоскостью (111)(рис.6.38) параллельных плоскости (012)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с латеральными размерами кристаллитов порядка 170 нм. Ширина на полувысоте пика кривой дифракционного отражения порядка 0,12° говорит о высоком качестве пленок.



Рис. 6.38. Данные рентгеновской дифракции пленки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) на R-плоскости сапфира с TCH.

По всей видимости, эпитаксиальные напряжения, возникающие в пленке за счет несоответствия параметров, недостаточно велики для формирования включений ромбоэдрической фазы  $In_2O_3$ , либо быстро релаксируют при используемом способе эпитаксиального наращивания. При этом следует отметить предпочтительность использования *R*-срезов сапфира с TCH для получения пленок (111)  $In_2O_3$  высокого кристаллического совершенства. Для достижения такого же качества пленок (111)  $In_2O_3$  на *C*-срезах, в одной из последних работ [560] использовался метод лазерной молекулярно-лучевой эпитаксии.

Более детального обсуждения требует полученная ориентация (111) пленок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рост пленок плоскостью (111) параллельно поверхности подложек является типичным для материалов с гранецентрированным кубическим типом решетки, поскольку плоскость (111) в них является плотноупакованной. Объемоцентрированная кубическая решетка биксбиита не является плотноупакованной и наибольшая плотность атомов наблюдается для плоскости (110). В связи с этим, в зависимости от способа формирования

пленка кубической фазы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть преимущественно ориентированной как в направлении [111], так и [110]. К примеру, в [561], используя метод молекулярно-лучевой эпитаксии, получены пленки (110) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на *R*-плоскости сапфира.

Исследование структурно-фазового состава пленок системы β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложках сапфира различных ориентаций

Были получены 4 типа образцов толщинами порядка 70 нм (Табл.6.4) на подложках сапфира различных срезов *А*,*С*,*R* с ТСН.

Тип	Соотношение	Ориентация	Температуры	Обозначение
	компонент	подложек	отжига, ° С	
	In/Ga (%)	сапфира		
I	69.67/30.33	С	1000	Тип I (C,1000)
		R	1000	Тип I (R,1000)
		A	1000	Тип I (А, 1000)
п	55.76/44.24	С	1000,1100	ТипII (C,1000)
				Тип II (C,1100)
		R	1000,1100	Тип II (R,1000)
				Тип II (R,1100)
		A	1000,1100	Тип II (A,1000)
				Тип II (A,1100)
ш	84,1/15,9	A	1000	Тип III (A,1000)
		R	1000	Тип III (R,1000)
IV	9,4/91,6	С	1000	Тип IV (C,1000)

Таблица 6.4. Параметры образцов

При выборе составов пленок исходили из фазовых соотношений в системе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [193]: в богатой галлием части образуется непрерывный ряд твердых растворов с моноклинной структурой  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 48 мол.%, в богатой индием части – кубические твердые растворы с содержанием Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 10 мол.%, а другие квазидвойные соединения в системе не образуются. Использовались температуры отжига 1000°С и выше, для формирования в пленках преимущественно проводящей фазы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в отличие от низкотемпературной  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Время отжига на воздухе

практически не влияло на проводящие свойства. Соотношение галлия и индия в полученных пленках исследовали методом рентгеновского микроанализа. Соотношение компонент в образцах одного типа отличалось в пределах погрешности измерения. Образцы типа I полученные на подложках сапфира различных ориентаций, по данным рентгеновской дифрактометрии (рис.6.39) представляли собой твердые растворы с кубической структурой  $In_2O_3$  и содержанием большой доли моноклинной фазы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сегрегация фазы оксида галлия в системе наблюдается [562] и при более низкой концентрации галлия (менее 30 %) в исходной смеси Ga-In.



Рис.6.39. Типичная рентгенограмма поликристаллических пленок типа I на различных плоскостях сапфира. *F*-интенсивность.

Совершенно иные результаты были получены при характеризации образцов типа II. В результате отжига образцов типа II на различных подложках формировались пленки преимущественно твердых растворов с моноклинной структурой  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с незначительным содержанием кубической фазы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На *С*, *R*-подложках сапфира наблюдаются поликристаллические пленки (рис.6.40 а,б).



Рис. 6.40. Рентгенограммы пленок типов II (*C*,1100) (a), II (*R*,1100) (б), II(*A*,1000) (в) и II (*A*,1100) (г). *F*-интенсивность.

Образцы типа II, полученные на *А*-подложках сапфира при различных температурах, представляли собою поликристаллическую структуру, однако в отличие от пленок, полученных на *C*, *R*-подложках сапфира имели признаки многокомпонентной текстуры с ярко выраженной ориентацией кристаллитов плоскостями (111) и (110), ( $\overline{1}$ 11) параллельно подложке (рис. 6.40 в,г). Подобный результат был также отмечен авторами [563], однако пленки в этих работах были преимущественно текстурированы в плоскости (111). Авторы [198] отмечали увеличение степени текстуры пленок β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плоскости (111) по мере увеличения их толщины до нескольких микрометров. На ранних стадиях роста формировался неориентированный осадок. В нашем случае
пленки твердых растворов со структурой  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имели толщину порядка 70 нм, с чем, вероятно, связано отсутствие ориентации. Можно отметить, что при увеличении температуры отжига с 1000 до 1100°C для пленок типа II снижаются интенсивности пиков дифракционного отражения (110), ( $\overline{1}11$ ) и возрастает интенсивность и острота пика (111) (рис.6.40 г), что можно интерпретировать как увеличение степени текстуры пленок твердых растворов со структурой  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в направлении [111].

Образцы типа III, полученные на A-срезах сапфира (рис.6.41 а), были поликристаллическими, кубической фазы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с примесью галлия. В образцах, полученных на R-срезах, присутствовала дополнительно и ромбоэдрическая фаза In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис.6.41б), по-видимому, сформировавшаяся на R-срезе сапфира в результате высокотемпературного окисления и твердофазного синтеза. Фаза rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является метастабильной и обычно формируется при температуре 1250°C и давлении 6.5 GPa, либо сжатием кубической фазы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при комнатной температуре под давлением более 50 GPa [554, 555]. Вероятно, этому способствуют значительные внутренние напряжения, возникающие при объемном расширении в процессе окисления на границе раздела оксид/ металл с направленным распространением фронта окисления вглубь пленки.



Рис.6.41. Рентгенограммы пленок типов III (A,1000) (a), III (R,1000) (б). Знаком \* обозначена ромбоэдрическая фаза In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Образцы типа IV представляли собой поликристаллические пленки β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с примесью индия (рис. 6.42).



Рис.6.42. Типичная рентгенограмма поликристаллических пленок типа IV на сапфире. Исследование фотопроводящих свойств пленок системы β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На всех образцах были исследованы фотопроводящие свойства с использованием хром-никелевых контактов (описание раздел 2.5).

Исследования фотопроводимости проводилось с использованием УФ источника с длинами волн в интервале 230-400. Для обнаружения области максимума использовалось фильтрование с помощью фильтров УФС-5 (пропускания 250-400 нм) и БС-5 (пропускание > 325 нм). Образцы типа I демонстрировали слабые токи. При напряжении 50 В максимальные силы тока достигали 100 нм на *R*-срезах сапфира. Вероятно, это связано с зернистостью пленок и, как следствие, большой протяженностью межзеренных границ, проводимость на которых затруднена необходимостью преодоления энергетического барьера. В таких образцах проводимость должна носить термоактивационный характер, однако ход кривой в наших исследованиях (рис. 6.43) больше соответствовал прыжковому характеру проводимости. На всех образцах типа I наблюдалось мгновенное (менее 1 с) усиление проводимости при освещении УФ в «солнечно-слепой» области спектра. Временной интервал усиления можно было оценить с использованием токовой спектроскопии. Исследования фотопроводимости на различных образцах продемонстрировало

усиление тока на 10-100 процентов (рис.6.44). Максимальная чувствительность образцов на 50В достигала ~ $10^{-2}$  А/Вт. Можно наблюдать различие проводящих свойств пленок даже одной партии I ( $C_1$ ,1000) и I ( $C_2$ ,1000), что, вероятно, связано с неконтролируемой концентрацией кислородных вакансий в образцах, которые являются основным поставщиком носителей зарядов в оксидных кристаллах.



Рис. 6.43. Температурная зависимость силы темнового тока образца типа I (*R*,1000) при напряжении 50 В.



Рис.6.44.Исследование активации УФ проводимости пленок типа I при напряжении 50В. Тип пленки: а- I (R,1000); б –I ( $C_1$ ,1000), в –I ( $C_2$ ,1000). Области УФ и УФС5 на кривых – включение УФ источника и использование фильтра УФС5, соответственно.  $C_1$  и  $C_2$  – различные образцы одного типа I (C,1000).

Релаксация фотопроводимости при этом длилась порядка 1 с, что сопоставимо с лучшими результатами для пленок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [197,566]. По всей видимости, в релаксации проводимости принимают активное участие ловушки носителей заряда на межзеренных границах. Методикой исследования сопротивления растекания можно было наблюдать, что в усилении фототока (рис. 6.45) при облучении УФ участвуют только те области поверхности образца (светлые области соответствуют более высоким токам), которые до облучения демонстрировали наибольшее сопротивление. Вероятно темные области (рис. 6.45 а) содержат фазу  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а светлые преимущественно фазу In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с чем связаны локальные различия в удельном сопротивлении. При облучении УФ в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> генерируются неравновесные носители заряда в  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сопротивление темных областей резко уменьшается.



Рис. 6.45. Исследование проводящих свойств в режиме сопротивления растекания образца типа –I (*C*<sub>2</sub>,1000): а - до облучения УФ, б - после облучения УФ.

При использовании фильтра УФС5 с полосой пропускания 250-400 нм наблюдается резкий спад УФ проводимости (рис.6.44). Очевидно, что пик находится на длинах волн менее 250 нм. Наблюдалось усиление фотопроводимости в «солнечно-слепой» области УФ спектра при повышении температуры. При нагревании образца типа I (R,1000) от 20 до 50°С наблюдаемый максимальный ток при УФ облучении усиливался на 15-20%, однако существенно увеличивалось время релаксации фотопроводимости до 10-15 секунд.



Рис. 6.46. Исследование активации УФ проводимости пленки типа II (*A*,1100) при напряжении 1В (а). Вольт-амперная характеристика пленок: типа II(*C*,1100) (б); типа II(*A*,1000) (в); типа II (*R*,1100) (г). Области УФ и фильтр УФС5 на кривых – включение УФ источника и использование фильтра УФС5, соответственно.

Проводимость (рис. 6.46) в образцах типа II, в целом, была на несколько порядков выше образцов типа I, что, вероятно, связано с увеличением времени жизни носителей зарядов.



Рис. 6.47. РЭМ среза границы раздела пленки типа II (A,1100).

На РЭМ-изображение (рис.6.47) среза границы раздела пленка – подложка для образца типа II (*A*,1100) можно наблюдать многофазную систему: кристаллиты, с латеральными размерами порядка 80-100 нм и высотой порядка 70 нм, содержащие β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с растворенной в ней фазой In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и отдельные включения β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Можно наблюдать сравнительно малую площадь

границ зерен по отношению к объему пленки, которая обычно является основным рассеятелем электронов.

Проводимость также существенно зависела от ориентации подложки сапфира. Наибольшие токи демонстрировали пленки, полученные на Аподложках сапфира, до 70 мкА при напряжениях 1В (рис. 6.46а). Сопротивление образцов, полученных на C и R подложках было выше на несколько порядков. Как следовало из рентгенограмм (рис.6.40а,б), пленки на С являлись поликристаллическими с высокой концентрацией и*R* ловушек носителей заряда на границах, что и приводит к снижению времени жизни носителей заряда. Пленки на А-подложках являются текстурированными и, по всей видимости, в моноклинной структуре типа β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> максимально проводящее направление лежит в плоскости (111), поэтому образцы, 1100°С, по измерениям обладают полученные при наименьшим сопротивлением.

Особенностью пленок является соизмеримость параметров кристаллитов с толщиной пленки, что определяет резкую анизотропию проводимости и зависимость электрофизических свойств от ориентации.

Первоначально исследовались темновой и световой (видимый диапазон) фототок, значения которых на всех образцах отличались в пределах погрешности измерений. Однако, при использовании УФ облучения (рис.6.46) только на пленках типа II (A,1100) наблюдалось мгновенное увеличение фототока (изменение порядка 10-50 % в зависимости от образца). После первоначального всплеска ток продолжал увеличиваться, но намного медленнее (рис. 6.46а). Образцы обладали максимальной чувствительностью 10 A/BT при напряжении 1В. При использовании параллельно с УФ облучением фильтра УФС5, с полосой пропускания 250-400 нм значение силы тока (рис. 6.46а) резко снижалось. Следовательно, и в этом случае пик фототока находился на длинах волн менее 250 нм. Для более точного обнаружения максимума фототока был использован спектрального спектрометр с перестройки УΦ. Результаты возможностью прецизионной длины

259

исследований (рис. 6.48а) для образца типа II(A,1100) обнаружили максимум фототока на длине волны 218 нм. Изменение менее 1 процента, что, видимо, связано с малой мощностью излучателя УФ спектрометра. Активное поглощение в УФ-диапазоне в интервале длин волн  $\lambda < 230-250$  нм в пленках β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных разными способами, наблюдали также авторы [567]. Отличительной особенностью образцов типа II является большое время релаксации фототока. Можно предположить, что здесь действует механизм релаксации, предполагающий взаимодействие электронно-дырочных пар в пленке с кислородом воздуха [568].



Рис. 6.48. Спектральная зависимость силы фототока при напряжении 5 В (а) и температурная зависимость силы темнового тока при напряжении 1В (б) пленки типа II (*A*,1100).

Температурная зависимость тока на образце типа II (A,1100) при 1Bнапряжении (рис. 6.48б), первоначальном носила на этапе термоактивационный характер, после чего падение сопротивления было близким к линейному. В целом сопротивление не сильно изменялось. Если основным механизмом электропроводности считать преодоление носителями заряда межзеренных барьеров, то, в соответствии с [569], зависимость от должна быть экспоненциальной. По всей температуры видимости, В энергетический барьер текстурированных пленках на границах зерен достаточно высок и необходимы более высокие температуры для перехода к экспоненциальной зависимости.



Рис. 6.49. Спектры поглощения образцов типа I (*C*,1000) (a) и типа II (*A*,1100) (б). D-поглощение образцов в относительных единицах.

Были исследованы спектры поглощения образцов типа I (C,1000) и типа II (А,1100) (рис. 6.49). Рассматривалась область 200-300 нм. В области более длинных волн образцы демонстрировали практически полное пропускание. Как видно из рис. 6.49, на спектрах поглощения наблюдаются особенности в области длин волн 230 нм (5.39 эВ) и 220 нм (5,63 эВ), соответственно, которые отвечают электронным переходам. Эти результаты хорошо коррелируют с результатами исследований фотопроводимости в "солнечнослепой" области УФ спектра, полученными для образцов типа I (рис. 6.44) и II (рис. 6.46а). Энергии 5,39 и 5,63 эВ превосходят ширину запрещенной зоны в β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Расчеты показывают, что полосы поглощения в этой области спектра обусловлены переходами электронов с 2*p*-орбиталей кислорода на 4*s*-орбитали галлия [570].

Проводимость в образцах типа III, полученных на R-подложках, была наибольшей, и сила тока при напряжении 1 В достигала десятков мкА. Это может быть связано как с высокой проводимостью в кубическом  $In_2O_3$  [184], так и присутствием ромбоэдрической фазы  $In_2O_3$ . Проводимость ромбоэдрической фазы  $In_2O_3$  мало изучена, однако отмечается ее высокая газочувствительность [561,562]. Тем не менее образцы, полученные в тех же условиях на A-подложках, демонстрировали высокое сопротивление.

Различие в электрофизических параметрах можно было наблюдать с использованием методики сопротивления растекания (рис. 6.50, 6.51).



Рис. 6.50. Исследование проводящих свойств в режиме сопротивления растекания образца типа III (*R*,1000). а - топография; б - токовый контраст.



Рис. 6.51. Исследование проводящих свойств в режиме сопротивления растекания образца типа III (*A*,1000): а - топография; б - токовый контраст (двумерное изображение); в - токовый контраст (трехмерное изображение).



Рис.6.52. Исследование проводящих свойств в режиме сопротивления растекания образца типа III (*A*,1000): а - топография (I) и изменение локального токового контраста при многократном сканировании одного участка (II-IV). Б - ВАХ. Размер изображения 8х8 мкм.

Образец типа III, полученный на *R*-срезах сапфира демонстрирует практически однородное (рис. 6.50б) по поверхности распределение локального сопротивления. Напротив, образец типа III, полученный на *A*-срезе,

напротив, демонстрирует высокую неоднородность, при этом области с различным сопротивлением отличаются своей протяженностью (рис. 6.51 б,в), нескольких десятков микрометров. По всей видимости, высокая ДО интенсивность осей текстуры [222], [400], [024] In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис.6.41a) характеризует разориентированность значительных по размерам областей в пленке, что приводит к малым значениям тока в целом в образце. Необходимо отметить, что в образце типа III (A,1000) наблюдались локальные изменения резистивного состояния при прохождении тока (рис. 6.52а). Такой эффект обычно характерен структурам на основе оксидов с высокой подвижностью ионов кислорода и может быть связан с перемещением ионов (вакансий) кислорода [573]. Следствием высокой подвижности ионов (вакансий кислорода) являются наблюдающиеся процессы формовки и резистивного переключения, которые лежат в основе конструирования энергонезависимой запоминающей памяти и мемристорных устройств. Дополнительным свидетельством аномально малых токов в пленке оксиде индия, полученной на А-срезе сапфира, является ВАХ (рис. 6.52б), которая демонстрирует линейный рост тока при напряжениях порядка 1-2 В и резкий выход на насыщение на уровне 40 нА при напряжениях до 10 B.

Проводились исследования фотопроводящих свойств образцов в УФ диапазоне. Только для образца типа III (R,1000) наблюдался скачок фототока при облучении в 3-5 раз в первые секунды после облучения (рис. 6.53). Увеличение фототока наблюдается и при дальнейшем освещении, но уже значительно медленнее. Образец обладал высокой чувствительностью ~  $10^{-2}$  A/Bт.



Рис.6.53. Исследование активации УФ проводимости пленки типа III (*R*,1000) при напряжении 0.01В. Области на кривой: включение УФ-источника, фильтрование (фильтр БС-5), отключение УФ-источника, резкий нагрев до 230°С.

Спад фотопроводимости наблюдался при фильтрации излучения фильтром БС-5 (полоса пропускания более 325 нм). По всей видимости, значительное содержание атомов галлия приводит к увеличению ширины запрещенной зоны с 3-3.2 эВ до значений > 3.8 эВ. Следует заметить, что спад фотопроводимости характер. Подобный спад наблюдался и при носил довольно медленный полном отключении УФ освещения. Проводимость уменьшалась, однако, к своему первоначальному состоянию не возвращалась в течение длительного времени (более 4-5часов), т.е. наблюдалась остаточная фотопроводимость (разность проводимости материалов до и после освещения). Согласно данным [573] релаксация фотопроводимости может идти по следующей схеме. УФ освешение в объёме нанокристалла создает электрон-дырочные пары. Отрицательно заряженный ион кислорода, захватив дырку, в нейтральном состоянии легко десорбируется с поверхности. При этом в объеме остаются неравновесные электроны. После прекращения освещения, на поверхность образца, находящегося на воздухе, начинают адсорбироваться молекулы кислорода, отдавая дырки обратно в объем. В результате чего, концентрация электронов за счет рекомбинации с вновь образовавшимися дырками

понижается, и соответственно проводимость уменьшается. Как предполагают авторы [573], этот процесс лимитируется медленной диффузией дырок в объем, с чем и связана долговременная релаксация проводимости. Вообще говоря, такая долговременная релаксация проводимости характерна ЛЛЯ неметаллических твердых тел. В настоящее время для описания и анализа этого используют две дополняющие друг друга модели[574]: захват явления неравновесных носителей заряда точечными центрами локализации (ловушками), приводящий К замедлению процессов рекомбинации генерируемых освещением носителей; пространственное разделение электронов и дырок, рекомбинации которых препятствуют потенциальные барьеры. В пользу первой модели, реализующейся в образцах In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, говорят применения метода быстрого нагрева образца для релаксации результаты проводимости. Было показано, что при резком нагреве до температур ~230 °C проводимость снижается до первоначального значения за 1,2 с (рис.6.53). При более низких температурах наблюдалось незначительное снижение. По всей видимости, при нагревании происходит освобождение носителей заряда, захваченных ловушками. Согласно этим данным, ловушки преимущественно имеют энергию 0,034эВ.

Исследуя фотопроводящие свойства в УФ диапазоне для образцов типа IV, был обнаружен скачок фототока при облучении в 1,5-2 раз (рис. 6.54).



Рис. 6.54. Исследование активации УФ проводимости пленки типа IV (*R*,1000) с различным содержанием примеси индия: 9% при напряжении 0,01В(а) и 5% при 1В (б).

Для образцов типа IV наблюдалось время релаксации 2с и 1 с, при 9% 5% И содержанием примеси индия соответственно. С уменьшением концентрации примеси индия уменьшается время релаксации. Максимум фототока образцов типа IV был близок к максимуму, наблюдавшемуся на образцах типа II, с преобладающим содержанием фазы β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и приходился на длину волны 218 нм, предположительно обусловленной переходами электронов с 2*p*-орбиталей кислорода на 4*s*-орбитали галлия. Поглощение на длине волны 230 нм для образца типа I можно было бы связать с F<sup>+</sup>-центром (вакансия кислорода с одним захваченным электроном) [564]. Как оказалось, при отжиге в вакууме образцов типа IV и I фотопроводимость УΦ В диапазоне полностью исчезает. Возможно, это связано и с повышением дефектности структуры образцов.

#### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

Методами электронографии, электронной и зондовой микроскопии изучено строение пленок, полученных отжигом на воздухе и в азоте предварительно нанесенных слоев металлического алюминия на (0001) поверхность сапфировых пластин. Совершенство пленок  $Al_2O_3$ , получаемых отжигом на воздухе предварительно нанесенных слоев металлического алюминия на (0001) поверхность сапфировых пластин, повышается с повышением температуры отжига на воздухе до 1400°С, со снижением скорости нагрева до 50°С час<sup>-1</sup>, а также при наличии на поверхности пленки микрорельефа. С использованием кривых нагружения и разгружения эпитаксиальных пленок  $Al_2O_3$  на сапфире были обнаружены переходные слои на границе раздела пленка-подложка, которые проявлялись в виде *«pop-in»* ступеньки на кривых. При отжиге в азоте (чистота 99,9%) сапфировых подложек со слоями алюминия получены многослойные, разориентированные и неоднородные по составу пленки оксидов алюминия. Предложена методика формирования микрорельефа с заданными параметрами на сапфировых подложках перспективная для применения в нитридных технологиях.

электрофизическая Выполнена структурная, И оптическая характеризация тонких пленок системы β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением исходных компонентов в сплаве In-Ga на подложках сапфира твердофазного синтеза. Продемонстрирована полученных методом зависимость электрических и фотопроводящих свойств от структурно-фазового состава пленок. На образцах с атомным соотношением In/Ga ~ 84,1/15,9 в исходном сплаве наблюдается усилении проводимости при облучении УФ излучением с высокой чувствительностью порядка 10<sup>-2</sup> А/Вт, коэффициентом 400% при напряжении 0.01B временем увеличения И релаксации фотопроводимости порядка 3-часов в области длин волн ~320-325 нм. На образцах с атомным соотношением In/Ga~5/95 в исходном сплаве наблюдается усиление проводимости при облучении УФ излучением на длине волны 218 нм в 1,5-2 раз, с временем релаксации фотопроводимости от 1 с. Предложена методика твердофазного синтеза пленок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кубической фазы высокого кристаллического совершенства на плоскости ромбоэдра сапфира с TCH.

Методом твердофазного синтеза получены пленки ферритов никеля и кобальта на подложках сапфира с перестроенной геометрией поверхности в виде ТСН и исследована зависимость их магнитных свойств от условий структуры и псевдоморфного состояния. Показано получения, влияние сжимающих напряжений и магнитострикции на магнитные свойства *in-plane* и out-of-plane геометрии измерений. Для псевдоморфных пленок феррита никеля толщиной 30 нм получено значение коэрцитивной силы 32,5 мТ при комнатной температуре. С дальнейшим увеличением толщины, коэрцитивная сила уменьшается, стремясь к значениям характерным для объемных кристаллов. Для поликристаллических пленок феррита кобальта получены значения коэрцитивной силы в 95 мТ.

267

В работе исследованы процессы твердофазного синтеза пленок феррита ромбоэдрической плоскости сапфира И висмута на визуализирована сегнетоэлектрическая доменная структура методом микроскопии пьезоотклика. Показано, что домены в кристаллитах феррита висмута имеют полосовую структуру с поперечным сечением ~ 52 nm. Проведена оценка величины нормального пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$ ~2 pm/V. Исследованы процессы формирования зернистых пленок систем Bi25FeO39 -BFO и Bi2Fe4O9-BFO на сапфире, в которых обнаружен эффект магнитоэлектрического переключения. Эффект наблюдался на кристаллитах феррита висмута без нанесения обменносвязанных слоев. Получены оценочные значения магнитного момента ~10<sup>-11</sup> в кристалликах феррита висмута с линейными размерами 2x2 µm и  $A \cdot m^2$ высотой 20 nm.

ГЛАВА 7. Фазообразование в приповерхностных слоях сколов (001) кристаллов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiC в процессе вакуумного отжига

# 7.1 Исследование сколов кристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Эталонный образец для колибровки СТМ

В качестве образцов использовали сколы (001) толщиной порядка 50-80 мкм кристаллов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ромбической сингонии, пр. гр. *Рттп*, параметры ячейки a=3.563, b=11.510, c = 4.369Å,), выращенных путем медленного охлаждения расплава пентаоксида ванадия на воздухе. Исследования методом СТМ проводили в сканирующем туннельном микроскопе IntegraPrima (NTMDT), который позволяет определить параметры рельефа поверхности, линейные размеры нанорельефа и локальную туннельную проводимость твердотельных проводящих структур. Максимальная область сканирования (в плоскости) составляла 1.6×1.6 мкм. Задавалось напряжение смещения 0.1 В. Важной составляющей СТМ-измерений является наличие проводящих зондирующих острий (электродов) с малым радиусом (вплоть до одного атома) на конце, которыми проводится сканирование поверхности образца. Для ЭТОГО проводящие острия изготавливали из вольфрамовой проволоки диаметром около 0.2–0.3 мм путем косого среза и вытягивания. Сами измерения проводились в двух режимах СТМ: постоянного тока и постоянной высоты.

В режиме постоянной высоты были получены изображения атомарной структуры поверхности (001) скола кристалла пентаоксида ванадия, которая формируется главным образом за счет атомов кислорода [359]. Как видно из данных СТМ (рис. 7.1), по сравнению с результатами [359,360] поверхность практически не перестраивается.



Рис.7.1. СТМ-изображения атомарной структуры плоскости (001) кристалла пентаоксида ванадия (на вставке – автокорреляционная функция этой поверхности).

По всей видимости, 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 геометрические параметры решетки. Расстояние между кислородными рядами составляет порядка 12.1 Å, что достаточно близко к параметру b (рис.7.2) кристалла пентаоксида ванадия, а сами ряды параллельны направлениям <100> в кристалле. Расстояние между кислородными рядами определяли, рассчитывая автокорреляционную функцию, входящую в программное обеспечение СТМ (рис. 7.1), с усреднением по количеству максимумов. Наблюдаемый параметр периодичности элементов в этих рядах около 3.6 Å и также соответствует параметру *а* в кристалле пентаоксида ванадия. Таким образом, метрические параметры структуры поверхности скола  $V_2O_5$ CTM, кристалла определенные методом демонстрируют удовлетворительное совпадение со структурными данными для объемного кристалла [360] и отсутствие завышения межатомных расстояний в отличие от данных СТМ на сколе графита [416,417].

Поскольку измерение в режиме постоянной высоты СТМ не дает информации о координате *z*, с использованием структурных данных (рис. 7.2) [360] была промоделирована атомарная структура поверхности пентаоксида ванадия с поправкой на высоту. Сопоставление изображений на рис. 7.1 и 7.2 показывает, что скол происходит по плоскости, параллельной (001), около которой расположены только атомы кислорода и где притяжение между атомами минимально. На сколе (001) кристалла  $V_2O_5$  имеются чередующиеся линейные (вдоль <100>) выступы и впадины, разница высот которых составляет примерно *с*/2 (рис. 7.2).



Рис.7.2. Проекция кристаллической структуры V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на плоскость (100): пунктирная линия – плоскость скола (001), светлые кружки – кислород, заштрихованные – ванадий [440].

Также при сканировании в режиме постоянного тока СТМ получены изображения атомно-гладких террас шириной до 0.5 мкм, высота которых должна быть кратна параметру ячейки с в кристаллической структуре пентаоксида ванадия. Высота ступеней для нескольких сколов (001) (рис.7.3) по данным СТМ порядка 8.6 Å и близка к значению Nxc, где N-1,2,3 и т.д. Благодаря совершенной спайности (001)наблюдается по хорошая 7.3). Полученная воспроизводимость результатов (рис. наноструктура, представляющая собой атомно-гладкие ступени на поверхности (001) скола кристалла пентаоксида ванадия, может быть использована в качестве эталона при калибровке сканирующего туннельного микроскопа в направлении по нормали к поверхности образца (оси z).



Рис. 7.3. СТМ-изображения (в режиме постоянного тока) поверхности нескольких (001) сколов кристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: а; б ; с. На вставках – профили сечения рельефа поверхности скола.

В ходе экспериментов проявились процессы гидратирования поверхности (001) скола кристалла пентаоксида ванадия (рис. 7.4), которые, согласно данным СТМ, приводят к разрушению атомно-гладкой структуры и может охватывать слои глубиной до 4–5 нм.



Рис.7.4. Последовательные во времени СТМ-изображения одного и того же участка поверхности (001) скола кристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и их локальные вольт-амперные характеристики соответственно а –первое сканирование ; б –пятое сканирование того же участка.

На представленном изображении приведены результаты стравливания гидратированного слоя пентаоксида ванадия при сканировании туннельным зондом при напряжении смещения 0.1 В. Из полученной вольт-амперной характеристики можно сделать вывод, что проводимость гидратированой поверхности пентаоксида ванадия выше проводимости поверхности свежесколотой, вероятно, за счет ионной составляющей при смешанном типе проводимости [576]. Экспериментально показано, ЧТО гидратирование

поверхности требует времени порядка 6–10 ч, поэтому калибровку сканирующего туннельного микроскопа следует проводить на свежих сколах кристалла. Отметим, что описанных в [577] изменений под действием зонда микроскопа СТМ-изображений поверхности (001) скола кристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в проведенных в настоящей работе экспериментах не наблюдалось даже при 10-и 40-кратных сканированиях одного и того же участка поверхности.

## 7.2. Фазовые превращения в приповерхностных слоях сколов кристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> после отжига в вакууме

Далее (001) сколы (толщиной порядка 50 мкм) монокристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> подвергались вакуумному отжигу в вакуумно-напылительной установке ВУП-2000 при давлении остаточных паров <  $10^{-4}$  мм.рт.ст при температуре 450 (тип II) и 550°С (тип III) в течение 30 минут. Исходный образец до отжига – тип I. Образцы разделялись на несколько частей для исследований методами рентгеновской дифракции и СТМ. Для проведения рентгенофазового анализа образцы растирались в порошок. Типичная рентгенограмма образцов (типа II и III) представлена на рис. 7.5а. Сравнение с модельной рентгенограммой, рассчитанной по данным [578] для соединения V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, подтверждает сохранение фазы исходногоV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (тип I) и отсутствие других фаз в системе V-O. Совпадают также и спектры поглощения (рис. 7.56).



Рис. 7.5. Типичная рентгенограмма соединения  $V_2O_5$  после вакуумного отжига (тип II, III) (кривая 1). Модельная рентгенограмма (кривая 2), рассчитанная по данным [578] для соединения  $V_2O_5$  (а). Спектр поглощения образцов типа I (кривая 1) и III (кривая 3) (б).

Однако исследования методами СТМ поверхности образца типа II существенные морфологические продемонстрировали изменения, шероховатость поверхности выросла до 4 Å, в результате чего не удалось получить изображение с атомарным разрешением по методу постоянной высоты. Поверхность образцов типа III представляла собой сравнительно гладкую поверхность С отдельными островками чешуйчатой формы. Сканированием гладких участков было получено изображение с атомарным разрешением (рис. 7.6), с межатомным расстоянием a=3.1 Å и симметрией 6-го порядка. Учитывая, что из оксидов ванадия только V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кристаллизуется в тригональной сингонии (структурный тип - корунд, *a*=4.9717 Å, *c* =14.005 Å), можно предположить формирование на поверхности образца типа III в процессе отжига реконструированной по типу  $V_2O_3$  (0001)-(1/ $\sqrt{3} \times 1/\sqrt{3}$ ) [356].



Рис. 7.6. СТМ-изображения атомарной структуры поверхности образца V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> после вакуумного отжига (на вставке – автокорреляционная функция и фурье-образ этой поверхности).

Полученные параметры атомарной структуры (рис. 7.6) находятся в хорошем согласии с [356], в которой указанная сверхструктура на (0001) поверхности V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируется при низких парциальных давлениях кислорода в системе.

Можно предположить, что восстановление  $V_2O_5$  при вакуумном отжиге происходило поэтапно согласно схеме  $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow V_2O_3$  [579]. Наличие фазы  $V_2O_3$  в приповерхностных слоях подтвердили и данные РФЭС. Были исследованы образцы типов I и III. На рис.7.7 представлены спектры образцов в области энергий связи энергетического уровня 1*s* кислорода и 2*p* уровней ванадия. Спектр 1*s* уровня углерода, представленный на врезке в качестве репера, показывает, что калибровка прибора в процессе съемки спектров образцов не нарушается, поскольку сдвига линии не происходит.



Рис. 7.7. РФЭ спектр образцов типа I (кривая 1) и III (кривая 2) в области энергий связи O1s и V2p. Во врезке – спектр 1s линии углерода. *F*-интенсивность.

Энергетическое положение пика с энергией связи  $E_{ce}$  соответствует адсорбированному на поверхности углероду ( $E_{ce}$ = 284.5 эВ), который практически всегда присутствует на поверхности образцов и обычно исчезает после травления поверхности. Но поскольку требовалось исследовать только поверхностный слой образцов, они не подвергались ионному травлению. В то же время видно, что интенсивность пика углерода уменьшается после отжига образца, то есть отжиг приводит к некоторой очистке поверхности от адсорбированного углерода. Положение линии с энергией связи 530 эВ для типа I и 530.2 эВ для образца типа III соответствует энергетическому положению 1*s* линии кислорода в химической связи с металлом, но со сдвигом в сторону меньших энергий связи (табличные данные, полученные для эталонного объемного образца - 531 эВ [580]. Возрастание  $E_{cs}$  пика O1*s* образца типа I относительно образца типа III можно связать с процессами частичного восстановления оксида V<sup>5+</sup> в сторону промежуточных низших оксидов (рис.7.7), имеющих другую кристаллическую структуру и, соответственно, другие по величине длины химических связей.



Рис. 7.8. РФЭ спектр линии V2 $p_{3/2}$  с разложением на составляющие, образцы типа I (а) и III (б). *F*-интенсивность. На рисунке: 1-эксперимент, 2 -V<sup>5+</sup>, 3-V<sup>4+</sup>, 4-V<sup>3+</sup>, 5 -V<sup>2+</sup>, 6 -фон, 7 – подгонка.

На рис. 7.8 представлены РФЭ спектры линии V2 $p_{3/2}$  с разложением на составляющие. Подгонка производилась с использованием смеси функций Гаусса и Лоренца [581]. Видно, что у образца типа I доминирует фаза V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $E_{cB}$ =517.2 эВ) с некоторой примесью фазы V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $E_{cB}$ =515.7 эВ). После отжига ванадий восстанавливается с образованием фаз VO<sub>2</sub> ( $E_{cB}$ =516.7), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $E_{cB}$ =515.6) и незначительной примеси VO ( $E_{cB}$ =514.5 эВ). В идеальном случае *in situ* отжиг в камере спектрометра должен привести к исчезновению V<sup>5+</sup>, но появление его вновь может быть связано с тем, что был предоставлен образец, находившийся на воздухе после отжига в вакууме. Энергетические положения

пиков разложения отличаются друг от друга на величину  $\Delta E=1,1$  эВ, что соответствует табличным данным [580]. Таким образом, на основании проведенных исследований можно предположить, что в процессе вакуумного отжига кристаллов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в приповерхностной области формируется слоистая структура толщиной до нескольких нанометров V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с возрастанием степени окисления вглубь образца, что вполне логично учитывая условия отжига. Образования чешуйчатой формы (рис.7.6), видимо, связаны с присутствием на поверхности фазы VO.

На всех образцах проводились исследования температурной зависимости сопротивления. Для этого на противоположные стороны образцов наносились платиновые контакты. Определение температуры осуществлялось с использованием термопары медь-константан в диапазоне от 20 до 100°С. Напряжение на термопаре измерялось с точностью до 1 мкВ, что позволяет определить температуру по термопаре с точностью до 0.4К. Ток через образец измерялся с погрешностью 0.01 мкА. Линейные размеры образцов измерялись с помощью измерительного микроскопа с погрешностью 0.1мм.

Для образцов типа I и II, как видно из рис.7.9, температурная зависимость практически идентична в пределах погрешности эксперимента и соответствует поведению диэлектрика, которым при этих температурах является объемный V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Рис. 7.9. Температурная зависимость *I*- силы тока для образцов типов I, II, III (при *U*=0.5 В).

Совсем иначе ведет себя образец типа III. В процессе отжига сопротивление его снижается примерно в 5 раз, что связано с формированием в приповерхностной области слоев низших оксидов, которые при комнатной температуре являются полупроводником (VO<sub>2</sub>) и проводником ( $V_2O_3$ ). В дальнейшем, при повышении температуры при  $T = 61.5^{\circ}$ C наблюдается резкое снижение сопротивления. Эта температура близка к  $T_{\rm m}$  = 67°C фазового перехода в диоксиде ванадия (VO<sub>2</sub>)[354]. Можно предположить, что, как и в работах [357,358], переход в образцах типа III объясняется наличием фазы  $VO_2$ , которая в виде отдельных нитей или включений образуется в объеме  $V_2O_5$ в процессе электроформовки. Важно заметить, что наблюдаемое в образце III снижение T<sub>п</sub> до 61.5°C существенно для практического применения диоксида ванадия, например, в технологии "умных" окон и может быть обусловлено как дефектностью образовавшейся фазы VO<sub>2</sub>, так и поверхностными эффектами. Поскольку скачок сопротивления в области перехода достаточно мал, можно предположить, что в процессе электроформовки в объеме кристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образуется фаза VO<sub>2</sub> в виде включений. Ширина запрещенной зоны в кристаллах V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> порядка 2.16-2.59 eV [582], а в VO<sub>2</sub> порядка 0,7 эВ [583]. Для получения сравнительно прозрачных в видимом диапазоне пленок VO<sub>2</sub> используются толщины до 300-400 нм, что является не достаточно технологичным. В нашем случае можно получить композитные сколы, прозрачные в видимом диапазоне толщиной до 100 мкм, хотя и фазовый переход в них не так сильно выражен, как случае пленок VO<sub>2</sub>.

# 7.3. Термодеструкция приповерхностных слоев SiC в потоке атомов железа. Формирование композитных структур железо/графен

Для получения графена использовали методику вакуумной термодеструкции [584,585], когда при высоких температурах вследствие десорбции атомы кремния удаляются из приповерхностных слоев SiC, а оставшиеся атомы углерода образуют графеновый слой. В качестве подложек использовались

сколы кристаллов карбида кремния, выращенные в ИК РАН (далее в тексте обозначенные как образцы типа I). Исследования методами РД и КР позволили идентифицировать политип 6*H*-SiC в кристаллах карбида кремния (рис.7.10). На спектре КР образца типа 1 (рис.7.10б) имеются характерные для кристаллов 6*H*-SiC пики на частотах 771, 791, 970 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют поперечным (*TO*) и продольным (*LO*) оптическим модам колебаний [586].



Рис. 7.10. Рентгенограмма (а) и спектр КР (б) кристалла карбида кремния политип 6Н.

Кристаллы карбида кремния помещали в камеру вакуумной установки, после чего она вакуумировалась ( $P_{oct.} \sim 1.10^{-7}$  мбар). Вакуумную термодеструкцию кристаллов SiC проводили в течение 10 мин при температуре 1300°C без дополнительного осаждения атомов железа (образцы типа II). Образцы типа III и IV получены при осаждении атомов железа на поверхность SiC со скоростью 1,2 нм и 5,6 нм в минуту, соответственно, одновременно с процессом термодеструкции SiC.

Основными пиками графена и графита в спектре КР являются D, G, 2D и D' пики. G пик соответствует колебаниям атомов C в плоскости графена (растяжение – сжатие  $sp^2$  связей). D пик связан с наличием дефектов в структуре графена. Чем меньше отношение интенсивностей пиков  $I_D/I_G$ , тем выше степень структурного совершенства графена [587]. Идентификация

однослойного, двухслойного или многослойного графенов проводится по положению, ширине и форме 2D пика [587] (рис.7.11).



Рис.7.11. Сравнительные спектры КР исследуемых образцов в области 1500 см<sup>-1</sup> (а) и 2650 см<sup>-1</sup> (б). Для образца типа IV приведены спектры с разных островков графена(графита).

В случае однослойного графена пик должен иметь симметричную форму, малую ширину (около 30 см<sup>-1</sup>) и высокую интенсивность по сравнению с G пиком. КР спектры образцов типа II, III, IV, полученные с разных поверхностных областей, обнаруживают островковую структуру графена на поверхности SiC. В образце типа II преобладают островки многослойного дефектного графена, т.к. 2D пик заметно уширен. Положения D, G и D' пиков имеют типичные значения для электрически нейтрального, без механических  $CM^{-1}$ , составляют 1332 1580см<sup>-1</sup>, 1620  $CM^{-1}$ напряжений графена И соответственно. В образце типа III, полученном при аналогичных условиях, но при слабом встречном потоке атомов Fe, обнаружен монослойный графен (ширина на полувысоте 2D пика 25 см<sup>-1</sup>) с малым количеством дефектов. G пик сдвинут на 4 см<sup>-1</sup> до 1584 см<sup>-1</sup>, что говорит о появлении зарядовых примесей или механических напряжений в графене. Пиков оксидов железа на КР-

спектрах, измеренных непосредственно после получения образцов, не наблюдается. Дополнительные измерения спектров КР проводились после длительного нахождения образцов в атмосферных условиях, однако пиков оксида железа также обнаружено не было. По всей видимости, атомы железа растворяются в слоях графена. Элементный микроанализ, проведенный с островка графена на образце типа III, продемонстрировал содержание железа менее 0,01 ат. % (рис.7.12).



Рис. 7.12. РЭМ –изображение и результаты микроанализа с поверхности островка графена на образце типа III.

Однако можно наблюдать магнитный отклик в области более плотного сосредоточения атомов железа (рис.7.13).



Рис.7.13. Результаты магнитно-силовых имерений на образце типа III: а-топография, б-магнитный контраст.

В образце типа IV, полученном при сильном встречном потоке атомов Fe, наблюдается на поверхности островковая структура как графита, так и монослойного графена (ширина на полувысоте 2D пика 15 см<sup>-1</sup>). Заметим, что в данных спектрах интенсивность сигнала КР упала в несколько раз по сравнению с образцом типа II, что связано с наличием слоя железа на поверхности графена и графита, что подтверждается зондовой микроскопией. Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Слабые потоки атомов железа осаждаются и диффундируют по поверхности образца карбида кремния. Соударяясь, они частично разбивают слоистую структуру графеновой решетки, формируя эпитаксиальный монослой. При сильных потоках железа, количество осаждаемых атомов преобладает над диффундирующими по поверхности, вследствие чего образец IV покрывается слоем железа. Для обнаружения и более детального изучения роли железа в формировании поверхности образца типа III была использована методика РФЭС (рис. 7.14).



Рис. 7.14. Обзорный РФЭ-спектр поверхности образца типа III. На спектре присутствуют спектральные линии основных исследуемых элементов, а также спектры Ожепереходов  $O_{KVV}$  и  $C_{KVV}$ .

Фазовый анализ и определение валентного состояния элементов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре SPECS в режиме постоянной энергии пропускания

энергоанализатора 15 эВ с использованием MgKa – излучения (1253,6 эВ). Идентификация химического состояния элементов проводилась С использованием справочных данных. Экспериментальные данные РФЭС обработаны с помощью пакета программ CasaXPS [588]. Спектральные линии аппроксимировались суперпозицией функций Гаусса и Лоренца (50% на 50%). Пики плазмонных потерь с  $E_{cB} \sim 315$  эВ и сорбированного поверхностью кислорода (*E*<sub>св</sub> ~ 740-800 и 530 эВ) одинаковы на рабочей и обратной сторонах образца и далее не рассматриваются. Полученный элементный состав поверхности образца типа III представлен в таблице 7.1.

Таблица 7.1. Элементный состав поверхности образца типа III

С	Fe	Si	0
69	1	20	10

На рис.7.15а представлен РФЭ спектр углерода, соответствующий 1*s*орбитали. Имеются четыре основные компоненты. Пик 1 в области 287 эВ может относиться к сорбированному кислороду.



Рис.7.15. РФЭ-спектры линий: C1*s* углерода (а), Si2*p* кремния (б), Fe2*p* железа (в), O1*s* (г) кислорода и их разложение на составляющие.

Пик 2 с Е<sub>св</sub>=285.8-286 эВ относится к углероду в конденсированном признаков разупорядочение, состоянии С присутствием аморфизация, нарушения структуры, либо имеется  $sp^3$  – гибридизация [589]. Основной пик 3 с энергией связи E<sub>св</sub>=284.6 эВ характерен для связи С-С в графите, аморфном углероде или в фуллеренах. Согласно [590], он может быть связан с графеновым слоем. На начальных стадиях роста 1s- пик углерода имеет энергию связи 283.0 эВ, а после образования сплошного слоя графена энергия связи возрастает до 284.4 эВ. Пик 4 с *E*<sub>св</sub>~283 эВ соответствует связи С-Si [580]. В этот же пик разложения должна давать вклад связь C-Fe (E<sub>св</sub>=283.4 эВ), но концентрация железа по расчету очень мала, по сравнению с кремнием, и вкладом связи C-Fe можно пренебречь. Спектр кремния Si2p (Puc.7.156) содержит две компоненты с  $E_{cb}$  = 102.8 эВ (1) - связь Si-O и  $E_{cb}$  = 100.6 эВ (2) связи Si-C в решетке карбида кремния. Спектр Si2s (Рис.7.15б) обычно не исследуется, поскольку в его интенсивность могут давать вклад как Si2*p* спектра, плазмонные потери вследствие малого энергетического расстояния между ними, так и спектры неконтролируемых примесей, например, серы. На Рис.7.15в. представлен РФЭ-спектр Fe2p. Основной максимум  $(E_{cs}=706.7 \text{ эB})$  можно было бы отнести к неокисленному железу, но он сдвинут в сторону больших E<sub>св</sub> на 0.4-0.5 эВ относительно металлического железа (*E*<sub>св</sub>=707.2 эВ). Этот сдвиг можно связать с влиянием углерода, то есть с образованием химической связи Fe-С [590-592]. Разложение спектра проблематично в связи со сложной мультиплетной структурой 2p спектров 3dметаллов [593]. На рис.7.15д представлен РФЭ спектр O1s, который можно разложить на 3 компоненты. Пик с E<sub>св</sub>=533 эВ (1) связан с наличием связей кислорода с углеродом и может возникать за счет сорбированных поверхностью образцов газов при их перемещении из отжиговой камеры в камеру прибора РФЭС. Пик с максимальной интенсивностью (2) соответствует связи O-Si, в него же может давать вклад адсорбированный кислород. Поскольку на спектрах КР оксидов железа обнаружено не было, их роль в образовании изучаемых слоев на поверхности кристаллов карбида кремния

пренебрежимо мала (пик 3). В основном весь кислород связан с кремнием (рис.7.15б, рис.7.15д).

### Исследование электрофизических свойств

Для исследований топографии поверхности образцов до отжига и после использовалась туннельная микроскопия, однако, вследствие сравнительно высокого поверхностного сопротивления (удельное сопротивление ~ 6,8 Ом\*см), получить стабильное микроскопическое изображение поверхности не удалось. Образцы типа I до вакуумного отжига демонстрировали слабые выпрямляющие свойства (рис.7.16.а), наблюдавшиеся при исследовании вольтамперной характеристики (ВАХ) на границе раздела поверхность-объем кристалла. Данный эффект обычно связывают с активным поверхностным слоем, имеющим тип проводимости противоположный объему, в данном случае *p*-типа.



Рис.7.16. ВАХ образцов: тип I –поверхность-объем(а), тип II –поверхность-объем (б), тип II – вдоль поверхности (в). Различным цветом обозначено противоположное направление токов.

После отжига образцов (тип II) по ВАХ наблюдалось увеличение напряжения пробоя при обратном смешении и напряжение открытия при прямом

смещении (рис. 7.16б). Ток насыщения был близок к нулю. Наблюдается также многократное увеличение проводимость ВДОЛЬ поверхности, 0 чем свидетельствуют данные ВАХ (рис.7.16в). При этом удельное сопротивление при комнатной температуре образца возросло и достигло 2000 Ом\*см. С учетом данных ВАХ (рис.7.16 в), свидетельствующих о резком уменьшении сопротивления в приповерхностном слое, можно предполагать, что у нас сформировалась двухфазная система – объемный полупроводниковый кристалл SiC, обладающим высоким сопротивлением, С поверхностной фазой c высокой проводимостью, предположительно графеновой фазой. С наличием графеновой фазы на поверхности SiC можно связать увеличения напряжения открытия контакта порядка 0,4 В (рис.7.16б), а также малые обратные токи, определяемые только неосновными носителями в SiC и термоэлектронной эмиссией электронов из графена.

Для образцов типа III были измерены ВАХ в различных точках поверхности (рис.7.17), которые демонстрировали выпрямляющий эффект при обратных токах насыщения близких к нулю и значительном увеличении критического напряжения пробоя до 10 В, что для системы графен-SiC [366-373] является хороших результатом.



Рис.7.17. ВАХ образца типа III снятая в нескольких точках (1-а,2-б): граница раздела поверхность-объем. Оптическое изображение (3х4 мкм) области содержащей точку 1 (в).

Был рассчитан барьер Шоттки для ВАХ полученной в точке 1 (рис.7.17а) поверхности образца типа III. Для определения параметров барьера

был использован метод расчета по Родерику [594]. Этот метод позволяет получить характеристики диода, а именно коэффициент неидеальности (n) и высоту барьера Шоттки  $(E_b)$  без необходимости измерений ВАХ при различных температурах образца. Согласно [595], ВАХ диода Шоттки можно записать в виде:

$$I = I_0 \exp(qV/nkT)[1 - \exp(-qV/kT)]$$
(7.1)

Где  $I_0 = A^{**}T^2 Sexp(-qE_b/kT)$  – ток насыщения, V – напряжение, q – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура,  $A^{**}$  - эффективная постоянная Ричардсона, S – эффективная площадь контакта.

Таким образом, построение для точки в координатах  $\ln[(I)/(1-\exp(-qV/kT))]$  от *V*, прямая аппроксимация линейного участка y = a+bx и экстраполяция полученной кривой позволяют получить коэффициенты  $b = \ln(I_0)$  и a = q/nkT, из которых и рассчитываются  $E_b$  и n, а именно:

$$n = q/akT \tag{7.2}$$

$$E_{\rm b} = \frac{kT}{q} \ln(\frac{A^{**}T^2 S}{I_0}) \tag{7.3}$$

Измерения ВАХ проведены при T = 300К, следовательно  $kT/q = 8,617*10^{-5}*300$ = 2,585\*10<sup>-2</sup>эВ. Эффективную постоянную Ричардсона часто принимают равной модифицированной постоянной Ричардсона [595]:

$$A^{**} = A^{*} = 4\pi m^{*} q k^{2} / h^{3} = 120,173^{*} (m^{*} / m) [A/cm^{2} K^{2}], \qquad (7.4)$$

где  $m^*$  - эффективная масса основных носителей заряда, *m*-масса электрона, h - постоянная Планка. Используемый в данной работе политип 6H-SiC- при T = 300К обладает  $m^* = 0,42m$  в поперечном направлении [596] и  $m^* = 0,20m$  в продольном [597]. Для расчетов была использована масса для поперечного направления, так как исследовался ток вдоль поверхности

$$A^{**} = 120,173*0,42 = 50,473[A/cm^2K^2].$$
 (7.5)

Эффективная площадь контакта принята  $S = 1 \text{ mm}^2$ .



Рис. 7.18. Зависимость  $\ln[(I)/(1-\exp(-qV/kT))]$  от V для точки 1.

Построением зависимости  $\ln[(I)/(1-\exp(-qV/kT))]$ от V для точки 1 (рис.7.18) и используя уравнения (7.2) находим коэффициент неидеальности: *n* 11.334. Общепринято коэффициент связывать неидеальности С рекомбинацией в области объемного заряда и с влиянием поверхностных каналов [598]. Поскольку у нас контакт металл-полупроводник, который отличается низкой концентрацией неосновных носителей, то высокое коэффициента неидеальности можно связать с поверхностными значение каналами в дефектном поверхностном слое графена. А высоту барьера можно определить из уравнения (7.3):  $E_b = 0,025851*[10,72+26,064] = 0,95$  эВ.

В широком пределе, изменялось, напряжение открывания для различных областей образца типа III (рис.7.17) от 1,7 В до 3,4 В. Это по видимому, связано с зависимостью высоты барьера в графене от локального взаимодействия в системе металл-графен [599,600]

Подтверждением выпрямляющих свойств образца типа III является исследование в режиме сопротивления растекания (рис.7.19). На рис. 7.19 (I) представлена топография поверхности образца. На рисунках 17(II) и 17(III) представлена карта распределения тока при прямом и обратном смешении
снятая с этого участка. Можно наблюдать, что при обратном смещении наблюдается фоновый шум, в то время как при прямом смещении визуализируется локальное распределение проводимости (светлые участкиобласти с минимальным сопротивлением, предположительно островок графена).



Рис. 7.19. СТМ-картины поверхности в режиме сопротивления растекания: І - топография, ІІ-карта распределения тока при прямом смещении, ІІІ -карта распределения тока при обратном смещении.

Образец типа IV при осаждении атомов железа на поверхность SiC со скоростью 5,6 нм в минуту покрывался сплошным слоем железа (рис.7.20) с ВАХ типа "короткое замыкание".



Рис. 7.20. СТМ изображение пленки железа на поверхности образца типа IV.

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 7

Проведено комплексное исследование поверхности свежего (001) скола монокристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (тип I), в том числе и образцов, подвергнутых дополнительному вакуумному отжигу при температурах 450°С (типа II) и 550°С (типа III). СТМ-исследование поверхности образца типа I показало, что полученное изображение позволяет с высокой точностью определить геометрические параметры решетки кристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Образующаяся на поверхности (001) скола кристалла наноструктура, представляющая собой атомно-гладкие ступени, может быть использована в качестве эталона при калибровке сканирующего туннельного микроскопа в направлении нормали к поверхности образца (вдоль оси z), высота ступеней кратна параметру ячейки c=4.37 Å. Выявлены процессы гидратирования поверхности скола кристалла, которые приводят к разрушению атомно-гладкой структуры и могут охватывать слои глубиной до 5 нм, однако гидратирование поверхности требует времени (6-10 ч). Поверхность образца типа II отличалась повышенной шероховатостью, а СТМ-исследование образца типа III позволило обнаружить гладкие участки поверхности с регулярной симметричной структурой, которые можно рассматривать как реконструированную (0001)плоскость кристаллической фазы V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со структурой корунда. Применение метода РФЭС показало значительное изменение характера связей между атомами в поверхностных слоях монокристалла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при его вакуумном отжиге, что интерпретировано как частичное восстановление ионов  $V^{5+}$ до  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  и даже V<sup>2+</sup>. Наблюдаемые после вакуумного отжига изменения затрагивали только  $V_2O_5$ приповерхностные слои монокристалла И ЭТО проявлялось в исследованиях методами СТМ, РФЭС и рентгеновской дифракции. При исследовании температурной зависимости сопротивления образца типа III обнаружен изгиб при температуре 61.5°С, характерный для фазового перехода в соединении VO<sub>2</sub>. Полученные результаты позволяют использовать свежие (001) сколы кристаллов пентаоксида ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и поверхности кристаллов типа III с реконструированной по типу  $(1/\sqrt{3} \times 1/\sqrt{3})$  плоскости (0001) V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в

качестве эталонной меры при калибровке СТМ в атмосферных условиях, как в направлениях вдоль поверхности (x,y).

В работе проведено исследование влияния потоков металлического железа 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 осаждаемых на поверхность карбида кремния в процессе вакуумной термодеструкции. При небольшой скорости потока железа (~1 нм/мин), когда железа осаждаются и атомы активно мигрируют ВДОЛЬ поверхности наблюдается преимущественное содержание монослойного графена. Железо частично растворяется в графеновых слоях без образования нанокристаллов, кластеров и т.п. Можно предположить, что мигрирующие атомы железа способны разбить формирующуюся в процессе вакуумной термодеструкции многослойную структуру графена. При интенсивных потоках железа (скорость ~5,6 нм/мин), когда миграционная активность адатомов железа минимизирована давлением потока, образуются 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 порядка 0,95 эВ И напряжениями пробоя при обратном токе до 10 В. В отсутствие потоков процессе термодеструкции на поверхности карбида кремния железа в обнаружен только многослойный графен с различным содержанием дефектов. Такая система обладает выпрямляющими свойствами с низким порогом пробоя.

## Основные результаты

Главной целью диссертационной работы являлось обнаружение И обоснование закономерностей твердофазных превращений В приповерхностных слоях кристаллов различной структуры и химического в процессе отжига в различных средах и изучение возможностей состава управления ими при использовании в качестве подложек для эпитаксиального наращивания наносистем с заданными свойствами. Этим объясняется спектр применением самых исследований с разных методов исследования структурно-фазового состава, электрофизических, магнитных, оптических свойств широкого набора материалов, которые были выполнены в цикле работ, представленных в диссертации. В качестве практического и научного вклада, было проведено последовательное выявление морфологических особенностей твердофазной перестройки поверхности сапфира, изучено фазообразование в приповерхностных слоях оксидов ванадия и карбида кремния и проведено систематическое исследование их внедрения в эпитаксиальные технологии. Развитые подходы и методики были использованы для формирования эпитаксиальных наноструктур с физическими свойствами, отвечающими требованиям современной электроники.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ РАБОТЫ

- 1. Разработан комплексный подход, позволяющий проводить управляемую поверхности рекристаллизацию 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 граней шероховатости; энергии сингулярных И развитие рельефа поверхности электростатического сапфира путем внедрения примесных атомов титана в приповерхностные слои сапфира; создание в приповерхностных слоях кристаллов пентаоксида ванадия  $V_2O_5$ на основе низших оксидов, существенно расширяющее гетероструктур  $V_2O_5;$ функциональность вакуумную термодеструкцию поверхности кристаллов SiC в потоке атомов железа с образованием композитных железа с графеновыми слоями, проявляющих структур выпрямляющие свойства.
- 2. Впервые продемонстрировано ориентирующее влияние упорядоченной террасно-ступенчатой наноструктуры (ТСН) на процессы гетерогенного зародышеобразования материалов значительной величиной co несоответствия параметров решеток (до 18 процентов) при отсутствии структурно-геометрического подобия решеток. Ступени поверхности области стока, так и области с облегченной проявляют себя как миграционной активностью адатомов, вследствие чего на них формируются преимущественно центры гетерогенного зародышеобразования. Было установлено, зародышеобразование ЧТО 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 наностровков.
- **3.** Впервые установлена зависимость плазмонных 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<sup>°</sup>) на сапфире прямой нитридизацией в предварительно атмосфере азота нанесенных алюминиевых слоев. Предложена формирования регулярного методика 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 мT. 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 ромбоздрической фазы мультиферроика феррита висмута с зернистой структурой, в которой методами магнитно-силовой микроскопии обнаружен эффект магнитоэлектрического переключения при напряжениях порядка ±10В без нанесения обменно-связанных слоев.
- 6. Впервые получены данные, характеризующие структуру, электрофизические и оптические свойства тонких пленок системы β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением исходных компонентов в сплаве In-Ga на подложках сапфира TCH различных ориентаций. В частности, продемонстрирована с зависимость электрических и фотопроводящих свойств тонких пленок системы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от фазового состава и структурного совершенства. Для пленок с содержанием компонентов In/Ga(~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 In/Ga (~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, что ранее было отмечено для пленок на основе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- 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* = 3.563 Å и *b* = 11.510 Å в направлениях вдоль поверхности (x,y) и *c* = 4.369 Å 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. Впервые найдены условия формирования композитных структур железа с однослойными и многослойными графеновыми слоями на поверхности кристаллов карбида кремния, обладающих выпрямляющими свойствами.

Автор с огромной благодарностью посвящает эту работу своим учителям д.ф.-м.н. В. М. Каневскому, д.ф.-м.н. Асадчикову В.Е., к.ф.-м.н. Буташину А.В., к.ф.-м.н. Власову В.П.

Автор также выражает глубокую признательность д.ф.-м.н. А.С. Авилову, д.ф.-м.н. М.Х. Рабаданову, к.х.н. Е.В. Раковой, к.ф.-м.н. А.А. Коновко, к.ф.м.н. А.М. Исмаилову, к.ф.-м.н. В.И. Михайлову, к.ф.-м.н. С.Н. Сульянову, к.ф.м.н. Б.В. Набатову, к.ф.-м.н. Б.С. Рощину, к.ф.-м.н. Р. Г. Валееву, Л.С. Спиридоновой, В.Ф. Виноградову, У.П. Скворцовой, молодым сотрудникам А.Б.Колымагину, И.С. Волчкову, А.М. Ополченцеву, Д.Ю. Елчину за постоянную помощь в работе, а также всем своим коллегам из Института особенно лаборатории кристаллографии И роста тонких пленок И неорганических наноструктур за помощь, сотрудничество и конструктивное, теплое участие на разных стадиях работы.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Е.А. Вовк и другим сотрудникам Института монокристаллов НАН Украины (г. Харьков) за содействие работе.

Отдельно хотелось бы поблагодарить ныне покойных д.ф.-м.н., профессора Рабаданова Рабадана Абдулкадыровича, моего первого научного руководителя и к.ф.-м.н. Смирнова Игоря Сергеевича, который всячески помогал в работе.

## Список литературы

- 1. Гареева З.В. и др. Магнитоэлектрический эффект и типы магнитного упорядочения в пленках мультиферроиков // Письма о материалах. 2013. Т.З. С. 99.
- Shirsath Sagar E., Liu Xiaoxi., Yasukawa Yukiko., Li Sean., Morisako Akimitsu // Scientific Reports (Nature Publisher Group), London. –2016.–V. 6.– C. 30074.
- 3. Sun Q., Han J. Heteroepitaxy of Nonpolar and Semipolar GaN. In: Pearton S. (eds) «GaN and ZnO-based Materials and Devices» // Springer Series in Materials Science, Springer, Berlin, Heidelberg.2012.156.
- 4. Урусов В.С., Дубровинская Н.А., Дубровинский Л.С. Конструирование вероятных кристаллических структур минералов М.: МГУ, –1990.– 128 с.
- Snow E., Grove A., Fitzgerald D. Effects of ionizing radiation on oxidized silicon surfaces and planar devices // Proceedings of the IEEE. – 1967. – V. 55. – N. 7. – P. 1168.
- PashleyD.W. A historical review of epitaxy, in Epitaxial Growth (Part B), ed. by J.W. Matthews //Academic Press, New York.- 1975.- pp. 1-27
- 7. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков // Соровский образовательный журнал. 1999. Т. Химия, № 4. С. 35-39.
- 8. Huth M., Ritley K., Oster J., Dosch H. and Adrian H.// Adv. Funct. Mater. 2002. –№ 12. P.333.
- 9. Renaud G., Villete B., Vilfan I., Bourret A.// Phys. Rev. Lett. –1994. V. 73. № 13. –P. 1825.
- 10. Godin T.J., LaFemina J.P.// Phys. Rev. B.-1994. V. 49. № 11. P. 7691.
- 11. Данько А.Я., Ромм М.А., Сидельникова Н.С. и др. // Поверхность. 2005. № 11. С. 85.
- Yoshimoto M., Maeda T., Ohnishi T., et. al. Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication // Appl. Phys. Lett. –1995. – V. 67. –P. 2615.
- 13. Dienes G.I., Welch D.O. // Phys. Rev. -1975.-7. P. 3060.
- 14. Shiratsuchi Y., Yamamoto M., Kamada Y. Surface structure of self-organized sapphire (0001) substrates with various inclined angles // Japanese J. Applied Physics.-2002.- V. 41.- P. 5719.
- 15. Heffelfinger J.R., Carter C.B.Mechanism of surface faceting and coarsening // Surf. Sci. -1997.- V. 389.-P. 188.
- Pham Van L., Kurnosikov O., Cousty J.Evolution of step on vicinal (0001) surfaces of α-alumina // Surf. Sci.-1998.- V. 411.-P. 263.
- 17. Lintz M., Bouchiat M.-A. Observation of the diffraction of helium-neon laser beam on the monoatomic steps of vicinal sapphire surface // Surf. Sci. –2002.–V. 511.–P. L319.
- Cui J., Sun A., Reshichkov M., et. al. Preparation of sapphire for high quality III-nitride growth // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.-2000.-V.5.-P.7.
- 19. Shen X.Q., Matsuhata H., Okumura H. Reduction of the threading dislocation density in GaN films grown on vicinal sapphire (0001) substrates // Applied Physics Letters.-2005.-V. 86.-P. 021912.
- Shen X.Q., Okumura H. Surface step morphologies of GaN films grown on vicinal sapphire (0001) substrates by rf-MBA // J. Crystal Growth.- 2007.-V. 300.- P. 75.
- 21. Liu Y., Zhang J. Effect of sapphire annealing on the structural properties of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy // Physica B.- 2010.-V.405.-P. 1643.
- 22. Chen L. et al., Step-Edge-Guided Nucleation and Growth of Aligned WSe<sub>2</sub> on Sapphire via a Layer-over-Layer Growth Mode //ACS Nano 9.– 2015.–P.8368-8375.
- Ismach A., Kantorovich D., Joselevich E. Carbon nanotube graphoepitaxy: highly oriented growth by faceted nanosteps // J. Am. Chem. Soc. –2005. – V.127.– P. 11554.
- 24. Cuccureddu F., Usov V., Murphy S., Coileain C.O. Planar nanowire arrays formed by atomic-terrace low-angle shadowing // IV Shvets. Review of Scientific Instruments .- 2008. -79 (5) 053907.
- 25. Son J.Y., Lim S.J., Cho J.H., et al. Synthesis of horizontally aligned ZnO nanowires localized at terrace edges and application for sensitivity gas sensor // Applied Physics Letters.- 2008.-V. 93.- P. 053109.
- Kurnosikov O., Pham Van L., Cousty J. About anisotropy of atomic-scale height step on (0001) sapphire surface // Surface Science. –2000.–V. 459.–P. 256.
- Saw K.G. Surface reconstruction of α-(0001) sapphire: an AFM, XPS, AES, and EELS investigations // J. Mater. Sci.-2004. -V. 39. -P. 1211.
- Wang R. et al. Atomic Step Formation on Sapphire Surface in Ultra-precision Manufacturing // Sci. Rep. -2016. -V. 6. -P. 29964.
- 29. Manasevit H.M., Simpson W.I. Single-crystal silicon on a sapphire substrate // J. Appl. Phys. 1964.– V. 35.– P. 1349.
- Dubbelday W.B. Residual strain and defects in solid phase epitaxial regrown Si and SiGe on saphire and device application // Diss. PhD in Electrical engineering/ W.B. Dubbelday — San Diego. – 1998. – 165 p.
- 31. Bernardini F., Fiorentini V. // Phys. Rev. B. -1998.- V. 57.- P. 9427.
- 32. Den Baars S., Nakamura Sh., SpeckJ. // Compound Semiconductor.-2007.- V. 13.- № 6. -P. 37.
- 33. ArakiM., MochimizoN., HoshinoK., and TadatomoK. Effect of misorientation angle of r-plane sapphire substrate on a-plane GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy // Jpn. J. Appl. Phys.-2008,-47(1),-P. 119.

- 34. Park S. H., Park J., Moon D., Kim N., You D. J., Kim J., Yoon E. Effects of a-plane sapphire substrate tilt angles on the growth behavior of nonpolar a-plane GaN // Journal of the Korean Physical Society, -2011, -58(41), -P. 906.
- Chia-Hung Lin et al Effects of AlN buffer layer thickness on the crystallinity and surface morphology of 10-μmthick a-plane AlN films grown on r-plane sapphire substrates // Applied Physics Express. – 2016. –V. 9. – P. 081001.
- 36. Komurasaki H., Isono T., Tsukamoto T., Ogino T. //Applied Surface Science. 2012. V. 258(15). P. 5666.
- MaedaT., YoshimotoM., OhnishiT., LeeG.H., KoinumaH. Orientation-defined molecular layer epitaxy of -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films // J. Cryst. Growth.-1997.- V. 177.-P. 95.
- MadelM., NeusserG., SimonU., MizaikoffB., ThonkeK. C-plane ZnO on aplane sapphire: Inclusion of (1101) domains // J. Cryst. Growth.-2015.- V.419.- P. 128.
- 39. Takagi Y., Miyagawa R., Miyake H. and Hiramatsu K. HVPE growth of c-plane AlN on a-plane sapphire using nitridation layer // Phys. Status Solidi (c).- 2011.-V. 8-P. 470.
- 40. LeeH., YuriM., UedaT., HarrisJ.S., SinK. // J. Electron. Mater. -1997.- V. 26 -P. 898.
- 41. PaskovaT., SvedbergE.B., HenryA., IvanovI.G., YakimovaR., MonemarB. // Physica Scr. -1999.- V. 79.-P. 67.
- Chern M., Huang Y., Xu W.A-plane sapphire: A well-matched substrate for epitaxial growth of indium tin oxide // Thin Solid Films. – 2007. –V. 515.–P. 7866.
- Kametani K., ImamotoH., Fujita Sh. Formation of ZnO nanodot arrays along the step edges on R-face sapphire by metalorganic chemical vapor deposition //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.-2006.
  -V. 32. -T. 1-2. -P.33.
- 44. БахолдинС.И., Маслов В.Н. *Моделирование поверхностных энергий кристаллов сапфира* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 6. С. 1213.
- 45. НосовЮ.Г., БахолдинС.И., КрымовВ.М. // ЖТФ.-2009. Т.79.-№2.- С.76.
- 46. CuriottoS., Chatain D. Surface morphology and composition of c-, a- and m- sapphire surfaces in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> environments // Surface Science.-2009.-V.603.-P. 2688.
- 47. SimeonovK., LedermanD. // Surf. Sci. -2009. -V.603.- P. 232.
- Yuki Tokumoto, Hyun-Jae Lee, Yutaka Ohno, Takafumi Yao, Ichiro Yonenaga// Materials Transactions.-2012.-V. 53.-No. 11.-P. 1881.
- 49. Doppalapudi D., Iliopoulos E., Basu S.N., Moustakas T.D.// Journal of Applied Physics. 1999.-85.-P. 3582.
- 50. KatoT., OhsatoH., OkudaT., KungP., SaxlerA., SunC., and RazeghiM. // J. Cryst. Growth.-1997.-V.173.-P. 244.
- 51. Baliga B. // J. Silicon Carbide Power Devices. World Scientific- 2005.
- 52. RollingsE., GweonG.-H., ZhouS.Y., MunB.S., McChesneyJ.L., HussainB.S., FedorovA.V., FirstP.N., de HeerW.A., LanzaraA. // J. Phys. Chem. Solids.-2006. -V.67.- P. 2172.
- 53. EmtsevK.V., SeyllerTh., SpeckF., LeyL., StojanovP., RileyJ.D., LeckeyR.G.C. // Mater. Sci. Forum.-2007. -556/557, 525.
- Czternastek H. ZnO Thin Films Prepared by High Pressure Magnetron Sputtering //Optoelectronics Review. Vol. 12. No. 1. 2004. pp. 49-52.
- 55. Gu G., Nie Sh., Feenstra R.M., Devaty R.P, Choyke W.J., Chan W.K., Kane M.G. // Appl. Phys. Lett. –2007. –V.90. – P. 253 507.
- Dikovska A. Og., Atanasov P. A., Vasileva C., Dimitrov I. G. and Stovanchov T. R. Thin ZnO Films Produced by Pulsed Laser Deposition// Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. Vol. 7. No. 30. 2005. pp. 1329-1334.
- 57. Geim A.K., Novoselov K.S. //Nature Mater. 2007.-V.6.-P. 183.
- 58. Karpan V.M., Giovannetti G., Khomyakov P.A., Talanana M., Starikov A.A., Zwierzycki M., van den Brink J., Brocks G., Kelly P.J. Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters // Phys. Rev. Lett. –2007.–V.99.–P.176602.
- KarpanV.M., KhomyakovP.A., StarikovA.A., GiovannettiG., ZwierzyckiM., TalananaM., BrocksG., BrinkJ.V.D., KellyP.J. Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or grapheme // Phys. Rev. B.-2008. -V.78. -195419.
- 60. Izquierdo J.et al. // Phys. Rev. B.-2000. -V.61. -P. 13639.
- 61. LorenzR., HafnerJ. // Phys. Rev. B.-1996. -V.54. P. 15937.
- 62. YuX. Z., HwangC. G., JozwiakC. M., KohlA., SchmidA. K., and Lanzara A. New synthesis method for the growth of epitaxial graphene // J. Elec. Spec. Relat. Phenom. 2011.–V.184. P. 100.
- CamaraN., JouaultB., JabakhanjiB., CaboniA., TiberjA., ConsejoC., GodignonP., and Camassel J. Multidimensional characterization, Landau levels and Density of States in epitaxial graphene grown on SiC substrates // Nanoscale Res. Lett. – 2011. – V.6. – P. 141.
- 64. Ozgur U., Alivov Y. J., Liu C. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -V.98- P.041301.
- 65. Fan J. C., Sreekanth K. M., Chang S. L. et al. // Progress in Materials Science. 2013. V.58. P. 874.
- 66. Yeong S. H., LeeJ. W. // Thin Solid Films.- 2003.-V.435.- № 3.- P.78.
- Zhukov R. N., Bykov A .S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. // Journal of Alloys and Compounds .- 2014.-V.586.-P.336.
- 68. Du X. L., Murakami M., Jwaki H., YoshikawaA. // Phys. Stat. Sol. -2002. -V.192. P.183.

- 69. YongX., MadelM, ZoberbierTh. Enforced c-axis growth of ZnO epitaxial chemical vapor deposition films on aplane sapphire //ReiserAppl. Phys. Lett. –2012. –V.100.–P.182101.
- Saraf G., Lu Y., Siegrist T. *In*-plane anisotropic strain *in a*-ZnO films grown *on* r-sapphire substrates // Applied Physics Letters. – 2008. – V.93. – Issue 4. – id. 041903
- 71. Liu Y. Z., Ying M. J., Du X. L. et al. // J. Crystal Growth. 2006. V.290 P.631.
- 72. Zeng Z. Q., Liu Y. Z., Huan H. T. et al. // Appl. Phys. Lett. -2007. -V. 90. -P.081911.
- 73. Nakahara K., Takasu H., Fons P. et al. // J. Crystal Growth.- 2001.-V.923.-P.227.
- 74. Kim J. G., Han S.K., Yang S.M.et al. // Thin Solid Films.- 2010.-V.519.- №1.- P. 223
- 75. Trautnitz T., Sorgenfrei R., FiederleM. // J. Cryst. Growth. 2010. -V.312.-P. 624.
- 76. Yang P., Yan H., Mao S. et al. // Adv. Funct. Mater. -2002. -V.12. -№ 5. P.331.
- 77. Wang X., Wang X., Summers C.J. et al. // Nano Lett. -2004. -V.4-№ 3. P. 423
- Aleksandra B. D., Xinyi Chen, Yu Hang Leung, Alan Man Ching. ZnO nanostructures: growth, properties and applications // J. Mater. Chem. – 2012.–V. 22.– P. 6526.
- 79. PanC., Dong L., WangZh. L.et al. // Nature Photonics.-2013.-V. 7-P. 752.
- Fontcuberta A., Dayeh M. Sh., Jagadish Ch. //Semiconductor Nanowires I: Growth and Theory. AcademicPress. -2015.– P. 324.
- М.В. Евстафьева, А.Н. Редькин, Е.Е. Якимов Сравнение сенсорных характеристик массивов наностержней и плёнок оксида цинка при облучении ультрафиолетовым светом // Микро- и наносистемная техника. – 2016. – Т 12. –. Вып. 12. – С.729-732.
- 82. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука. 1977. 303 с.
- 83. Lee C. Y. TsengT.Y, Li S.Y., LinP. //Tamkang Journal of Science and Engineering. 2003. V. 6. N. 2. P.127.
- XuT., SulerzyckiJ., NysJ. P. , PatriarcheG. , GrandidierB., Stiévenard D. // Nanoscale Research Letters. –2011. V. 6. – P.113.
- 85. Zhang Z., Wang S.J., Yu T., Wu T. // J. Phys. Chem. C. -2007.-V. 111.- №47.- P. 17500.
- 86. Shan G., Zong M. etal. // J. Colloid Interface Sci. -2008.-V. 326.-P. 392.
- 87. Borisov D.et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2010.-V. 9.- P. 10.
- 88. Jasinski J., Liliental&Weber Z. // Appl. Phys. Lett. -2003.-V. 14.- P. 2811.
- 89. Soukhoveev V., Volkova A., Ivantsov V. et al. // Phys. Status Solidi. C. -2009.-V. 6.-P. 5333.
- 90. SakaiM., IshikawaH., Egawa T. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 244. P. 6.
- 91. SunC. J., KungP., SaxlerA., OhsatoH., HaritosK., and RazeghiM. // J. Appl. Phys. -1994-75- P. 3964.
- XuJ., ThakurJ. S., HuG., WangQ., DanylyukY., YingH., and AunerG. W. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. -2006.-V. 83.- P. 411.
- 93. MeinschienJ., FalkF., HergtR., and StafastH. //Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. -2000.-V. 70.-P. 215.
- 94. HuttelY., GomezH., CebolladaA., ArmellesG., and AlonsoM. I. // J. Cryst. Growth.-2002.-V. 242.-P. 116.
- 95. GuoQ. X., TanakaT., NishioM., and OgawaH. // Vacuum.-2006.-V. 80.-P. 716.
- EngelmarkF., IriarteG.F, KatardjievI., OttossonM., MuraltP., and BergS. // J. Vac. Sci. Technol. A.-2001.–V. 19.–P. 2664.
- JianS.-R., ChenG.-J., Chen H.-G. et al.Cross-sectional transmission electron microscopy studies for deformation behaviors of AlN thin films under Berkovich nanoindentation // Journal of Alloys and Compounds.- 2010.-V. 504.-supplement 1.-P. S39.
- 98. LaksanaC. P., ChenM.-R., Liang Y. et al.Deep-UVsensors based on SAW oscillators using low-temperature-grown AlN films on sapphires // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2011. – V. 58. – № 8. – P. 1688.
- 99. JiX. H., LauS. P., YuG. Q., ZhongW. H., and TayB. K.Structural properties and nanoindentation of AlN films by a filtered cathodic vacuum arc at low temperature // Journal of Physics D.- 2004.-V. 37.-№10.-P. 1472.
- 100.BarshiliaH. C., DeepthiB., and RajamK. S. Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 12. P. 4168.
- 101. Yate L., Caicedo J. C., Macias A. H. et al. Composition and mechanical properties of AlC, AlN and AlCN thin films obtained by r.f. magnetron sputtering // Surface and Coating Technology. 2009. –V. 203. P.1904.
- 102.Lobanova A.V., Yakovlev E.V., Talalaev R.A., Thapa S.B., Scholz F. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310 P. 4935.
- 103. Taniyasu Y., Kasu M., Makimoto T. // J. Cryst. Growth.- 2007.- V. 298.- 315.
- 104.KarmannS., SchenkH.P.D., KaiserU., FisselA., RichterWo. // Mater. Sci. Eng. -1997.-V. 50.-P. 228.
- 105.KoblmüllerG., AverbeckR., GeelhaarL., RiechertH., HöslerW., PongratzP. // J. Appl. Phys. -2003.-V. 93.-P. 9591.

- 106.DupuieJ., GulariE. // J. Vac. Sci. Technol., A.-1992.-V. 10.- P. 18.
- 107.ShiosakiT., YamamotoT., OdaT., KawabataA. // Appl. Phys. Lett.-1980.-V. 36.-P. 643.
- 108. Miyoshi M., Ishikaw H., Egawa T. // Appl. Phys. Lett. -2004.-V. 85.- P. 1710.
- 109.Tolpygo V.K., Clarke D.R. Wrinkling ofα-alumina films grown by oxidation. Oxide separation and failure // Acta Mater. 1988. –V. 46. No. 14. P. 5167.
- 110.Kaltaev Kh. Sho., Sidel'nikova N.S., Nizhankovskiy S.V. et al. // Semiconductors.-2009.-V. 43.- P. 1606.
- 111.FukuyamaH., KusunokiSh., HakomoriA., and HiragaK. // J. Appl. Phys. -2006.-V. 100.- P. 024905.
- 112.Nakao W. and FukuyamaH. // J. Cryst. Growth.-2003.-V. 259.- P. 302.
- 113.Коршунов А.В. // Изв. Томского политех. универ.-2010.-Т.316-С. 17.
- 114.Huang J., Wang L., Shen Q., et al. // Thin Solid Films- 1999.-V. 340.- P.137.
- 115.FerekidesC. S., BalasubramanianU., MamazzaR., ViswanathanV., ZhaoH., and MorelD. L.CdTe thin film solar cells: device and technology issues // Solar Energy. 2004.–V. 77–P. 823.
- 116.MatulionisI., HanS., DraytonJ. A., PriceK. J., and CompaanA. D.Cadmium telluride solar cells on molybdenum substrates // Materials Research Society.- 2001.-V. 668.-P. H8.23.1.
- 117.RomeoA., BatznerD. L., ZoggH., and TiwariA. N.Influence of proton irradiation and development of flexible CdTe solar cells on polyimide // Materials Research Society.-2001.-V. 668.-P. 3.
- 118. VijayP. S., JohnC. M., LushG. B., WangW., WangX., ThompsonG. W., and ClarkE. Thin film CdTe-CdS heterojunction solar cells on lightweight metal substrates //Solar Energy Mater. Solar Cells. - 1999. -V. 59. - P. 145.
- 119.EnriquezJ.P., MathewX., HernándezG.P., PalU., MaganaC., AcostaD.R., GuardianR., ToledoJ.A., PuenteG.C., and CarvayarJ.A.Ch. CdTe/CdS solar cells on flexible molybdenum substrates // Solar Energy Mater. Solar Cells. -2004. -V. 82. - P. 307.
- 120.CompanyA. D., FengZ., Contreras-PuenteG., NarayanswamyC., and FischerA.Properties of Pulsed Laser Deposited CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> Films on Glass// Mat. Res. Soc. Symp. Proc. –1996. –V. 426. P. 367.
- 121.SinghV. P.Design issues in the fabrication of CdS-CdTe solar cells on molybdenum foil substrates // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2003. –V. 76– P. 369.
- 122.Karpov V. G., ShvydkaD., and RoussillonY.Physics of CdTe Photovoltaics: from Front to Back // Materials Research Society.- 2005.-P. 865.
- 123.Ferekides C. S., Viswanathan V., and Morel D. L. RF sputtered back contacts for CdTe/CdS thin film solar cells // Proceedings of the 26th IEEE PVSC .- 1997.-P. 423.
- 124.Suyama N., Arita T., Nishiyama Y., Ueno N., Kitamura S., and Murozono M. CdS/CdTe solar cells by the screenprinting-sintering technique // Proceedings of the 21st IEEE PVSC. - 1990.-P. 498.
- 125.WuX., DhereR. G., YanY., RomeroI. J., ZhangY., ZhouJ., DeHartC., DudaA., PerkinsC., and ToB.High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells with an oxygenated amorphous CdS (a-CdS: O) window layer // Proceedings of the 29th IEEE PVSC.- 2002.-P. 531.
- 126.TangJ., MaoD., OhnoT. R., KaydanovV., and TrefnyJ. U.Properties of ZnTe: Cu thin films and CdS/CdTe/ZnTe solar cells // Proceedings of the 26th IEEE PVSC.- 1997.-P. 439.
- 127.GessertT. A., SheldonP., LiX., DunlavyD., NilesD., SasalaR., S. Albright, and ZadlerB.Studies of ZnTe Back Contacts to CdS/CdTe Solar Cells // Proceedings of the 26th IEEE PVSC.- 1997.-V. 26-P. 419.
- 128.RohatgiA.A study of efficiency limiting defects in polycrystalline CdTe/CdS solar cells // International Journal of Solar Cells.- 1992.-V. 12.-P. 37.
- 129.RomeoN., BosioA., and CanevariV.Large crystalline grain CdTe thin films for photovoltaic application // International Journal of Solar Energy.- 1992.-V. 12.-P. 183.
- 130.DobsonK. D., Visoly-FisherI., HodesG., and CahenD.Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells // Solar Energy Mater. and Solar Cells. 2000. V. 62. P. 295.
- 131.Niemegeers A. and BurgelmanM.Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells // Journal of Applied Physics.- 1997.-V. 81.-P. 2881
- 132.RomeoA., TerheggenM., Abou-RasD., BatznerD. L., HaugF. J., KalinM., RudmannD., and TiwariA. N.Development of thin-film Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> and CdTe solar cells // Progress in Photovoltaics: Res. Appl.-2004.-V. 12.-P. 93.
- 133.RomeoN., BosioA., TedeschiR., RomeoA., and CanevariV.A highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cell // Solar Energy Mater. and Solar Cells,-1999,-V. 58.-P. 209.
- 134.ZanioK. Cadmium telluride: Material Preparation, Physics, Defects and Application in Semiconductors and Semimetals // Physics Today.- 1978.-P. 13.
- 135.WuX., KeaneJ.C., DhereR.G., DeHartC., AlbinD.S., DudaA., GessertT.A., AsherS., LeviD.H., and SheldonP.16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell // Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.– 2001.–P. 995.
- 136.Ferekides C. and BrittJ.CdTe solar cells with efficiencies over 15% // Solar Energy Mater. and Solar Cells.-1994.-V. 35.-P. 255.

- 137.AramotoT., KumazawaS., HiguchiH., AritaT., ShibutaniS., NishioT., NakajimaJ., TsujiM., HanafusaA., and HibinoT.16.0% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells // Japanese Journal of Applied Physics.- 1997.-V. 36.-P. 6304.
- 138.FerekidesC. S., MarinskiyD., ViswanathanV., TetaliB., PalekisV., SelvarajP., and MorelD. L.High efficiency CSS CdTe solar cells // Thin Solid Films. 2000. V. 361. P. 520.
- 139.LeviD.H., MoutinhoH.R., HasoonF.S., KeyesB.M., AhrenkielR K., JassimM.A., KazmerskiL.L., and BirkmireR.W.Micro through nanostructure investigations of polycrystalline CdTe: Correlations with processing and electronic structures // Proceedings of the 1st WCPEC.– 1996.–V. 41.–P. 381.
- 140.Alamri S.N. and BrinkmanA.W.The effect of the transparent conductive oxide on the performance of thin film CdS/CdTe solar cells // Journal of Physics D: Applied Physics.- 2000.-V. 33.-P. 1.
- 141.WuX., KeaneJ.C., and DhereR.G.16.5% efficiency CdS/CdTe polycrystalline thin film solar cells // Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition- 2001.
- 142. Visoly-Fisher I., CohenS.R., CahenD., and FerekidesC.S.Electronically active layers and interfaces in polycrystalline devices: Cross-section mapping of CdS/CdTe solar cells // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 83. – P. 4924.
- 143.RomeoN., BosioA., CanevariV., TerheggenM., and Vaillant RocaL.Comparison of different conducting oxides as substrates for CdS/CdTe thin film solar cells // Thin Solid Films. 2003. V. 431. P. 364.
- 144.MajorS., BanerjeeA., and ChopraK.L.Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis // Thin Solid Films.- 1983.-V. 108.-P. 333.
- 145.Igaki K. and Mochizuki K.// J. Cryst. Growth.1974. V.24.N.25.P. 162
- 146.Barri K., Jayabal M., Zhao H., Morel D.L., Asher S., Pankow J.W., Young M.R., and Ferekides C.S. Introduction of Cu in CdS and its effect on CdTe solar cells // Proceedings of the 2005 IEEE PVSC Conference. – 2005.–V. 31.–P. 287.
- 147.Erra S., Shivakumar C., Zhao H., Barri K., Morel D.L., and Ferekides C.S. An effective method of Cu incorporation in CdTe solar cells for improved stability // Thin Solid Films.- 2007.-V. 515.-P. 5833.
- 148.FahrenbruchA.L.Exploring Back Contact Technology to Increase CdS/CdTe Solar Cell Efficiency // Materials Research Society.- 2007.-V. 1012.-P. 283.
- 149.DuroseK., BoyleD., AbkenA., OttleyC.J., NolletP., DegraveS., BurgelmanM., WendtR., BeierJ., and BonnetD. Key aspects of CdTe/CdS solar cells // Physica Status Solidi B Basic Research. 2002. V. 229. P. 1055.
- 150.LuschitzJ., SiepchenB., SchaffnerJ., Lakus-WollnyK., HaindlG., KleinA., and JaegermannW.CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2125.
- 151.PalekisV., HodgesD., MorelD., StefanakosE., and FerekidesC.Structural Properties of CdTe Thin Films for Solar Cell Applications Deposited on Flexible Foil Substrates // MRS Online Proceedings Library Archive.-2009.-P. 1165.
- 152.Romeo N., Bosio A., Tedeschi R., and Canevari V. Back contacts to CSS CdS/CdTe solar cells and stability of performances // Elsevier. 2000.–V. 361.–P. 327.
- 153.McCandlessB.E., QuY., and BirkmireR.W.A treatment to allow contacting CdTe with different conductors // 1994 IEEE First World Conference Photovoltaic Energy Conversion. – 1994. – V. 24. – P. 107.
- 154.GuptaA., ParikhV., and CompaanA.D.High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells // Solar Energy Mater. and Solar Cells. 2006. V. 90. P. 2263.
- 155.Gupta A. and CompaanA.D.High Efficiency 1 micron Thick Sputtered CdTe Solar Cells // IEEE PVSC Conference.-2005.-V. 31.-P. 235.
- 156.Morales-Acevedo A.//Solar Energy.-2006.-V. 80.-P.675.
- 157.Sellin P.J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. -2006. -V. 1.- P. 563.
- 158. Velicu S., Lee T.S., Grein C.H. et al. // J. Electron Mater. -2005. -V. 34. P. 820.
- 159.Rams J., Sochinskii N.V., Munoz V., Cabrera J.M.// J. Appl. Phys. -2000. -V. 71. -P. 277.
- 160.Triboulet R., Marfaing Y., Cornet A., and Siffert P.Undoped highresistivity cadmium telluride for nuclear radiation detectors// J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. No. 6. pp. 2759-2765.
- 161.Morales-Acevedo A.//Solar Energy.-2006.-V. 80.- P.675.
- 162.Sellin P.J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. -2006. -V. 1.- P. 563.
- 163. Velicu S., Lee T.S., Grein C.H. et al. // J. Electron Mater. -2005. -V. 34. -P. 820.
- 164.Rams J., Sochinskii N.V., Munoz V., Cabrera J.M.// J. Appl. Phys. -2000. V. 71. P. 277.
- 165. Tatsuura S., Mitsu H., Sato Y. et al. //Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 251110.
- 166.Ivanov Yu.M., Polyakov A.N., Kanevsky V.M., Pashaev E.M., Horvath Zs.J. // Phys. Stat. Solidi. C. –2003. –V. 3. – P. 889.
- 167. Thutupalli G.K.M., Tomlin S.G. // J. Phys. D: Appl. Phys.- 1976. -V. 9.- P. 128.
- 168.Шалимова К.В., Булатов О.С., Воронков Э.Н., Дмитриев В.А. // Кристаллография. 1966. Т. 11. №3. С. 480.
- 169. Huber W.and Lopez-OteroA. // Thin Solid Films.- 1978.-V. 21.- P.58.
- 170. Jovanovic S.Pulsed laser heteroepitaxy of high quality CdTe thin films on sapphire substrates // Master's thesis, McMaster University, Hamilton- 2013.

- 171.Sisiyama I., Nishijima J. // Appl. Phys. Lett. -1995. -V. 66. P. 2798.
- 172.Neretina S., Chang Q., Hughes R.A. et al. // J. Electr. Matt. –2006–35– P. 1224.
- 173. Thompson J., Woodhouse K.T., Dineen C. // J. Cryst. Growth. 1986. -V. 77. P. 452.
- 174. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. // М.: Изд- во АН СССР. 1961. 396 с.
- 175.Neretina S., Hughes R.A., Britten J.F. et al. // Appl. Phys. A. -2009.-V. 429. P. 1196.
- 176.Nakamura S., Mukai T., Senoh M. // Appl.Phys.Lett. -1991. -V. 58- №18. -P.2021.
- 177.Власов В.П., Каневский В.М. // Поверхность. 2002. №10. С.26.
- 178.Власов В.П., Пикин С.А. // Кристаллография. 1992. Т. 37-№. 5. С. 1303.
- 179.Shimaoka G. // Journ. Cryst. Growth.-1978.-V. 45.-P. 313.
- 180.Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др. Декорирование поверхности твердых тел. // М.: Наука. 1976. 111 с.
- 181.Шефталь Н.Н., Бузынин А.Н. Преимущественная ориентация кристаллитов. // Вестник МГУ. –1972. сер. 4. С.102.
- 182. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник по ред. Ф.Я. Галахова // Л: «Наука». 1985. Вып.5. Ч.1. С.262.
- 183.MolnarG., BenabdesselamM., Borossay J. et al // Radiation Measurements.-2011.-V. 33.- Is. 5.- P. 663.
- 184. Тамбасов И.А., Мягков В.Г., Иваненко А.А. и др. // ФТП. 2013. –Т. 47. №4. С. 546.
- 185.ФоршЕ.А., МарикуцаА.В., МартышовМ.Н., ФоршП.А., РумянцеваМ.Н., ГаськовА.М., КашкаровП.К. // ЖЭТФ. –2010. –Т. 138.–В. 4. –С. 738.
- 186.Guo D., Wu Z., Li P. et al. // Opt. Mater. Express. 2014. -V. 4. P.1067.
- 187. Suzuki R., Nakagomi S., Kokubun Y. // Appl. Phys. Lett. -2011. -V. 98. P. 131114
- 188.M. A. Blanco, M. B. Sahariah, H. Jiang, A. Costales, and R. Pandey // Phys. Rev. B -2005. -V. 72. -P. 184103.
- 189.Z. Hajnal, J. Miro, G. Kiss, F. Reti, P. Deák, R. C. Herndon, and J. M. Kuperberg // J. Appl. Phys. –1999. –V. 86. –P. 3792. 9
- 190. Уэллс А. // Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир. 1987. С. 251.
- 191.Peelaers H., Steiauf D., Varley J. B. et al. // Phys. Rev. B. -2015. -V. 92. P. 085206.
- 192. Yu F.P, Ou S.L., Wuu D.S.// Opt. Mater. Express.- 2015.-V. 5.- P.1240.
- 193.Patzke G., Binnewies M. // Solid State Sci. -2000. -V. 2. Is. 7- P. 689.
- 194.Diego Leon Sanchez D.L., Ramon J.A., Zaldivar M.H. et al. //Advances in nano research.- 2015.-V. 3.- Is. 2.- P. 81.
- 195.Regoutz A., EgdellR. G., MorganD.J.et al. //Applied surface science. -2015. -V. 349. P. 970.
- 196.Guo D., Wu Z., Li P. et al.// Opt. Mater. Express.-2014.-V. 4-P. 1067.
- 197.Oshima T., Okuno T., Arai N. at al.// Appl. Phys. Express. -2008. -V. 1-P. 011202.
- 198. Маслов В.Н., Николаев В.И., Крымов В.М., Бугров В.Е., Романов А.Е. // Физика твердого тела. –2015. Т. 57. № 7. С. 1315.
- 199.Самсонов Г.В, Борисова А.Л. Физико-химические свойства окислов: справочник. // М.: Металлургия. 1978. – 472с.
- 200.Lia G., Chena L., Graham M. E., Gray K. A. A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid–solid interface // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.–2007.–V. 275.– №1.– P. 30.
- 201.Пармон В. Н. Разработка физико-химических основ преобразования солнечной энергии путем разложения воды в молекулярных фотокаталитических системах. Дисс... док. хим. наук. Новосибирск. – 1984. – 680 с.
- 202. Савинов Е.Н. Фотокатализ окислительно-восстановительных реакций в водных растворах с участием дисперсных металлов и полупроводников. дисс... док. хим. наук. Новосибирск. – 1993. – 344 с.
- 203.Burdett J. K., Hughbands T., Gordon J. M., Richardson, Jr. J. W., Smith J. V. // J. Am. Chem. SOC. 1987.N.109.P. 3639.
- 204.Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action // Chemical Physics Letters.- 1991.-V. 187.- №1.- P. 73.
- 205.Photo-adsorption of oxygen on acid and basic TiO<sub>2</sub> surfaces // Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces. 1985. -V.21. - P. 113-12.
- 206.Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chemical Reviews. 1995. V.95. P. 735-758. Повтор № 203
- 207. Tanaka K., CapuleMario F.V., Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action // Chemical Physics Letters. 1991. V. 187. №1. P. 73.
- 208.Munuera G., Gonzalez-Elipe A.R., Rives-Arnau V., Navio A., Malet P., Sokia J., Conesa J.C., Sanz J. Photoadsorption of oxygen on acid and basic TiO<sub>2</sub> surfaces // Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces.– 1985.–V. 21.– P. 113.

- 209.Deng X., Yue Y., Gao Z. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized <sub>TiO2</sub> photocatalysts by various preparations // Applied Catalysis B: Environmental.– 2002.–V. 39.– №2.– P. 135.
- 210.Watson S.S, Beydoun D, Scott J.A, Amal R. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles // Chemical Engineering Journal. 2003. V. 95. №1-3. P. 213.
- 211.Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases // Journal of Catalysis.– 2001.–V. 203.–№1– P. 82.
- 212.Kandiel T. A., Robben L., Alkaimad A., Bahnemann D. Brookite versus anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities // Photochemical and Photobiological Sciences. 2013. V. 12. №4. P. 602.
- 213. TianW., WangY., YangY. //Tribology International. 2010. V. 43 P. 876.
- 214.КозикВ.В., БричковА.С., БричковаВ.Ю., ИвановВ.К., ТолбановО.П., ОгородниковВ.Д., Третьяков Ю.Д. Получение и свойства наноструктурированных композитных пленок на основе двойных оксидов кремния и d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni) / //Доклады академии наук. 2012. Т. 445. № 5. С.535.
- 215.Iwanaga K., SekiK., HibiT., IssohK., SuzutaT., NakadaM., MoriY., Abe T.The development of improved hydrogen chloride oxidation process // Sumitomo Kagaku. –2004. –I:4
- 216.Fujishima A., Honda K.Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode //Nature.- 1972.-V. 238.- P. 37.
- 217. Zhu J., Zach M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production// Current opinion in colloid interface science. 2009. V. 14. P. 260.
- 218.Jeon M.-K. ParkJ.-W., Kang M. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquidphotosystem using the anatase and rutile forms of Cu-TiO<sub>2</sub> //Journal of Industrial and Engineering Chemistry.- 2007.-V. 13.-№ 1.- P. 84.
- 219.ЗаводинскийВ. Г., Чибисов А. Н. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. –№3. С. 477.
- 220.КомлевА.Е., ЛапшинА.Е., МагдысюкО.В., ПлотниковВ.В., ШаповаловВ.И., ШутоваН.С. // ПисьмаЖТФ. –2010. В.36 (20)– С. 29.
- 221.Alekhin A.P., Gudkova S.A., Markeev A.M., Mitiaev A.S., Sigarev A.A., Toknova V.F. Structural properties of the titanium dioxide thin grown by atomic layer deposition at various number of reaction cycles // Applied surface science. – 2010.– No. 257.–P. 186.
- 222.Борисова Е.А Выбор режимов вакуумного отжига для титановых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. –1975. –№4.–С. 37.
- 223.Ling Y., Wang G., Wheeler D. A., Zhang J. Z., Li Y. //Nano Lett. 2011. N.11.P. 2119.
- 224.Zhang M., PuW., PanS., OkothO.K., YangC., Zhang J. Photoelectrocatalytic activity of liquid phase deposited α-Fe2O3 films under visible light illumination // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 648. – P. 719.
- 225.KanekoK., NomuraT., KakeyaI., and FujitaS. // Appl. Phys. Exp. 2. 2009. P. 075501.
- 226. Cornell R.M. and SchwertmannU. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses, Second // Willey-VCH, Heppenheim.- 2003.-P. 694.
- 227. VandenbergheR.E., Van SanE., and De GraveE. // Czech. J. Phys. -2001. -V. 51. P. 663.
- 228. Özdemir Ö., DunlopD.J., and BerquóT.S. // Geochem. Geophy. Geosy. -2008. -V. 9. Q10Z01.
- 229.Baratto C. Sol-Gel Preparation of α-Fe2O3 Thin Films: Structural Characterization by XAFS and Raman / C. Baratto, Lottici P.P., Bersani D., Antonioli G., Gnappi G., Montenero A.// J. Sol-Gel Sci. Technol. – 1998. – V. 13. – N. 1-3. – P. 667.

- 230.Schrebler R.S., AltamiranoH., GrezP., Herrera F.V. The influence of different electrodeposition E/t programs on the photoelectrochemical properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films // Thin solid films. 2010. –V. 518. P. 6844.
- 231.Mishra M., Chun D.M. α-Fe2O3 as a photocatalytic material: A review // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 498. P. 126.
- 232.Philosophical magazine B.- 2001.-V. 81.-№12.-P. 1927.
- 233.Suhrmann R., and Csesch H. // Z. physik. Chem. B. -1935. -V. 28. P. 215.
- 234. SuhrmannR. // Z. Elektrochem. -1929.-V. 35.-P. 681.
- 235.Sando D., BarthélémyA., Bibes M. BiFeO3 epitaxial thin films and devices: past, present and future // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. V. 26. P. 473201-1.
- 236.Веневцев Ю.Н., ГагулинВ.В., ЛюбимовВ.Н.. // Сегнетомагнетики. М: Наука- 1982. 223 с.
- 237.KadomtsevaA.M, PopovYu.F., PyatakovA.P., Vorob'evG.P., ZvezdinA.K., ViehlandD. // Phase Trans. –2006.–V. 79.–P. 1019.
- 238.Zhao, T. et al. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films at room temperature// Nature Mater. -2006-V.5 -P.823).
- 239.Singh S.K., KimY.K., FunakuboH., Ishiwara H. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films fabricated by chemical solution deposition // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 162904-1.
- 240.Bai F., WangJ., WuttingM., LiJ., WangN., PyatakovA.P., ZvezdinA.K., CrossL.E., and Viehland D. Destruction of spin cycloid in (111) c-oriented BiFeO<sub>3</sub> thin films by epitiaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V.86. –P. 032511-1.
- 241.Wang J., NeatonJ.B., ZhengH., NagarajanV., OgaleS.B., LiuB., ViehlandD., VaithyanathanV., SchlomD.G., WaghmareU.V., SpaldinN.A., RabeK.M., WuttigM., Ramesh R.Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures // Science. – 2003. – V. 299. – P. 1719.
- 242.ZhaoY.J., YinZ.G, ZhangX.W., FuZ., SunB.J., Wangand J.X., Wu J.L. Heteroepitaxy of Tetragonal BiFeO<sub>3</sub> on Hexagonal Sapphire(0001)// ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. №4. P. 2639.
- 243.Кофстад П. Высокотемпературноеокислениеметаллов. // М.:Мир. 1969.392 с.
- 244. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов // М.: Металлургия. –1979.
- 245. Физические величины. Справочник. // М.: Энергоатомиздат. 1991.
- 246.CraneS.P., BihlerC., BrandtM.S., GoennenweinS.T.B., GajekM., RameshR. // J. Magn. Mater. –2009. –V. 321. –P. L5.
- 247.Zheng H., Wang J., Lofland S.E., Ma Z., Mohaddes-Ardabili L., Zhao T., Salamanca-Riba L., Shinde S.R., Ogale S.B., BaiF., ViehlandD., JiaY., SchlomD.G., WuttigM., RoytburdA., RameshR. // Science.-2004.-V. 303.-P. 661.
- 248. Chopdekar R.V., Suzuki Y. // Appl. Phys. Lett. -2006. -V. 89. -P. 182506.
- 249.RamosA.V., SantosT.S., MiaoG.X., GuittetM.-J., MoussyJ.-B., MooderaJ.S. // Phys. Rev. B.-2008. -V. 78. -P. 180402(R).
- 250.LüdersU., BibesM., BoboJ.-F., CantoniM., BertaccoR., FontcubertaJ. // Phys. Rev. B. -2005. -V. 71. -P. 134419.
- 251.HuG., ChoiJ.H., EomC.B., HarrisV.G., SuzukiY. // Phys. Rev. B.-2000. -V. 62. -P. R779.
- 252.DorseyP.C., LubitzP., ChriseyD.B., HorwitzJ.S. // J. Appl. Phys. -1996. -V. 79. -P. 6338.
- 253. VenzkeS., van DoverR.B., PhillipsJ.M, GyorgyE.M., SiegristT., ChenC.-H., WerderD., FlemingR.M., FelderR.J., ColemanE., OpilaR. // J. Mater. Res. -1996. -V. 11. -P. 1187.
- 254.Lisfi A. and Williams C. M.// J. Appl. Phys. 2003.N.93.P. 8143.
- 255. Lee J.-G., Park J.Y., Oh Y.-J., and Kim C.S. Magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by a sol-gel method // J. Appl. Phys. –1998–84– 2801; doi: 10.1063/1.368393
- 256.Inaba Y. et al. Magnetic properties of hard/softstacked granular media having very thin soft layers with a high saturation magnetization // J. Magn. Soc.Jpn. -2006. -vol.30.
- 257.Magnetic design evolution in perpendicular magnetic recording media as revealed by resonant small angle x-ray scattering WangT., MehtaV., IkedaY., DoH., TakanoK., FlorezS., TerrisB.D., Wu B., GravesC., ShuM., RickR., ScherzA., StöhrJ., and HellwigO. // Applied Physics Letters.–2013.–V. 103.– P. 112403.
- 258. Фролов Г.И. Пленочные носители для устройств памяти со сверхплотной магнитной записью // ЖТФ. 2001. Т. 71. №12. С. 50.
- 259.Dhakal et al. // J. Appl. Phys. -2010. -V. 107. P. 053914.
- 260. Thang P.D. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials.-2007.-V. 310.- P. 2621.
- 261.RU, патент 2123527. -1998.
- 262.Бажажин Г.А., Ильичева Е.Н., Мушенкова И.В. и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 2. С. 396.
- 263.PankhurstQ.A., ConnollyJ., JonesS.K., and DobsonJ. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. -V. 36. -P. 167.
- 264.Liao M.-H. and ChenD.-H. // Biotech. Lett.- 2001. -V. 23. -P. 1723.
- 265. KimC.et al // Appl. Phys. Lett. -1996. -V. 69. -P. 2358.
- 266. SubramaniamA. // Journal of Applied Physics. -2004.-V. 95.-P. 8472.

- 267.Andreev A., Kozlov A. // Physical Review B. Condensed Matter and Materials Physics. 2003. V. 68. P. 195405-1.
- 268.ShokriK.H., Ju-HyungY., Younghun P. // Nano Lett. -2016. -V. 16. P. 250.
- 269.FitzgeraldE.A. // Mater. Sci. Reports.- 1991.-V. 7.-№3.-P. 87.
- 270.БолховитяновЮ.Б., ПчеляковО.П., Чикичев С.И. Кремний-германиевые эпитаксиальные пленки: физические основы получения напряженных и полностью релаксированных гетероструктур // УФН. –2001. –Т. 171. – №7. – Р. 689.
- 271.Matthews J.W. Defects associated with accomodation of misfit between crystals // J. Vac. Sci.Technol. 1975. –V. 12.–N1. P.126.
- 272.J. Appl. Phys. 1991. -V. 70 -P. 4301.
- 273. Дейбук В.Г. Термодинамическая устойчивость эпитаксиальных пленок GaInSb, InAsSb,GaInP // ФТП.-2003. – Т. 37. – №10. – С.1179.
- 274. Сушкова Т.П., Семенова Г.В. Влияние упругих напряжений на твердофазную растворимость в эпитаксиальных пленках InSb–InAs // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. □ №. 3. С. 276.
- 275.Salazar-HernándezB., VidalM.A., Navarro-ContrerasH., and Vázquez-LópezC. // Thin Solid Films. –1999.–V. 352.–P. 269.
- 276.JainS.C., WillanderM., NarayanJ., Van OverstraetenR. // J. Appl. Phys. -2000. -V. 87. -P. 965.
- 277.Misirlioglu I.B., Vasiliev A.L., Aindow M., Alpay S.P., Ramesh R. Threading dislocation generation in epitaxial (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> films grown on <001> LaAlO<sub>3</sub> by pulsed laser deposition // Appl. Phys. Let. 2004.–V. 84. –№10.– C. 1742.
- 278. AkasakiI., AmanoH.. In: GaN, ed. by J.I. Pankove, T.D. Moustakas Academic, N. Y.- 1998.-V. 1.-P. 459
- 279.MatthewsJ.W, Misfit Dislocations in Dislocations in Solids, edited by F.R.N. Nabarro, North-Holland, Amsterdam– 1979.
- 280.Matthews J.W. Defects associated with accomodation of misfit between crystals // J. Vac. Sci. Technol. 1975. V.12. N1. P.126.
- 281.Subramaniam A. and Ramakrishnan N. Analysis of thin film growth using finite element method // Surface and Coatings Technology.- 2003.-V. 167.-P.249.
- 282.Болховитянов Ю. Б. [и др. ] Пластическая релаксация пленок GeSi/Si (001), выращенных в присутствии сурфактанта Sb методом молекулярной эпитаксии // Физика и техника полупроводников. 2007. –Т.41. –№10. –С.1251.
- 283.Eaglesham D. J. and Cerullo M.Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si (100) // Phys. Rev. Lett. -1990. -V. 64. -P. 1943.
- 284.TakagiY., FurukawaY., WakaharaA., Kan H. Lattice relaxation process and crystallographic tilt in GaP layers grown on misoriented Si(001) substrates by metalorganic vapor phase epitaxy // J. Appl. Phys. – 2010. – V.107. – P.063506-1-8.
- 285.Chai J., Noriega O.C., Dedigama A. et al. // Journal of Elec Mater. -2013. -V. 42. -P. 3090.
- 286.СидоровЮ.Г., ЯкушевМ.В., ВаравинВ.С., КолесниковА.В., ТрухановЕ.М., СабининаИ.В., ЛошкаревИ.Д. // ФТТ.– 2015.–Т.57 –С. 2095.
- 287.J. Appl. Phys. 1990. -V. 68. -P. 2739.
- 288.Мухортов В.М.,Головко Ю.И.,Маматов А.А.,Жигалина О.М.,Кускова А.Н.,Чувилин А.Л.Влияние внутренних деформационных полей на управляемость наноразмерных сегнетоэлектрических пленок в планарном конденсаторе // Журнал технической физики. – 2010. – Т.80. – №3. – С.77.
- 289.Fitzgerald E.A. The effect of substrate growth area on misfit and threading dislocation densities in mismatched heterostructures // J. Vac. Sci. Technol. B. — 1989. — V. 7. — P. 782.
- 290.Nishida A., Nakagawa K., Murakami E., Miyao M. Elimination of misfit dislocations in Si<sub>1-x</sub> Ge<sub>x</sub> /Si heterostructures by limited-area molecular-beam epitaxial growth // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. P. 5913.
- 291.Vescan L., Stoica T., Dieker C., Luth H. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh, PA. 1993. V. 298. P. 45.
- 292.Demkov A.A., Ponath P., Fredrickson K. et al. // Microelectronic Engineering. 2015. V. 147. P. 285.
- 293.Andreev A., Kozlov A. // Physical Review B. Condensed Matter and Materials Physics. 2003. V. 68. P. 195405-1.
- 294.Kojori Hossein Shokri, Yun Ju-Hyung, Paiketal Younghun // Nano Lett. -2016. -V. 16. P. 250.
- 295.Лисенков С.В., Виноградов Г.А., Астахова Т.Ю., Лебедев Н.Г. // ФТТ. -2006. Т. 48. -В. 1. С. 179.
- 296. Тарасов Л.В. Физические основы квантовой электроники. Оптический диапазон //Л.В. Тарасов. 2-е изд. М.: URSS. 2010.– 367 с.
- 297. Баканов Г.Ф., Петрова Г.В. Фотолитография // СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2002.
- 298.GrudowskiP.A., HolmesA.L., EitingC.J., DupuisR.D. // Appl. Phys. Lett. 1996. -V. 69.-P. 3626.
- 299. FatemiM., WickendenA.E., KoleskeD.D., TwiggM.E., Freitas J.A. Jr, HenryR.L., GormanR.J.// Appl. Phys. Lett. –1998. –V. 73.–P. 608.
- 300. YuasaT., UetaY., TsudaY., OgawaA., TaneyaM., TakaoK. // Jpn. J. Appl. Phys. -1999. -V. 38.-P. L703.

- 301.CowanC.T., McArthurS., MiddletonP.G., O'DonnellK.P., ZubiaD., HerseeS.D. MRS Internet //J. Nitride Semicond. Res. –1998. –V. 3.–P. 36.
- 302.ParillaudO., WagnerV., BuhlmannH.-J., LelargeF., IlegemsM. MRS Internet // J. Nitride Semicond. Res. –2000. –V.5S1.– P. W313.
- 303. SomeyaT., HoshinoK., ArakawaY. // Appl. Phys. Lett. -2001.-V.79. -P. 1992.

304.Brown P.S., Bhushan B. // Sci. Rep. - 2015. - V. 5. - P. 1.

- 305.Waghmare P.R., Das S., Mitra S.K. // Sci.Rep. 2013. V. 3. P. 1.
- 306.Jung Y.C., Bhushan B. // Langmuir. 2009. V. 25. P. 14165.
- 307.Hoffmann M., Jonschker G., Overs M. // European Patent Application. EP1555249 (July 2005).
- 308. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. Издательство: Наука. 1985.
- 309. Yoshimitsu Z., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K.// Langmuir. 2002. V. 18. P. 5818.
- 310.Akhtar N., Holm V.R.A., Thomas P.J., Svardal B., Askeland S.H., Holst B. //J. Phys. Chem. 2015. V. 119. P. 15333–15338.
- 311.ГуревичС.А., ЗакгеймД.А., СмирноваИ.П., АракчееваЕМ., Танклев-скаяЕ.М. // Тез. докл. 2-й Всерос. конф. "Нитриды галлия, индия и алюми ния — структуры и приборы", С. Петербург, 3–4 февраля – 2003. – С. 116.
- 312.ЛундинВ.В., НиколаевА.Е., ЗаваринЕ.Е., СиницынМ.А., СахаровА.В., УсовС.О., ЦацульниковА.Ф. // Тез.докл. 5-йВсерос. конф. "Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы", Москва, 31 января–2 февраля – 2007. – С. 14
- 313.HsuaY.P., ChangaS.J., SuaY.K. et al.// J. Cryst.Growth. 2004. V. 261. P. 466.
- 314.KimY. H., RuhH., NohY.K. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 063501.
- 315. EeY.-K., LiX.-H., BiserJ.et al.//J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 1311.
- 316.McCord M.A., Rooks M. Electron beam lithography. // In: Rai-Choudury P, editor. Handbook of microlithography, micromachining and microfabrication, vol. 1. Bellingham: SPIE; 1997. ISBN 978-081-942-378-8.
- 317.Nabity J., Compbell L.A., Zhu M., Zhou W. E-beam nanolithography integrated with scanning electron microscope. // In: Zhou W., Wang Zh.L., editors. Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. 1st ed. New York: Springer; 2006. ISBN 978-144-192-209-0.
- 318. Wu C.S., Makiuchi Y., Chen C.D. // In: Wang M, editors. Lithography. High-energy electron beam lithography for nanoscale fabrication. Croatia: InTech.; 2010, ISBN 978-953-307-064-3.
- 319. Liddle J.A., Berger S.D. // Proc SPIE. -2014-V. 66. P. 76.
- 320. Pfeiffer H.C., Stickel W. // Future Fab Intl. -2002. V. 12. P. 187.
- 321. Tanaka T., Morigami M., Atoda N. // Jpn. J.Appl. Phys. -1993. -V. 32. P. 6059.
- 322. Mohammad M.A., Fito T., Chen J., Buswell S., Aktary M., Stepanova M., Dew S.K. // Micr. Eng. –2010. V. 87. – P. 1104.
- 323.// Microelectronic Engineering. -2017. -V. 176. P. 40.
- 324.// Optical Materials. -2017. -V. 72. -P. 596.
- 325.Honjo G., Yagi K. // J. Vac. Sci. Technol. 1969. V. 6. P. 576.
- 326.Marcus R.B., Joyce W.B. // Thin Solid Films. 1972. V. 10. P. 1.
- 327.Esteban M.F. // Thin Solid Films. 1973. V. 15. P. 57.
- 328. Трусов Л.И., Холмянский В.А. Островковые металлические пленки. М: Металлургия, 1973. 320 с.
- 329.Ueda R., Inuzuka T. // Journ. Cryst. Growth. 1971. V. 9. P. 79.
- 330. Jordan M.R., Stirland D.I. // Thin Solid Films. 1971. V. 8. P. 221.
- 331. Lord D.G., Prutton M. // Thin Solid Films. 1974. V. 21. P. 341.
- 332. Dubinina E.M., Elovikov S.S., Novojilov V.P. // Thin Solid Films. -1976. V.37.- P. 7.
- 333. Shimaoka G. // Journ. Cryst. Growth. -1978.- V. 45. -P. 313.
- 334.Steenackers M., Jordan R., Kuller A., Grunze M. Engineered polymer brushes by carbon templating // Adv. Mater. 2009. V. 21. N. 28. P. 2921.
- 335.Barnes J., Hoole A., Murrell M., Welland M., Broers A., Bourgoin J., Biebuyck H., Johnson M., Michel B. Characterization of electron beam induced modification of thermally grown SiO<sub>2</sub> // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 67. – N. 11. – P. 1538.
- 336. Snow E., Grove A., Fitzgerald D. Effects of ionizing radiation on oxidized silicon surfaces and planar devices // Proceedings of the IEEE. – 1967. – V. 55. – N. 7. – P. 1168.
- 337. Rau E., Evstaf'eva E., Zaitsev S., Knyazev M., Svintsov A., Tatarintsev A. Complex investigations of effects of charging a polymer resist (PMMA) during electron lithography // Russian Microelectronics. – 2013. – V. 42. – N. 2. – P. 89.

- 338.Bai M., Pease F. Electron beam induced conductivity in polymethyl methacrylate, polyimide, and SiO<sub>2</sub> thin films // J. Vac. Sci. Technol., B. 2004. V. 22. N. 6. P. 2907.
- 339. Vallayer B., Blaise G., Treheux D. Space charge measurement in a dielectric material after irradiation with a 30 kV electron beam: Application to single- crystals oxide trapping properties // Rev. Sci. Instrum. 1999. V. 70. N. 7. P. 3102.
- 340. Liu Z., Zhang X., Zhang Y., Jiang J. Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines // Spectrochim. Acta Mol. and Biomol. Spectrosc. - 2007. - V. 67. - N. 5. - P. 1232.
- 341.Distler G.J., Vlasov V.P. // Thin Solid Films. 1969. V. 3. P. 333.
- 342.Distler G.J., Vlasov V.P., Kanevsky V.M. // Thin Solid Films. 1976. V. 33. P. 287.
- 343. Диаграммы состояния систем тугоплавких окси дов. Справочник. Вып. 5: Двойные системы. Ч. 1. // Под. ред. Галахова Ф.Я. // Л.: Наука. 1985. 384 с.
- 344. MatsunagaK., NakamuraA., YamamotoT., and IkuharaY. // Phys. Rev.B. 2003. V. 68. P. 214102.
- 345.Gravelle P.C., Juillet F., Mériaudeau P. and Teichner S. Surface reactivity of reduced titanium dioxide // Chem. Soc. Faraday Discus. 1971.– № 52. P. 140.
- 346.Martin S.T., Morrison C.L. and Hoffmann M.R. Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped Ti0<sub>2</sub> Particles // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. –№51. P. 13695.
- 347.Imada M, Fujimori A, Tokura Y// Rev. Mod. Phys. -1998.-V.70.-P.1039.
- 348. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 4-е издание, исправлено. М.: Высшая школа, Издательский центр «Академия». 2001. 743 с.
- 349.Woodley S.M., HamadS., MejiasJ. A., Catlow C.R.A. Properties of small TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> nanoparticles // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. № 20. P. 1927.
- 350. Bahlawane N., LenobleD. // Chem. Vap. Deposition. –2014. –V. 20. –P. 299.
- 351. Березовский Г.А., Пауков И.Е. // Известия СО АН СССР. 1981. Вып. 2 (4). С. 19.
- 352.Бугаев А.А, Захарчена Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение// Л.: Наука.–1978. –187 с.
- 353.Лях О.В.Влияние легирующих элементов на наноструктуру, свойства и параметры фазового перехода металл-диэлектрик в оксиде ванадия (III): дис. канд. техн. наук. Омск. –2012. –139с.
- 354.KyoungJ., SeoM., ParkH., KooS., KimH.-sun, ParkY., KimB.-Jun, AhnK., ParkN., KimH.-T., and KimD.-S. Giant nonlinear response of terahertz nanoresonators on VO<sub>2</sub> thin film // Opt. Express. 2010. V. 18. P. 16452.
- 355.Андреев В.Н., Климов В.А. // ФТТ. -2007. -Т.49. -С.2146.
- 356.Schoiswohl J., Tzvetkov G., Pfuner F., et al..// Phys. Chem. Chem. Phys.- 2006.-V. 8.-P. 1614.
- 357.Пергамент А.Л., Стефанович А.Л., ЧудновскийФ.А. // ФТТ. –1994. Т.36. –№ 10.– С.2988.
- 358.Pergament A., Stefanovich G. and Andreev V. Comment onMetal-insulator transition without structural phase transition inV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film // Appl. Phys. Lett. –2011. –V.98. –P.131907.
- 359.Blum R.-P., Niehus H., Hucho C. et al. // Phys. Rev. Lett.-2007. -V. 99. -P. 226103.
- 360.Barnes W.H., Ahmed F.R., Bachmann H.G. // Z. Kristallogr.-1961. -B.115. -P. 110.
- 361.BrucknerW., OppermanH., ReicheltW., TerukowJ.I., TschudnowskiF.A., WolfE.. Vanadiumoxide // AkademieVerlag, Berlin. –1983. –252 p.
- 362.А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход полупроводник-металл и его применение. Л.: Наука.-1979.- 183 с.
- 363.Виноградова О.П., Обыкновенная И.Е., Сидоров А.И., Хрущева Т.А.Синтез и оптические свойства наночастиц диоксида ванадия в нанопористых стеклах // Письма в ЖТФ. –2007. –Т. 33. –В. 13.– С. 85-88.
- 364.Баранов А.А., Третьякова М.С., Жукова С.А., Турков В.Е. //Прикладная физика. –2016. –№ 5.–С. 55.
- 365.Березина О.Я., Зломанов В.П., Кириенко Д.А. и др. //Современные проблемы науки и образования.–2013. № 4. –С.306.
- 366.Rajput S., Chen M.X., Liu Y., Li Y.Y., Weinert M., Li L. // Nat. Commun. -2013.- V. 4.- No. 2752. doi:10.1038/ncomms3752
- 367.Tomer, D.; Rajput, S.; Hudy, L. J.; Li, C. H.; Li, L. Appl. Phys. Lett. 2014, 105, 021607. doi:10.1063/1.4890405
- 368. Tongay S., Lemaitre M., Miao X., Gila B., Appleton B.R., Hebard A.F. // Phys. Rev. X –2012.– V. 2. –P. 011002. doi:10.1103/PhysRevX.2.011002
- 369.Dharmaraj P., Jeganathan K., Parthiban S., Kwon, J.Y., Gautam S., Chae K.H., Asokan K. // Appl. Phys. Lett. 2014.– V. 105.– P. 181601. doi:10.1063/1.4901074.
- 370.Dharmaraj P., Jesuraj P.J., Jeganathan K. // Appl. Phys. Lett. -2016. V. 108. P. 051605. doi:10.1063/1.4941229
- 371.Shivaraman S., Herman L.H., Rana F., Park J., Spencer M.G. // Appl. Phys. Lett. –2012. V. 100. P. 183112. doi:10.1063/1.4711769
- 372.Hertel S., Waldmann D., Jobst J., Albert A., Albrecht M., Reshanov S., Schöner A., Krieger M., Weber H.B. // Nat. Commun. –2013. V. 3. No. 957. doi:10.1038/ncomms1955
- 373.Beilstein J. Nanotechnol. -2016. V. 7.- P. 1800. doi:10.3762/bjnano.7.173

- 374.Bostwick A., McChesney J., Ohta T., Rotenberg E., Seyller T., Horn K. Experimental studies of the electronic structure of graphene // Progress in Surface Science. 2009. Vol. 84. P. 380–413.
- 375.Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Rohrl J., Rotenberg E., Schmid A. K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide // Nature Mater. — 2009. — Vol. 8. — P. 203.
- 376.Forbeaux I., Themlin J.M., Debever J.M. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): Interface formation through conduction-band electronic structure // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 58. — P. 16396.
- 377. Varchon F., Feng R., Hass J., Li X., Ngoc Nguyen B., Naud C., Mallet P., Veuillen J.-Y., Berger C., Conrad E. H., Magaud L. Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: Effect of the substrate // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 99. — P. 126805.
- 378. YuX.Z., HwangC.G., JozwiakC.M., KohlA., SchmidA.K., and Lanzara A. New synthesis method for the growth of epitaxial graphene // J. Elec. Spec. Relat. Phenom. –2011. –V. 184. P. 100.
- 379.CamaraN., JouaultB., JabakhanjiB., CaboniA., TiberjA., ConsejoC., GodignonP., and Camassel J.Multidimensional characterization, Landau levels and Density of States in epitaxial graphene grown on SiC substrates // Nanoscale Res. Lett. -2011. -V. 6. -P. 141.
- 380. Journal of Power Sources. -2017. -Vol. 370. P. 1.
- 381.Wu M.W., Jiang J.H., Weng M.Q. Spin dynamics in semiconductors // Phys. Rep. 2010. Vol. 493. P. 61– 236.
- 382.LaShell S., McDougall B.A., Jensen E. Spin splitting of an Au(111) surface state band observed with angle resolved photoelectron spectroscopy // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77. — P. 3419.
- 383.Petersen L., Hedegard P. A simple tight-binding model of spin-orbit splitting of sp-derived surface states // Surface Science. — 2000. — Vol. 459. — P. 49.
- 384. Hirahara T., Miyamoto K., Matsuda I., Kadono T., Kimura A., Nagao T., Bihlmayer G., Chulkov E.V., Qiao S., Shimada K., Namatame H., Taniguchi M., Hasegawa S. Direct observation of spin splitting in bismuth surface states // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 76. — P. 153305.
- 385. Hochstrasser M., Tobin J.G., Rotenberg E., Kevan S.D. Spin-resolved photoemission of surface states of W(110)-(1x1)H // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 216802.
- 386. Rotenberg E., Chung J.W., Kevan S.D. Spin-orbit coupling induced surface band splitting in Li/W(110) and Li/Mo(110) // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 82. — P. 4066.
- 387. Shikin A.M., Varykhalov A., Prudnikova G., Usachev D., Adamchuk V.K., Yamada Y., Riley J., Rader O. Origin of spin-orbit splitting for monolayers of Au and Ag on W(110) and Mo(110) // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 100. P. 057601.
- 388.Datta S., Das B. Electronic analog of the electro-optic modulator // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56. P. 665.
- 389.Castro Neto A.H., Guinea F. Impurity-induced spin-orbit coupling in graphene // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 103. — P. 026804.
- 390. Varykhalov A., Sanchez-Barriga J., Shikin A.M., Biswas C., Vescovo E., Rybkin A., Marchenko D., Rader O. Electronic and magnetic properties of quasifreestanding graphene on Ni. // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. – P. 157601.
- 391. Izquierdo J.et al., // Phys. Rev. -2000. V. 61. P. 13639.
- 392. Lorenz R., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 15937.
- 393.Dresselhaus M.S.,Dresselhaus G. Lattice mode structure of graphite intercalation compounds // In intercalation Layered Materials. 1979. V.6. p.422.
- 394.АндреевА.Н., ЛебедевА.А., РастегаеваМ.Г., СнеговФ.М., СыркинА.Л., ЧелноковВ.Е., ШестопаловаЛ.Н. //ФТП. –1995. –№. 29.–С.1828.
- 395.Рыбалка С.Б. [и др.] Моделирование вольт-амперной характеристики диода Шоттки на основе карбида кремния <sub>4</sub>H-SiC // Научные ведомости БелГУ. Сер. Математика. Физика. 2016. №13(234).- вып.43.-С. 140.
- 396.Cooil S., Song F., Williams G., et al., Iron-mediated growth of epitaxial graphene on SiC and diamond // Carbon.– 2012.– V. 50. – no. 14. –P. 5099.
- 397.Калтаєв Х.Шогли, Сидельникова Н.С., Ніжанковський С.В. и др. // Патент України № 90239. 2010.
- 398. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов //М.: Физматгиз. 1961. 683 с.
- 399.Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.Рентгенографический и электронно-оптический анализ.: Учеб. Пособие для вузов.- 4-е изд. доп. и перераб./ /М.: МИСИС. – 2002. – 360 с.
- 400.Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация// М.: Мир. 1971. 256 с.

- 401.Ковальчук М.В., Просеков П.А., Марченкова М.А. и др. // Кристаллография. 2014. т. 59. № 5. С. 749.
- 402. А.Е.Благов, А.Л. Васильев, А.С. Голубева и др. // Кристаллография. 2014. т. 59. № 3. –С. 356.
- 403.NealF.CasaXPSManual. // CasaSofware. USA. 2010.P. 176.
- 404. Лозовская Е. Атомно-силовая микроскопия. // Наука и жизнь. 2004. №1. С. 56.
- 405. Суслов А.А., Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) // Материалы, Технологии, Инструменты. 1997. Т.2. № 3. С. 78.
- 406. Быков В.А. Приборы и методы сканирующей электронной микроскопии для исследования и модификации поверхностей. Докторская диссертация. Москва. 2000. 393 с.
- 407.DurigU., GimzewskiJ.K., PohlD.W. //Phys. Rev. Lett. 1986.- № 57.- P.2403
- 408.Magonov S.N., Whangbo M-H.Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis. WeinHeim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VHC.- 1996.- P. 318.
- 409.Яминский И.В., Еленский В.Г. Сканирующая зондовая микроскопия: библиография (1982-1997). М.: Научный мир. 1997. 318 с.
- 410.Martin Y., Williams C. C. and Wickramasinghe H. K. Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale.// J. Appl. Phys. 1987.– № 61. P. 4723.
- 411.Meyer G., Amer N.M. Erratum: Novel optical approach to atomic force microscopy// Appl. Phys. Lett. 1988.– № 53.– P. 2400.
- 412.Binnig G.and RohrerH.Scanning Tunneling Microscopy // IBM Journal of Research and Development. 1986– V.30– P. 355.
- 413.КузинА.Ю., ОрешкинА.И., ПановВ.И., ТодуаП.А. // ТрудыМФТИ. 2012. № 3. С. 91.
- 414. НасимовД.А., ЩегловД.В., ЛатышевА.В. // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2009. Т. 4. В. 1. С. 48.
- 415.Roy H.-V. // Surf. Sci. 1998. V. 407. P. 1.
- 416.Бычихин С.А., Галлямов М.О., Потемкин В.В. и др. // Измерительная техника. 1998. №4. С.58.
- 417. Савинов С. В. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия тонких пленок на поверхности графита: автореферат дис. кандидата физико-математических наук : 01.04.03. Москва. 1993. 25 с.
- 418.Буханько Н.Г., Казакова Е.Ф., Соколовская Е.М. // Вестн. МГУ. Серия 2. Химия. 2002. Т. 43. № 1. С. 51.
- 419.GoldsteinJ.I., NewberryD.E., Echlin P. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. // N.Y.; Dordrecht; London; Moscow: Kluwer Academic/Ple- num Publisher. 2003.
- 420.Gavrilov G., Krivchitch A., Lebedev V. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A. 2003. V. 515. № 1–2. P. 108.
- 421.Kudoyarova V.Kh., Kozyukhin S.A., Tsendin K.D. et al. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. № 8. P. 850.
- 422.Панин А.В., Шугуров А.Р., Ивонин И.В., Шестериков Е.В. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 1. С. 118.
- 423. Чижик С.А., Ан Х.С., Лузинов И. и др. Изображение фазового контраста для твердых материалов и их интерпретация методом силовой спектроскопии. // Доклад БелСЗМ-4. Гомель. 2004. С. 75.
- 424. Tamayo J., Garcia R. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 18. P. 2394.
- 425.ЩегловД.В., ЛатышевА.В. // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. № 2. С. 271
- 426.Salapaka M.V., Chen D.J., Cleveland J.P. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 2. P. 1106.
- 427.Cleveland J.P., Anczykowski B., Schmid A.E., Elings V.B. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. № 20. P. 2613.
- 428. Anczykowski B., Gotsmann B., Fuchs H. et al. // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 140. P. 376.
- 429.Garcia R., Tamayo J., San Paulo A. // Surf. Interface Analysis. 1999. V. 27. P. 312. 16.
- 430. Дедков В.Г., Дедкова А.Г. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 3. С. 76.
- 431.Hudlet S., Saint Jean M., Guthmann C., Berger J. // European Phys. J. B. 1998. V. 2.– № 1. P. 5.
- 432. Дедков Г.В., Дедкова Е.Г., Тегаев Р.И., Хоконов Х.Б. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. № 1. С. 38.
- 433.Занавескин М.Л. Атомно силовая микроскопия в исследовании шероховатости наноструктурированных поверхностей. Дис. канд. физ.-мат. наук. М., ИК РАН. 2008.
- 434. Степанов А.Л., Marques C., Alves E. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 31. № 16. С. 59.
- 435.SaderJ.E. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 64.
- 436. Дедков Г.В., Дедкова Е.Г., Карамурзов Б.С. и др. // Поверхность. 2007. Т. 6. С. 93.
- 437. Дедкова Е.Г. Контактная атомно-силовая спектроскопия металлических пленок и диэлектрических материалов. Дис. канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Кабардино-Балкарский ГУ. 2008.
- 438.ВиноградовА.В., Кожевников И.В. Рентгеновское рассеяние на слабошероховатых поверхностях // Труды ФИАН.– 1989.– Т. 196.– С. 31.
- 439. Рабаданов М.Х., Верин И.А., Иванов Ю.М. и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 4. С. 703.
- 440.Barnes W.H., Ahmed F.R., Bachmann H.G. // Z. Kristallogr.– 1961. B.115. S. 110.
- 441.Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992. V. 7, № 6. P. 1564–1583.
- 442.Sapphire hardness in different crystallographic directions Sinani Dynkin N.K., Lytvinov L.A., Konevsky P.V., E.P.A.B., Andreev //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2009. T. 73. № 10. C. 1380-1382.

- 443. Araki M., Mochimizo N., Hoshino K. and Tadatomo K.//Jpn. J. Appl. Phys.- 2008.- V.47. №1.- P. 119.
- 444. ГромовД.Г., ГавриловС.А., РедичевЕ.Н.// ЖФХ. 2005. Т. 79. С. 1578.
- 445. ГромовД.Г., ГавриловС.А., РедичевЕ.Н., АммосовР.М. //Физика твердого тела. 2007. Т.49.– №1.– С.172.
- 446.Белоусов С.С., Гаврилов С.А., Громов Д.Г., Редичев Е.Н., Чулков И.С. // Известия вузов. Электроника. 2007. №1. С. 15.
- 447.Lewis L.J., Jensen P., BarratJ.-L. //Phys. Rev. 1997.- B 56.- P. 2248.
- 448. CelestiniF., PellenqR.J.-M., BordarierP., RousseauB.// Phys. D. 1996. N.37. P.9.
- 449.Коржуев М.А. // Физика и химияо бработки материалов. 1993. № 5. С. 153.
- 450.Киселев В.Ф., КозловС.Н., ЗотеевА.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во МГУ. 1999. 287 с.
- 451.Классен-Неклюдова М. В., Багдасаров Х. С., Беляев П.М.и др.Рубин и сапфир. М.: Наука. 1974. 236 с.
- 452. Магомедов М.Н. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 924.
- 453. Громов Д.Г., Гаврилов С.А. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. №. 10. С.2012.
- 454. Curiotto S., Chatain D. Surface morphology and composition of c-, a- and m- sapphire surfaces in  $O_2$  and  $H_2$  environments. // Surface Science. – 2009. – V. 603. – P. 688.
- 455.SimeonovK., LedermanD. // Surf. Sci. 2009. V. 603. P. 232.
- 456.WangJ., HowardA., ErdellR.G., PethicaJ.B., Foord J.S.// Surf. Science. 2002. V. 515. P. 337
- 457.Cuccureddu F., Murphy S., Shvets I.V., Porcu M., Zandbergen H.W., Sidorov N.S., Bozhko S.I. Surface morphology of c-plane sapphire (α-alumina) produced by high temperature annealing //Surf. Sci. 2010.-V. 604.-P.1294.
- 458. Choi J. H., Kim D. Y., Hockey B. J., Wiederhorn S. M., Handwerker C. A., Blendell J. E., Carter W. C., Roosen A. R. Equilibrium Shape of Internal Cavities in Sapphire. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 62.
- 459.Maeda T., Yoshimoto M., Ohnishi T., Lee G.H., Koinuma H. // J. Cryst. Growth. 1997. V.177. P.95.
- 460.Chern M., Huang Y., Xu W.//Thin Solid Films. 2007 V. 515. N. 20. P.7866.
- 461.Tessarek C.et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47 P. 394008.
- 462.Soomro A. M. // J. Phys. D: Appl. Phys.-2016-V. 49-P.115110.
- 463.Кривоногов С.И., КрухмалевА.А., Нижанковский С.В. и др. // Кристаллография. 2015. Т.60. №1.– С. 139.
- 464. Фёдоров Ю. Широкозонные гетероструктуры (Al,Ga,In)N и приборы на их основе для миллиметрового диапазона длин волн. // Электроника НТБ. 2011. №2. С. 92.
- 465.Калтаев Х.Ш.-О., Сидельникова Н.С., Нижанковский С.В и др. // ФТП. -2009. -В. 43. -№. 12.- С. 1650.
- 466. Yonenaga, Nikolaev A., Melnik Yu., Dmitriev V. // J. Appl. Phys. -2001. -V.40. -L.426.
- 467. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. // М.: Мир. 1974.–Т. 2.
- 468. Thutupalli G.K.M., Tomlin S.G. // J. Phys. D: Appl. Phys. -1976.- V. 9. -P. 128
- 469. Heisler C., Brückner M., F. Lind, C. Kraft, U. Reislöhner, C. Ronning, and W. Wesch //Journal of Applied Physics.-2013.-V.113.-P.224504.
- 470. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. М.: Энергоатомиздат, 1984. 128 с.
- 471.Schwoebel P.L. // J. Appl. Phys. -1966. -V. 37. -P. 3682.
- 472.Ehrlich G., Hudda F.G. // J. Chem. Phys.- 1966. -V. 44. -№ 3. -P. 1039.
- 473. Dovidenko S. O. K., J. Narayan, and M. Razeghi, J. Appl. Phys. 1996.-V.79.-P.3924.
- 474. Чернов А.А. Современнаякристаллография. Т. 3. М.: Наука. 1980. 407 с.
- 475.Maslen E. N., V. A. Streltsov, N. R. Streltsova et al//Acta Crystallogr. B.- 1993.-V. 29.-P.973.
- 476.Maeland A., FlanaganT.B. // Can. J. Phys. 1964. V. 42. P. 2364.
- 477.Bassett G.A.//Philos. Mag. 1958.V.3.№33.P.1042.
- 478.Bethge H. //Phys. Stat. Sol.1962.№7.P.775.
- 479.Bethge H., Keller K.W., Ziegler E.//J. Cryst. Growth. 1968.V.3.№4.P.184.
- 480.Bethge H.//J. Vacuum Sci. Technol. 1969. No.4. P.460.
- 481.Barabasi A.// Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. P.2565.
- 482.Zhang Y. W., Bower A. F.// Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 2706.
- 483. Yam V., Thanh V., Boucaud P. et al.// J. Vac. Sci. Technol. 2002. V. 20. P. 1251.
- 484.Liu P., Zhang Y.W., Lu C.// Phys. Rev. B. 2003. V.67.P.165414.
- 485.Kamins T.I., Stanley R., BasileD. P.// Nanotechnology.1999. V.10. P.117.
- 486. Yamauchi R., Hamasaki Y., Shibuya T.et al. // Sci. Rep.2015.V.5.P.14385.
- 487.Cuccureddu F., Murphy S., Shvets I. et al.// Nano Lett. 2008. V. 8.№ 10.P. 3248.
- 488. VerreR., FleischerK., SofinR. G. S. et al.// Phys. Rev. B. 2011. V.83. P.125432.
- 489.Ribic P.,BratinaG.// Surface Sci. 2007.V.601. P.L25.
- 490.Kato T., Takeuchi T., Inoue Y. et al.// Appl. Phys. Lett. 1998.V.72.P.465.
- 491.Ismach A., SegevL., WachtelE., Joselevich E.// Ang. Chem.Intern.Ed.2004.V.43.P.6140.

- 492.Honjo G., Yagi K.// J. Vacuum Sci. Technol. 1969.№6.P.576.
- 493.Cabrera N.//J. Chem. Phys. 1953.V.21.P.1111.
- 494.Ehrlich G.,Hunda F.G.// J. Chem. Phys. 1966.V.44.P.1039.
- 495.Pashley D.W.// Resent Progress Surf.Sci. 1970.V.3. P.23.
- 496.Айрапетов А.Ш., ВласовВ.П., ЧудаковВ.С.//Физика твердого тела. 1976.№18.С.1258.
- 497. Стрэттон Дж.А. Теория электромагнетизма. М.–Л.: ОГИЗ, 1948. 540 с.
- 498.Reiss H.//J. Appl. Phys. 1968.-V.39.-P.5045.
- 499.Marcus R.B., Joyce W.B.// Thin Solid Films.1972.-V.10.-P.1.
- 500.Casimir H.B.G.//Physica.1958.-V.24.-P.846.
- 501.LePerchec. J., QuémeraisP., BarbaraA., and López-RíosT. // Phys. Rev. Lett. 2008. V.100. P. 066408.
- 502. Хохлов Н.Е. Резонансные оптические эффекты при оптическом, магнитном и акустическом воздействии на плазмон поляритоны в слоистыхструктурах. // Диссертацияк.ф.-м.н. МГУ.Москва. 2015.
- 503.Kretschmann E., Raether H. Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light // Z. Naturforsch A. 1968. V. 23.
- 504.Otto A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection // Z. Für Phys. 1968. V. 216. № 4. P. 398.
- 505.Sobhani A. et al. Narrowband photodetection in the near-infrared with a plasmoninduced hot electron device // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 1643.
- 506.Морозов П.А., Ершов Б.Г., Абхалимов Е.В., Дементьева О.В., Румянцева Т.Б., Рудой В.М., Ролдугин В.И. // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 664.
- 507. Scaffardi L.B., Pellegri N., de Sanctis O. // Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 158.
- 508.Mandal S. K., Roy R. K. // J. Appl. Phys. D. 2002. V. 35. P. 2198.
- 509.Raza S., Bozhevolnyi S. I., Wubs M., Mortensen N. // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27. P. 183204.
- 510.Raza S., Yan W., Stenger N., Wubs M., Mortensen N. // Optics Express. 2013. V. 21. N. 22. P. 27344.
- 511.Novotny L. and HechtB. Principles of Nano-Optics // Cambridge Univ. Press. 2012.
- 512.Жерихин А.Н.// Квантоваяэлектроника. 2003. Т. 33. № 11,С. 975.
- 513.Wu Tsung-Tsong and Wang Wei-Shan //Journal of Applied Physics.2004.- V.96.-P. 5249.
- 514.N. Nagayasamy, S. Gandhimathination and V. Veerasamy //Open Journal of Metal.- 2013.- Vol. 3.- No. 2B.- pp. 8-11.
- 515. Стрэттон Дж.А. Теория электромагнетизма. М.-Л: ГИТТЛ, 1948. 540 с.
- 516.Steudle A, Pleiss J.// Biophys J. -2011.- V.-12.P.3016.
- 517.Frank P., Hlawacek G., O. Lengyel, A. Satka, C. Teichert, R. Resel, A. Winkler.// Surf. Sci. 2007.-V. 601.-P. 2152.
- 518.Mo S., Ching W. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 19. P. 13023.
- 519.Латышев А.В., Асеев А.Л. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 10. С. 1117.
- 520. Голковский М.Г., Труфанов Д.Ю., Завьялов А.П. и др. // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19. № 3. – С. 369.
- 521. Yoshimitsu Z., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 5818.
- 522. Миронюк А.В., Свидерский В.А. // Восточно-европейский журнал передовых технологий [EEJET]. 2015. Т. 5. № 5. С. 30.
- 523. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. // Поверхностные силы. М.: Наука. 1985. 398 с.
- 524.Akhtar N., Holm V.R.A., Thomas P.J. et al. // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. P. 15333.
- 525. Thissen P., Grundmeier G., Wippermann S., Schmidt W.G. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. Art. 245403.
- 526.Pharr G.M., Oliver W.C., Clarke D.R.// J Electrion Mater.-1990.V.-19.-P. 881.
- 527.Chen Sh., Liu L., Wang T.// Acta Mater. -2004.-V. 52.-P.1089.
- 528.Doremus R. H. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 101301.
- 529. Уэллс А.. // Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. С. 261.
- 530.Scott C., Kaliszewski M., Greskovich C., Levinson L. // J. Amer. Ceram. Soc. 2002. V. 85. No. 5. P. 1275.
- 531.Dutta S., Chan H. M., Vinci R. P. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. No. 8. P. 2571.
- 532.Hoch M., Johnston H. L. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. No. 5. P. 2561.
- 533.Козаков А.Т., Гуглев К.А., Илясов В.В. и др. Электронное строение монокристаллических феррита висмута и гематита // ФТТ. 2011. Т. 53. № 1. С. 41.
- 534.Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ. 2008. 480 с
- 535.Palai R., Katiyar R. S., Schmid H., Tissot P., Clark S. J., Robertson J., Redfern S. A. T., Catalan G., and J. F. // Scott Phys. Rev. B. – 2008. – V. 77. – P. 014110.
- 536.Ortiz-Quiñonez José Luis, David Díaz, Inti Zumeta-Dubé, Humberto Arriola-Santamaría, Israel Betancourt, Patricia Santiago-Jacinto, Noel Nava-Etzana.//Inorg Chem. 2013.V. 52.I.18.P.10306-17.
- 537.Alikin D., Turygin A., Kholkin A., Shur V.// NatureMaterials.2017.T.10. №1.P.47.

- 538. А.С. Сидоркин. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах // М.: Физматлит, 2000. 240 с.
- 539. Агеев О.А., Алябьева Н.И., Коломийцев А.С., Ткачук В.В. Исследование наноразмерной ферроэлектрической доменной структуры пленок BiFeOs методами пьезо-силовой и растровой электронной микроскопии // Фундаментальные исследования. - 2014. - № 3 (часть 4). - С. 697-700.
- 540.Chu, Y. H., Martin, L. W., Holcomb, M. B. & Ramesh, R.// Mater. Today.- 2007.-V.10.P.16.
- 541.Коноплев Б.Г., Агеев О.А., Смирнов В.А., Коломийцев А.С., Сербу Н.И., Модификация зондов для сканирующей зондовой микроскопии методом фокусированных ионных пучков // Микроэлектроника. -2012. - JV° 1. - Том 41 -С. 47-56.
- 542. А.С. Сидоркин. Доменнаяструктура в сегнетоэлектриках и родственныхматериалах // М.: Физматлит, 2000. 240 с.
- 543.Roger Proksch, Sergei Kalinin. Asylum research, PFM. App. Note 10. P. 24. https://www.asylumresearch.com/Applications/PFMAppNote/PFM-ANLR.pdf
- 544.ДенисовВ.М., БелоусоваН.В., ЖеребВ.П. // J.of Siberian Federal University. Chemistry 2. 2012. -№5.- С. 146.
- 545.Safarian Haiduke //J. Electromagnetic Analysis & Applications.- 2009.-V. 1.-P.195.
- 546.<u>www.ntmdt-si.ru</u> Сайт производителя приборов.
- 547.Jung I.-H. // Acta Materialia. 2004.- No.52. -P. 507.
- 548.Rhamdhani M.A., Hayes P.C., Jak E. // Metallurgical and Materials Transactions B, Process Metallurgy and Materials Processing Science.2008.-V.39. -P. 690.
- 549. Ashkin M, Parker J.H.J., Feldman D.W. // Solid State Commun. 1968. V. 6. P. 343.
- 550.Kim J.H., Hwang I.S. // Nuclear Engineering and Design. 2005. -No.235. -P. 1029.
- 551.Buršík J., Soroka M., Uhrecký R. Kužel R., Mika F., Huber Š. // Appl. Surf. Sci. 2016.-V.376.-P. 209.
- 552.Gatel C., Warot-Fonrose Bk., Matzen S., Moussy J.-B.// Applied Physics Letters. 2013. -V.103. -P. 092405.
- 553.Hu G., Choi J.H., Eom C.B., Harris V. G., Suzuki Y.// Phys. Rev. B. 2000. -V.62. -P. R779.
- 554.Kittel C. // Rev. Mod. Phys. 1949. -V.21.- P. 541.
- 555.Kim J.H., Hwang I.S. // Nuclear Engineering and Design. 2005.- No.235.- P. 1029.
- 556.Patange S.M. // Journal of Molecular Structure. 2013. -V.1038. -P. 40.
- 557.Fuentes M., Mateo C., Rodriguez A. et al. Detecting minimal traces of DNA using DNA covalently attached to superparamagnetic nanoparticles and direct PCR-ELISA // Biosensors and Bioelectronics. – 2006. – V. 21. P. 1574.
- 558.Hong J., Gong P., Xu D. et al. Stabilization of chymotrypsin by covalent immobilization on amine-functionalized superparamagnetic nanogel // J. of Biotechnology. 2007. V. 128. P. 597.
- 559.Liao M.-H., Chen D.-H. Immobilization of yeast alcohol dehydrogenase on magnetic nanoparticles for improving its stability // Biotechnology Letters. 2001. V. 23. P. 1723.
- 560.Cui W, et al. //J Nanosci Nanotechnol.- 2018.-V.18.-№2.P.1220.
- 561. Phys. Status Solidi A.- 2015.-V.212.- No. 7.-P. 1433.
- 562.Газочувствительные свойства структур на основе оксидов титана и галлия, [Электронный ресурс] Минск : БГУ. 2010. ил. Свиридовские чтения, Минск : БГУ. 2010. Вып. 6. С. 103-108, RU/IS/BASE/538489492, 978-985-518-428-8

563.Rafique S., Han L. and Zhao H. // Phys. Status Solidi A. - 2016. - V.213. - P. 1002.

- 564.Shannon R. D. // Solid State Commun. 1966. 4. P. 629.
- 565.// J. Phys. Chem. C. 2014. 118 (35). P. 20545.
- 566.Suzuki R., Nakagomi S., Kokubun Y. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 131114.
- 567.Kong L., Ma J., Luan C. at al. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 4270.
- 568. Форш Е.А., Марикуца А.В., Мартышов М.Н., Форш П.А., РумянцеваМ.Н., ГаськовА.М., Кашкаров П.К. // ЖЭТФ. – 2010. – Т. 138. – В. 4. – С. 738.
- 569.Гаман В.И. // Изв. вузов. Физика. 2008. № 4. С. 84.
- 570. Vasyltsiv V.I., Rym Ya.I., Zakharko Ya.M. // Phys. Status Solidi. B. 1996. V. 195. P. 653.
- 571.Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. 227. P. 547.
- 572.// RSC Adv. 2017. 7. P. 50760.
- 573. Горшков О.Н., Антонов И.Н., Белов А.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 3. С. 12.

574.Вавилов В. С., Эфимиу П. К., Зардас Дж. Е. // УФН. 1999.Т.169.С.209.

- 575. Weinstein I.A., Pelenyov V.E. // Rad. Measurements. 2004. 38. P. 421.
- 576.Barboux Ph., Baffier N., Morineau R., Livage J. // Solid State Ionics. 1983. V. 9-10. № 2. P. 1073.
- 577.Goschke R.A., Vey K., Mayer M. et al. // Surf. Sci. 1996. V. 348. P. 305.
- 578.Wang Y., Shang H., Chou T., Cao G. // J. Phys. Chem. 2005. 109. P. 11361.

- 579.Kang M., Kim I., Kim S.W., Ryu J.-W. and Park H.Y. //Applied Physics Letters. 2011. V. 98. № 13.
- 580. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия. 1884. С.150.
- 581. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: пер. с англ. / Под ред. Д.Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир. 1987. 600 с.
- 582.Meng L-J., Silva R.A. et al. // Thin Solid Films. 2006. 515. P. 195.
- 583. Ильинский А. В., Тимофеева И. О., Силъва-Андраде Ф., Ханш С. Д., Климов В. А., Шадрин Е. Б. Формирование петли температурного гистерезиса при фазовом переходе метал-изолятор в пленках диоксида ванадия // ЖТФ. – 2002. – Т. 72. – В. 9. – С. 67.
- 584.Shivaraman S., Herman L.H., Rana F., et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. -V.100.- P.183112.
- 585.Hertel S., Waldmann D., Jobst J., et al. // Nat. Commun. 2013. -V.3. -P.957.
- 586.Liu J., Vohra Y.K.//Physical review letters.- 1994.-V.72-P. 4105.
- 587.Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., et al. // Adv. Phys. 2011. -V.30.- P.413.
- 588.Fairley N. Casa XPS Manual // Casa Sofware. USA. 2010. -P. 176.
- 589.Картапова Т.С., Бакиева О.Р., Воробьев В.Л., и др. // ФТТ. 2017. Т.59. Вып.3 С.594.
- 590.Крестьянин А.В. // Российские нанотехнологии. 2009. Т.4. №.1-2. С.115
- 591.Furlan A., Jansson U., Lu J., et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. -V.27. -P.045002.
- 592.Shabanova I.N., Trapeznikov V.A. // J. Elec. Spec. Relat. Phenom. 1975. -V.6.- P.297.
- 593.Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // Surf. Interface Anal. 2004. -V.36. -P.1564.
- 594.Т.С. Картапова, О.Р. Бакиева, В.Л. Воробьев, А.А. Колотов, О.М. Немцова, Д.В. Сурнин, Г.М. Михеев, Ф.З. Гильмутдинов, В.Я. Баянкин. //Физика твердого тела. 2017.-Т. 59.-С. 594.
- 595. A Furlan//J. Phys.: Condens.Matter.2015.-V.27.-P.045002.
- 596. Journal of Electron Spectwscopy and Relaated Phenomena.-1975.-V.6.-P. 297.
- 597.Я.Я. Кудрик, В.В. Шинкаренко, В.С. Слепокуров, Р.И. Бигун, Р.Я. Кудрик// Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.- 2014.- вып. 49.
- 598. Rhoderick E.H., Williams R.H. Metal-Semiconductor Contacts. Oxford: Clarendon Press. 1988
- 599.Son, N.T., W.M. Chen, O. Kordina, A.O. Konstantinov, B. Monemar, E. Janzen, D.M. Hnfman D Volm M. Drechsler., R.K. Mever.//Appl. Phys. Lett. -1995.-V.66.-P. 1074.
- 600.Son, N.T., O. Kordina, A.O. Konstantinov, W.M. Chen, E. Sorman, B. Monemar, E. Janzen //Appl. Phys. Lett. 1994.-V.65.-P. 3209.