

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»**

на правах рукописи

МАЗИНОВ АЛИМ СЕИТ-АМЕТОВИЧ

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН С
ПРОВОДЯЩИМИ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ СРЕДАМИ**

1.3.4 – Радиофизика

1.3.11 – Физика полупроводников

Диссертация
на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
д.ф.-м.н., профессор
Старостенко В. В.

Симферополь 2021

Оглавление

| | |
|---|------------|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| Глава 1. Основные особенности взаимодействия электромагнитного излучения с наноразмерными системами..... | 17 |
| 1.1. Электромагнитные волны и наноразмерные объекты..... | 17 |
| 1.2. Теоретические подходы к описанию взаимодействия электромагнитных волн с наноструктурированными системами | 23 |
| 1.3. Взаимосвязь электродинамических и электрофизических свойств..... | 31 |
| 1.4. Особенности взаимодействия электромагнитных волн терагерцового диапазона с полупроводниковыми средами | 38 |
| 1.5. Технологические методы получения проводящих и полупроводниковых наноразмерных структур, взаимодействующих с излучением..... | 43 |
| 1.6. Заключение первой главы..... | 55 |
| Глава 2. Измерительные методики и постановка экспериментальной части .. | 57 |
| 2.1. Сверхвысокочастотные измерительные методики | 57 |
| 2.2. Оптические измерительные схемы..... | 74 |
| 2.3. Стационарная и низкочастотная проводимость и методы измерения..... | 81 |
| 2.4. Заключение второй главы..... | 96 |
| Глава 3. Экспериментальные результаты воздействие сверхвысокочастотных волн на наноразмерные и наноструктурированные среды | 97 |
| 3.1. Аномальное поглощение энергии СВЧ волн в наноразмерных проводящих средах..... | 97 |
| 3.2. Влияние особенностей наноразмерных сред на коэффициенты отражения и прохождения | 112 |
| 3.3. Взаимодействие СВЧ излучения с кремнием и углеродными материалами | 129 |
| 3.4. Разрушающие воздействия ЭМП на проводящие структуры..... | 138 |
| 3.5. Выводы третьей главы | 152 |
| Глава 4. Экспериментальные исследования взаимодействия терагерцового излучения с проводящими и полупроводниковыми средами | 153 |

| | |
|---|------------|
| 4.1. Частотная зависимость поглощения и отражения проводящих сред | 153 |
| 4.2. Спектры поглощения кремниевых плёнок и гидрогенизация | 157 |
| 4.3. Взаимодействие с углеродными наноструктурированными плёнками | 162 |
| 4.4. Оптические и переизлучающие свойства органических материалов | 166 |
| 4.5. Преобразование терагерцового ЭМИ на барьерных гетероструктурах | 171 |
| 4.6. Инфракрасные спектры плёночных сред | 178 |
| 4.7. Исследование кинетики носителей зарядов | 190 |
| 4.8. Выводы четвёртой главы | 205 |
| Глава 5. Теоретические подходы к описанию взаимодействия | |
| электромагнитного излучения с наноразмерными средами..... | 207 |
| 5.1. Определение предельных соотношений | 208 |
| 5.2. Приближение Френеля - Эйри | 215 |
| 5.3. Взаимосвязь поглощения ЭМ волн и кинетики носителей..... | 220 |
| 5.4. Описание неоднородностей структуры наноразмерной среды | 227 |
| 5.5. Численное моделирование с использованием метода связанных волн | 236 |
| 5.6. Квантово-механический подход к описанию взаимодействия СВЧ | |
| электромагнитного излучения с тонкими проводящими средами | 241 |
| 5.7. Предельное воздействие электромагнитных волн на наноразмерные | |
| тонкопленочные среды | 247 |
| 5.8. Выводы пятой главы | 250 |
| Глава 6. Модельные представления поглощения терагерцовых волн в | |
| наноструктурированных полупроводниковых системах | 253 |
| 6.1. Поглощение на переходах псевдозона-псевдозона | 253 |
| 6.2. Поглощение на низкочастотных внутризонных переходах..... | 266 |
| 6.3. Построение потенциальных барьеров, преобразующих ЭМ волну | 281 |
| 6.4. Выводы шестой главы..... | 297 |
| Заключение и базовые выводы | 299 |
| Список основной используемой литературы | 304 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Состояние и тенденции развития информационных технологий приводят к необходимости исследования электродинамических свойств наноразмерных и наноструктурированных сред взаимодействующих с электромагнитными волнами (ЭМВ), для которых особо стоит выделить два частотных диапазона. Первый – от единиц до сотни гигагерц (сверхвысокочастотный диапазон, СВЧ), в основном задействован в мобильных соединениях точка-точка, радарных системах и т.д. Второй – от десятков до нескольких сотен терагерц (оптический диапазон), обеспечивает потоковую передачу информации в волоконных и спутниковых каналах связи.

При этом, основной радиофизической задачей остается выявление особенностей преобразования энергии электромагнитных волн на объектах, линейные размеры которых на несколько порядков, меньше, чем длина волны. Интерес к физическим и электродинамическим свойствам проводящих пленок обусловлен не только тем, что они используются в кондуктивных элементах связи, обеспечивающих работу устройства, но и их физическими свойствами, зависящими от толщины пленок. Одно из самых существенных свойств нанометровых проводящих пленок – это аномально высокое поглощение при толщинах в несколько нанометров, причем эта связь наноразмерных элементов обусловлена, с одной стороны электродинамическими свойствами самих структур, а с другой – их связью с полями электромагнитных волн, воздействующих на подобные структуры. Это позволяет использовать радиофизические подходы для исследования физических свойств наноразмерных и наноструктурированных сред, сформированных на основе проводящих и полупроводниковых материалов, а также различных композиционных структур.

Подобные неординарные характеристики могут быть востребованы с точки зрения радарных свойств. Добиться максимального коэффициента поглощения, при

минимальной массе антиотражающих покрытий, возможно при комплексном использовании многослойных покрытий на базе металл-углеродных покрытий. Более глубокое понимание физики построения наноструктурированных производных углерода, которые могут обладать как металлической, так и полупроводниковой проводимостью, дало новый толчок к изучению общих закономерностей трансформации и преобразования волн не только в СВЧ, но и оптическом частотном диапазоне.

При этом, актуальная задача современной радиоэлектроники, повышения частотной селективности при высоком коэффициенте преобразования, решается посредством использования наноструктурированных углеродных материалов: фуллеренов, графенов и нанотрубок. Именно в сочетании с необычными дифракционными свойствами металлизированных тонких плёнок, подобные композитные среды возможно использовать при создании защитных экранов, резонаторов, фильтров и других элементов волновой схемотехники. Именно они позволят удовлетворить жёсткие требования, предъявляемые к масс-габаритным характеристикам радио- и оптоэлектронного оборудования. А использование переизлучательных свойств углеродных структур, в различных органических модификациях, позволит расширить спектр излучения современных оптоэлектронных приборов: твердотельных лазеров, светодиодов и т.д.

Другой актуальной проблематикой электромагнитной совместимости является все возрастающая плотность излучаемых мощностей, которая в импульсе легко может превышать мегаваттный уровень на единицу площади полупроводниковой микросхемы. Естественным образом, для элементов радиоэлектронной аппаратуры, имеющих микро- и нанометровые размеры, наведенная паразитная мощность значительно превышает рассеиваемую энергию, что приводит к тепловым деградациям приборов.

Востребованность в точности модельного описания радиофизических закономерностей распространения, взаимодействия и трансформации

электромагнитных волн в наноразмерных структурах требует обеспечения всестороннего подхода к моделированию поглощения и преобразования волновой энергии, начиная от простейших приближений, с усреднёнными параметрами структуры, и заканчивая квантованием наноразмерной системы, требующей учета волновых свойств электронов и определения электронных спектров материалов и композиционных соединений.

Актуальность темы диссертации следует из практических приложений, связанных с использованием проводящих и полупроводниковых сред в различных приборах и устройствах, использования в работе радиофизических подходов и экспериментальных методик для исследования пространственно и омически неоднородных структур, возможности практического использования наноразмерных проводящих сред для оптимального выбора размеров функциональных элементов изделий полупроводниковой микроэлектроники.

Цель работы. Установление радиофизических закономерностей и связей при взаимодействии и трансформации электромагнитного излучения сверхвысокочастотного, инфракрасного и видимого диапазонов с наноразмерными и наноструктурированными искусственными средами, сформированными на основе металлизированных, кремниевых, углеродных и органических материалов. Обоснование физических механизмов преобразования волновой энергии в неоднородных и нелинейных, проводящих и полупроводниковых структурах.

В соответствие с целью диссертационной работы необходимо было решить следующие **задачи**:

- выбрать и обосновать методики и методы экспериментальных исследований, позволяющие установить связи параметров сверхвысокочастотных и оптических электромагнитных волн с характеристиками искусственных наноразмерных и наноструктурированных сред различной природы;

- в СВЧ и оптическом диапазонах экспериментально исследовать влияния на соотношения между относительными мощностями отраженной, прошедшей и

поглощенной волн в долях падающей волны в волноводе (свободном пространстве), и физические свойства проводящих и полупроводниковых материалов, с учетом поляризационного фактора;

- экспериментально исследовать воздействие СВЧ электромагнитных полей (ЭМП) на металлодиэлектрические структуры (МДС), приводящее к пробое проводящих слоев, осажденных магнетронным и ионным методами на твердые и гибкие подложки, а также выяснить природу и характерные особенности развития пробоя в широком диапазоне частот;

- обосновать зависимость аномального поглощения энергии СВЧ ЭМП от толщины наноразмерных проводящих структур, удельной проводимостью и электродинамическими свойствами МДС;

- разработать теоретические модели разного уровня погружения, позволяющие выявить основные радиофизические закономерности преобразования волновой энергии в тепловую и другие виды энергии с учетом влияния пространственной и омической неоднородности, удельной проводимости от толщины и других особенностей, и параметров проводящих и полупроводниковых материалов, а также композитных структур на их основе;

- дать теоретическое описание экспериментально полученных явлений поглощения электромагнитных волн оптического диапазона в неоднородных и нелинейных средах, сформированных на основе полупроводниковых однослойных и многослойных структур.

Объект исследования – физические явления и электродинамические процессы преобразования энергии электромагнитных волн в другие виды энергий в наноразмерных проводящих, полупроводниковых и композитных средах в различных диапазонах частот.

Методы исследования. В процессе проведения исследований был задействован широкий комплекс методов и методик, которые опирались на связь теоретических и экспериментальных радиофизических подходов. Экспериментальные результаты

были получены на стандартном сертифицированном оборудовании и специализированных стендах, с обвязкой из поверенной измерительной аппаратуры. В высокочастотных диапазонах использовались как волноводные методы, так и методы исследования дифракционных характеристик в открытом пространстве с соблюдением метрологических требований. Волноводные исследования проводились на панорамных измерителях P2-56/61/66 и P4226 в соответствующих диапазонах частот с подложками из боросиликатного стекла, ситалла, лавсана и фторопласта с тонкопленочными средами из меди, алюминия, нихрома титана, углерода, кремния и других материалов. В инфракрасном диапазоне использовались стандартные закрытые камеры, в видимом – развернутые линейные схемы с широкополосными и селективными источниками излучения.

Для измерения проводящих свойств пленочных образцов использовался ряд стандартных измерителей характеристик полупроводниковых приборов Л2-56, В1500 и специальных схем с использованием поверенных стабилизированных источников питания, микро- и наноамперметров, тераомметров и низкочастотных генераторов. Геометрия и непосредственная структура подложек и осажденных пленочных слоев анализировалась интерференционной оптической, электронной и атомно-силовой микроскопиями с привлечением рентгеноскопии.

При решении волнового уравнения использовались сеточные методы: FDTD с базисом «пространство-время», в методе связанных волн применялся базис «пространство-спектр», значительно влияющий на степень адаптивности сетки. Кроме этого использовались соотношения для баланса мощностей при дифракции на объекте. При решении уравнения теплопроводности использовался метод независимых тепловых потоков. Для нахождения соотношений удельной проводимости металлов в нанометровых средах использовалось кинетическое уравнение Больцмана, которое также использовалось для анализа преобразования оптического излучения в полупроводниковых средах в другие виды энергии. При

рассмотрении более глубокой физики взаимодействия электромагнитных волн с металлизированными и полупроводниковыми материалами, учитывались волновые свойства электронов посредством решения уравнения Шредингера для идеальных и неупорядоченных систем.

Значимость практических и теоретических результатов. Практическая значимость исследований определяется результатами экспериментов, полученными в 3D-измерениях для многочисленных наноразмерных и наноструктурированных проводящих, полупроводниковых и диэлектрических сред при воздействии электромагнитных полей. Результаты исследований являются необходимыми при разработке новых электронных приборов, датчиков, различных функциональных модулей, поглощающих покрытий и т.д.

Установленные закономерности по взаимодействию электромагнитного излучения СВЧ диапазона, с наноразмерными проводящими и углеродными тонкопленочными средами, могут быть использованы для получения широкополосных поглощающих покрытий, не только на твердых, но и на гибких основах. Кроме этого, полученные результаты являются необходимыми при конструировании и использовании аппаратуры с пространственно и омически неоднородными проводящими пленками (контактные площадки, кондуктивные элементы микроэлектроники и т.д.).

Закономерности, установленные в результате поглощения волн оптического диапазона на кремниевых, углеродных и органических материалах могут быть использованы при развитии физических принципов работы и реализации электронных и оптоэлектронных полупроводниковых приборов, интегральных устройств, в частности построении приёмников и излучателей терагерцового диапазона, базирующихся на гетероструктурах.

Модели, разного уровня погружения, базирующиеся на законах сохранения энергии, численных методах решения волнового уравнения, кинетическом уравнении Больцмана, основанные на квантовых подходах при описании

электронной подсистемы сложных наноразмерных структур, на основе проводящих и полупроводниковых материалов, являются необходимым инструментом для дальнейших исследований преобразования ЭМ волн и могут использоваться для оптимизации параметров новых компонентов микроэлектроники, приемников и преобразователей электромагнитного излучения.

Научные положения, выносимые на защиту.

- Природа аномального поглощения электромагнитного излучения гигагерцевого диапазона сверхтонкими проводящими покрытиями обусловлена резистивными потерями, которые обусловлены островковой структурой тонкопленочной среды.

- Деградационные воздействия мощных полей на тонкопленочные металлизированные среды стимулируют тепловой пробой, направленный перпендикулярно электронной компоненте падающей электромагнитной волны. При этом, тепловому разрушению наиболее подвержены пленки толщиной в пределах 4 - 8 нм.

- Переход от островковой структуры тонких пленок к структуре с каналами проводимости обуславливает поглощение СВЧ излучения до 50% и нелинейное увеличение отражения волн видимого диапазона.

- Поглощение сверхтонкими металлизированными средами слабо зависит от частоты. У плёнок, полученных на основе фуллеренов, поглощающие способности возрастают на больших частотах.

- Аналитическая зависимость проводимости от толщины металлизации может быть описана зависимостью типа экспонента в минус первой степени, с максимумом проводимости, равным проводимости объемного материала.

- Нарушение периодичности атомной решетки взаимодействующих с излучением металлизированных структур приводит к расщеплению энергетических зон и образованию запрещенной зоны, до 0,08 эВ, что обуславливает уменьшение проводимости до 10^6 См/м и нелинейное поглощение волновой энергии.

- Край фундаментальной полосы поглощения аморфных пленок кремния смещается в сторону меньших частот при легировании оборванных связей водородом. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок фуллерена может управляться использованием различных растворителей. Допирование молекулярной структуры гидразонов азотом, фтором и бором приводит к возникновению люминесцентных свойств, меняя ширину оптической запрещенной зоны в пределах 2,5 – 3 эВ.

- Взаимодействие электромагнитного излучения с дефектной структурой немонокристаллических полупроводников представляется суммой поглощений на различных видах дефектов, при этом однотипные дефекты имеют подобные резонансные частоты поглощения и могут быть описаны псевдопериодичностью.

- Смещение максимума поглощения электромагнитного кванта, связанное с переходом электрона из валентной зоны в зону проводимости, обусловлено псевдокристаллическостью аморфной среды. Общий коэффициент поглощения представляется суммой псевдокристаллической и псевдопериодической дефектной составляющих неидеальной структуры пленки.

Научная новизна:

1. Обнаружено влияние пространственной и омической неоднородностей проводящих наноразмерных слоистых структур на процессы преобразования энергии ЭМП в тепловую энергию.
2. Установлены закономерности изменения оптических коэффициентов тонких проводящих сред на подложках, имеющих неоднородность морфологии поверхности, в зависимости от толщины, метода осаждения и типа подложки.
3. Выявлена взаимосвязь аномального поглощения сверхтонкими металлическими пленками в СВЧ диапазоне, нелинейным возрастанием отражения в терагерцовом спектре с формированием проводящей структуры металлизированных пленок в пределах толщин 5 – 7 нм.

4. Определены условия деградации пленочных структур при воздействии мощных импульсных полей СВЧ диапазона для толщин от 3 нм и выше, при которых тепловой пробой проводящей среды развивается перпендикулярно к электрической компоненте падающей электромагнитной волны.
5. Проведен сравнительный анализ коэффициентов стоячей волны и ослабления для пленок алюминия, кремния, углерода и органических материалов, в котором выделена трансформация электромагнитного излучения на модификациях углерода (C_{60} , C_{70}) на частотах выше 20 ГГц аналогично преобразованиям на проводящей среде.
6. Показана возможность управлять смещением края фундаментальной полосы поглощения от 0,6 до 1 мкм на основе экспериментальных данных по изменению спектров поглощения гидрогенизированного аморфного кремния, полученного магнетронным методом, в зависимости от концентрации водорода.
7. Обнаружена зависимость частотных свойств пленок самоорганизованных фуллереновых сред, осажденных из взвесей различных растворителей, которые показали возможность смещения фундаментальной полосы поглощения в пределах 1,74 – 1,91 эВ.
8. Представленные спектры переизлучения, для нелинейных органических систем на основе 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-он и 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина, демонстрируют возможность смещения спектров переизлучения в более длинноволновую область посредством модернизации исходных молекул.
9. Показано, что добавление гидразона позволило усилить (~30 раз) оптоэлектронные свойства полупроводниковых гетероструктур, на основе фуллерена C_{60} .
10. Предложена аналитическая зависимость проводимости тонких структур в зависимости от толщины металлизации.
11. На примере дисперсионной зависимости для монокристаллической пленки алюминия, имеющей проводимость $\sigma_0 = 3.8 \cdot 10^7$ См/м, показано, что по мере

нарушения периодичности расположения потенциальных ям, внутри элементарной атомной ячейки, сплошная энергетическая зона разбивается на несколько зон с образованием запрещённой зоны $E_g = 0.08$ эВ, в результате чего проводимость падает до $1.8 \cdot 10^6$ См/м.

12. Модельная трансформация и взаимодействие оптических электромагнитных волн с некристаллическими полупроводниками, в пределах фундаментальной полосы поглощения, представлены суммой коэффициентов поглощения на квазикристаллической и псевдопериодической дефектной составляющих неоднородных и нелинейных сред.

Достоверности результатов. Достоверность представляемых результатов, подтверждается применением корректных физико-математических экспериментальных и теоретических методов описания радиофизических закономерностей, которые коррелируются с физическими представлениями и результатами ведущих российских и зарубежных научно-исследовательских групп, работающих в данном направлении.

Апробирования диссертационной работы. Весь материал, изложенный в диссертационной работе, регулярно представлялся в более чем пятидесяти международных и региональных конференциях и симпозиумах, в течение более тридцати лет. Серии конференций: с 2000 года по настоящий момент на международных Крымских конференциях в г. Севастополе «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии», периодичность один год; с 2000 года по настоящий момент, с интервалом в два года, на международных конференциях «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» в г. Санкт-Петербурге, ФТИ им. Иоффе; на XVIII и XIX международных научно-технических конференциях «Силовая электроника и энергоэффективность» в 2012 и 2013 в г. Алуште; на 7-ой по 11-ой международных научно-технических конференциях «Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций» с 2011 по 2015 года в г. Севастополе; с 2008 года, с периодичностью один год, в международ.

конференциях «Возобновляемая энергетика XXI века»; на пятой и шестой международ. конференциях «Функциональная база наноэлектроники» в 2012 и 2013 годах, г.Харьков; на второй и третьей международ. науч.-тех. конференциях «Физико-технологические проблемы радиотехнических устройств, средств телекоммуникаций, нано- и микроэлектроники» в 2012 и 2013г. в г.Черновцы; на второй и третьей международ. научно-практических конференциях «Полупроводниковые материалы, информационные технологии и фотовольтаика» в 2013 и 2014 года в Кременчуге.

Единичные конференции: «Физика окисных пленок» 1991, г. Петрозаводск; III Всесоюзная конференция, 1991, Кишинев; VIII Всесоюзной научной конференции, 1991, г.Санкт-Петербург; «32-й всесоюзный семинар по моделированию на ЭВМ радиационных и других дефектов в кристаллах», 1991, г.Минск; международ. конференция "Современные проблемы физики полупроводников и диэлектриков", 1995, г.Ташкент; международ. конференция “Актуальные проблемы физики полупроводниковых приборов”, 1997, г.Ташкент; международный научно-технический семинар «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах», 1998, г.Москва; 10th International conference nonlinear optics of liquid and photorefractive crystals, 2004; International Conference “Functional Materials”, ICFM, 2005; «Electronics and nanotechnology» Proceeding of the XXXI International Scientific conference, 2011; V-й международной научной конференции «Функциональная база наноэлектроники», 2012; Alushta; International young science meeting on Optics and optical engineering Science works proceeding, 2012, Sevastopol; шестая Всеукраин. конференц. по физике полупроводников, 2013, г.Киев; International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties”, Sumy–Alushta, 2013; Symposium “The 15th International Symposium on Advanced Organic Photonics”, 2015, Moscow.

Публикации. Публичная апробация данных представлена в более чем 50 печатных работах, в журналах различного уровня, 29 из которых входят в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, более 25 – из перечня

рецензируемых научных изданий и справочной информации об отечественных изданиях, которые входят в международные реферативные базы, согласно нормативных документов ВАК РФ. А также в других журналах ВАК РФ по смежным специальностям, свидетельстве о регистрации программы на ЭВМ.

Личный вклад автора. Как теоретические, так и экспериментальные результаты, представляемые к защите, получены соискателем лично на кафедре радиофизики Крымского федерального университета (КФУ). На начальных этапах научной деятельности, соискатель формировал технологические карты по получению экспериментальных образцов, а также отвечал за разработку и формирование измерительных комплексов по исследованию взаимодействия электромагнитных волн с проводящими и полупроводниковыми средами. Дальнейшие научные исследования, включая разработку теоретических моделей тонкопленочных структур, осуществлялись при непосредственном его руководстве. Все первичные экспериментальные спектры, в сверхвысокочастотном и оптическом диапазонах, получены автором лично, в ручном или полуавтоматическом режимах. Теоретическое моделирование взаимодействия осуществлялось при тесном сотрудничестве с сотрудниками и аспирантами кафедр радиофизики, теоретической физики и дифференциальных уравнений КФУ. В общем, в представленной работе, активное участие принимали ученые из научно-исследовательских групп Российской Федерации (Москва, Санкт-Петербург), Украины (Харьков, Киев, Запорожье), Узбекистана (Ташкент), на которых автор ссылается по ходу изложения текста диссертации. Анализ теоретических результатов и их компиляция с полученными экспериментальными данными, личных и других научно-исследовательских групп, представляемые в диссертации, является авторской интерпретацией.

Взаимосвязь диссертации с научными программами, темами и грантами. Исследования, представленные в диссертации, были получены в ходе выполнения следующих работ: госбюджетная тема №0198U002932 кафедры радиофизики и электроники Таврического национального университета им. В.И. Вернадского

«Исследование пробоя в полупроводниковых приборах и микросхемах при воздействии электромагнитных полей и моделирование режимов работы полупроводниковых и электровакуумных приборов»; гос. тема МОН Украины, 0107U004132, «Экспериментальные и теоретические исследования взаимодействия импульсных полей с микро- и наноэлементами», 2012 г.; грант МОН Украины, 0111U000507, «Нелинейная дифракция и напряженные токовые режимы в слоистых металлодиэлектрических структурах под воздействием мощных электромагнитных полей», 2012 г.; международный проект “BSUN Joint Master Degree Study Program on the Management of Renewable Energy Sources – ARGOS”, «Развитие образования в области возобновляемых источников энергии», 2013 г.; государственная тема Министерства образования и науки Украины, номер гос. регистрации 0113U000216, «Нелинейные дифракционные явления в пленочных структурах при воздействии электромагнитных полей», 2009 – 2014 гг.; государственная тема Министерства образования и науки Украины (номер гос. регистрации 0198U002932, «Исследование пробоя в полупроводниковых приборах и микросхемах при воздействии электромагнитных полей и моделирование режимов работы полупроводниковых и электровакуумных приборов», 2014 г.; научно-исследовательская работа по договору-оферте с ОАО НПО «Исток», «Исследование возможности создания диапазонных поглощающих покрытий на полимерных подложках с нанометровыми проводящими пленками» (шифр «Проплен»), 2018 г.; научно-исследовательская работа (регистрационный номер НИОКТР АААА-А16-116112810102-0, «Компьютерное моделирование и экспериментальные исследования нанометровых пленочных, включая активные, структур для современной электроники», 2016 – 2021 гг.

Объем и основная структура работы. Общий объем представляемой диссертационной работы составляет 327 страниц, которые содержат введение, 6 глав, заключение и список литературных источников. Число рисунков (Рис.) – 180. Количество таблиц – 5. Число цитируемых литературных источников – 299.

Глава 1. Основные особенности взаимодействия электромагнитного излучения с наноразмерными системами

В настоящее время значительно расширился частотный диапазон современных радиofизических систем, что наглядно демонстрируют системы связи, в которых можно выделить волоконно-оптические каналы, отвечающие за наземный трафик [1], и сверхвысокочастотные (СВЧ) коммуникации, обеспечивающие соединения точка-точка [2, 3]. Другим весьма ощутимым показателем в развитии радиоэлектроники является возросшее количество мобильных полупроводниковых устройств, мощностные и стоимостные показатели которых обеспечиваются микро- и наноразмерными элементами [4].

Дальнейший рост спроса на большее количество передаваемого трафика при снижении массогабаритных показателей радиofизических устройств требует от разработчиков и исследователей более глубокого понимания физики процесса взаимодействия электромагнитного излучения во всех доступных частотных диапазонах со структурами, обеспечивающими эффективное преобразование падающей волновой энергии.

1.1. Электромагнитные волны и наноразмерные объекты

Современное состояние электронной промышленности ставит приоритетным направление уменьшения линейных размеров и потребляемой мощности большинства мобильных радиоэлектронных устройств и систем [5]. Это, в свою очередь, достигается путём увеличения степени интеграции, в которой значительную часть составляют проводящие дорожки и контактные площадки [6]. В комплексе с изолирующими и полупроводниковыми структурами, в электронных схемах, проводящие функциональные слои достигают размеров в десятки и даже единиц нанометров [7, 8]. Поэтому необходимость обеспечения электромагнитной совместимости вызвана тем, что возрастающими темпами стала внедряться наноэлектроника, обладающая повышенной восприимчивостью к

электромагнитным полям (ЭМП). Особо опасно преднамеренное воздействие электромагнитных волн, выводящие системы связи из строя. Поэтому актуальными являются исследования по преобразованию энергии падающей электромагнитной волны в тепловую и другие виды энергий в проводящих, полупроводниковых, диэлектрических средах, имеющих наноразмерную метрику.

На Рис. 1.1 представлены результаты экспериментальных исследований по воздействию на микросхемы, мощных импульсных электромагнитных полей, данные как собственные, так и из различных сторонних научных публикаций.

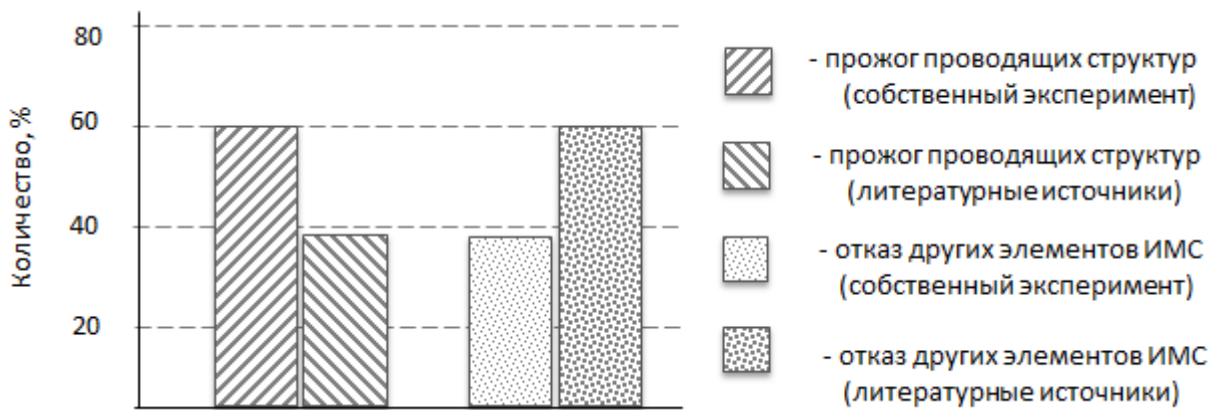


Рис. 1.1. Статистические данные по выходу элементов при отказах микросхем.

Факт надёжности радиоэлектронных изделий при воздействии на них электромагнитного излучения связан не только с рассмотренными выше резистивными свойствами сверхтонких металлических дорожек, через которые можно ограничить ток, но также и с общим антенным механизмом. Микро- и наноразмерные элементы, объединённые в интегральные схемы, совместно с выводами на внешние контакты, представляют собой разветвлённую 3D антенну. В рабочих режимах внешняя электромагнитная волна может не только нанести помехи, но и привести к деградиционным явлениям непосредственно в самих микросхемах [9, 10, 11]. Ключевым вопросом при этом остаётся конкретное значения полей, при которых происходит сбой в работе микросхем, а также их критические значения, при которых происходит полный отказ устройства [12 -

14]. Нужно заметить, что воздействие электромагнитных полей на многоуровневые микросхемы является сложной и многофакторной задачей, в которой необходимо учитывать множество факторов: время воздействия, форму и скважность импульсов, их заполнения, срезы фронтов и так далее [15-17], а также специфики изготовления микросхемы (тип, степень аморфности и толщина металлизации) и режимы её эксплуатации [18].

Поэтому важным аспектом являются поиск радиофизических закономерностей взаимодействия и трансформации электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона в тонких проводящих средах, и соответственно, изучение электродинамических свойств последних, которые заметно отличаются от объёмных характеристик исходного материала. Востребованные, в первую очередь, с точки зрения радарных свойств, дифракционные свойства тонких плёнок рассматривались многими отечественными и зарубежными авторами [19-25]. Отдельно стоит выделить работы [23, 26], в которых проведён глубокий анализ исследований зависимости оптических коэффициентов от толщины плёнки для материалов с различными резистивными свойствами.

Из приведенных работ стоит отметить результаты, ряда экспериментов, в которых аномальное, практически 50%-е, поглощение на сверхтонких проводящих плёнках. Для большинства металлов, используемых в современной радиотехнике, максимум поглощения лежит в интервале от 2 нм до 10 нм [27-29], в зависимости от вида материала, технологических условий и множества других факторов. Например, для покрытия, осаждённого в вакууме распылением алюминиевой мишени, максимум лежит в интервале 5 – 10 нм [27, 30]. Особо стоит отметить частотную независимость данного поглощения [19] на достаточно большом участке частот, который начинается от единиц гигагерц и простирается до нескольких сотен гигагерц [31].

С одной стороны, именно данный аспект значительно ограничивает надёжность тонких проводящих покрытий [15, 32] и увеличивает риски выхода

оборудования из строя [9, 33]. С другой стороны, данное свойство может стать ключевым при создании защитных экранов, сверхтонких фильтров или специализированных датчиков [34, 21]. В сочетании с углеродными и магнитоактивными материалами такие проводящие плёнки применяются в комбинированных покрытиях на основе метаструктур [35] с девяностопроцентным пределом поглощённой падающей энергии [36], что весьма перспективно в технологиях стелс [37].

Стоит отметить, что в большинстве работ, приведённых выше, при объяснении зависимостей коэффициентов прохождения и отражения от толщины металлического слоя образцов [38] используется характеристическое сопротивление. Являясь характеристикой для плоских волн в свободном пространстве и аппарата длинных линий, данный параметр не позволяет учитывать вероятности преобразования плоских волн в другие типы. Оно также не учитывает геометрические неоднородности покрытий, которые совместно с неравномерностью плотности среды, могут создавать неоднородную проводящую матрицу и приводить к появлению высших типов волн.

При создании широкополосных, многофункциональных покрытий, на основе наноструктурированных плёнок, определяющим аспектом является подстилающая поверхность, на которой формируется сама проводящая среда [39]. Традиционно, за основу для выращивания тонких плёнок, берутся твердотельные подложки [30, 13]. Однако, современная тенденция использования гибких электронных систем, стимулирует исследования по созданию поглощающих структур, осаждаемых на различного рода полимеры [40].

В случае поглощающих сред, важно знать значения коэффициентов относительных мощностей отражённых, прошедших и поглощённых потоков, то есть величины оптических коэффициентов проводящих покрытий [41, 20, 23], что экспериментально, в основном, осуществляется в свободном пространстве с использованием антенной техники [37]. В электронных устройствах размеры

структур с проводящими плёнками в сочетании металлических, диэлектрических и полупроводниковых слоёв невелики (контактные площадки, проводящие соединительные элементы ИМС и т.д.). Поэтому для исследования динамики нагрева и прожога на СВЧ, можно использовать волноводные методы [30, 23] или обычные контактные схемы измерения на низких частотах (НЧ) и постоянном напряжении.

Поглощение сверхвысокочастотных волн композитными материалами. Имея универсальную структуру, композитные покрытия на протяжении многих десятилетий используются как поглощающие покрытия, занимающие ключевую роль при пеленгах целей [37]. Более глубокое понимание физики построения наноструктурированных производных углерода, нанотрубок, фуллеренов, графенов и так далее, дало новый толчок к исследованию взаимодействия сверхвысокочастотного излучения с ними.

Из множества примеров можно привести высокие абсорбционные свойства высокоаморфных нанометрических тонких плёнок пиролитического углерода, имеющих чешуйчатую структуру $3,4 \times 7,2 \text{ мм}^2$, [42]. Сформированные из графена, случайно ориентированные в пространстве, чешуйки переплетаются, обеспечивая ослабление до 38 % в частотном диапазоне 26 – 37 ГГц.

Углублённый интерес к наноструктурированным фазам углерода также обусловлен специфическими физическими свойствами [43, 44] последних, которые в сочетании с различными материалами обеспечивают требуемую полосу частот поглощения [45, 46]. Так, нанокапсулированный никель, покрытый углеродом, Рис. 1.2 б, имеет явные резонансные свойства на 5,5 ГГц, Рис. 1.2 а, в диапазоне частот от 2 до 18 ГГц. При этом отражение может достигать 38 дБ на частоте 13 ГГц [47]. В сочетании с магнитными многокомпонентными материалами, например CoFe_2O_4 , углеродная составляющая ощутимо изменяет спектры [48] падающих электромагнитных волн.

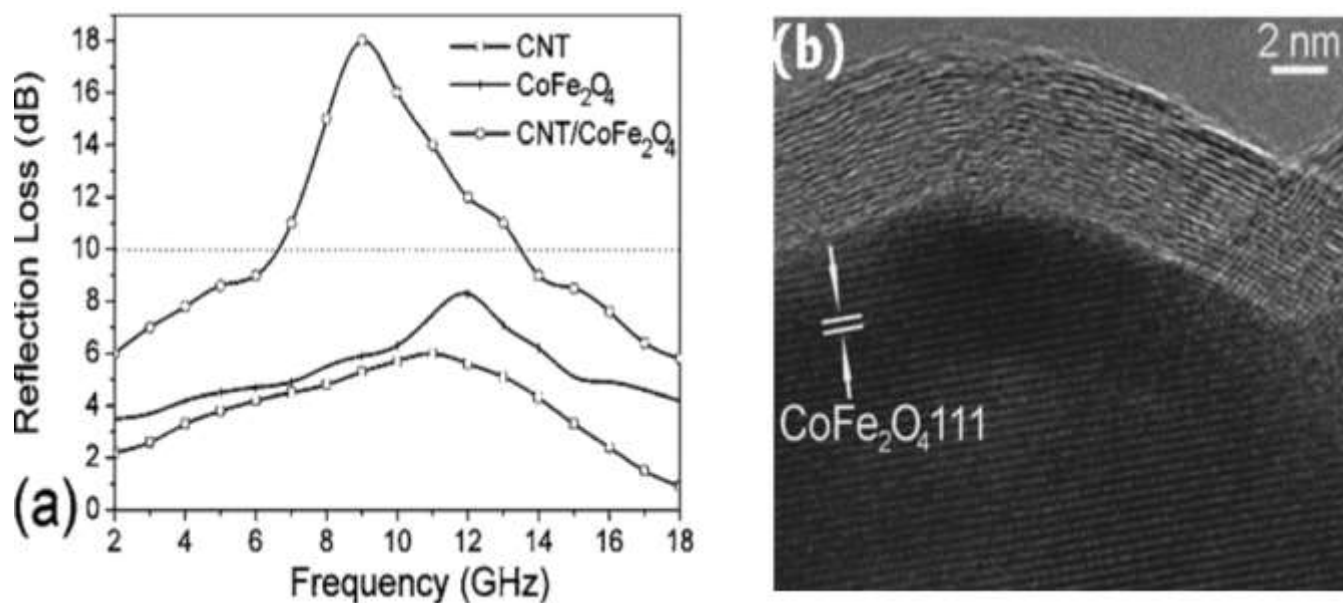


Рис. 1.2. Сравнение частотных зависимостей отражения (а) чистых углеродных нанотрубок, феррит кобальта и их композита (b) [48].

Схожесть с кремниевой структурой позволяет создавать активные электронные компоненты на основе углерода [49], имеющие возможность интегрироваться в традиционную электронику. Особо стоит отметить перспективность синтеза углерод-органических структур, которые значительно приблизят интерфейсные возможности биологических систем. Хотя сразу стоит оговориться о несовершенстве данных структур на настоящий момент, которое приводит к быстрой деградации функциональных слоёв под действием внешних факторов, а также к окислению, фотополимеризации и другим неконтролируемым процессам [50]. К тому же, сам процесс сепарации связанных фуллеренов, трубок, графена в сочетании с сильной зависимостью проводимости от макроструктуры их агломератов [51] затрудняет их использование. Именно поэтому общий интерес к углеродным и органическим структурам в высокочастотной области спектра излучения не столь велик, а в основном исследуется в видимом диапазоне.

1.2. Теоретические подходы к описанию взаимодействия электромагнитных волн с наноструктурированными системами

Теоретические исследования электродинамических свойств тонких проводящих плёнок проводятся достаточно давно. Пятидесятипроцентное аномальное поглощение металлизированными средами было предсказано ещё в начале 30-х годов прошлого столетия. Именно тогда получено необходимое условие и выявлена частотная независимость этого явления в достаточно широком диапазоне, который находится в пределах от высоких частот до инфракрасного диапазона [52].

В основном, модельные представления взаимодействия в сверхвысокочастотном диапазоне строятся на утверждении, что длина волны намного больше наноразмерных образований. Поэтому непосредственно сами плёнки представляются однородной проводящей средой, диэлектрическая проницаемость которой имеет некоторое усреднённое значение [24, 19, 38]. Также при этом допускается идеализация граничных условий, в которых края структуры принимаются гладкими и плоскопараллельными. При подобных подходах, неоднородность среды, обуславливающая нелинейность резистивных свойств, связанную с различием количественной составляющей материала по площади, задаётся с привлечением теории гомогенизации. Опираясь на среднестатистические экспериментальные данные, в подобных модельных подходах получают относительно точные значения проводимости и показателя преломления функционального слоя [23, 30].

При рассмотрении взаимодействия электромагнитной волны с плёночными структурами посредством решения классической системы уравнений Максвелла

[53, 54] можно использовать как метод конечных разностей (FDTD) [55, 56], так и метод конечных элементов [57, 58]. В зависимости от конкретных условий задачи, каждая из приведённых методик может быть реализована как во временной, так и в частотной области со взаимными переходами посредством преобразований Фурье. В случае исследования сигналов, описываемых гармоническими функциями, частотный подход наиболее оправдан, так как позволяет сразу получать спектральные зависимости взаимодействия с объектами и уйти от временной сетки, которая завязана с пространственным разбиением.

Рассмотреть взаимодействие с элементарным объектом проводящей среды можно посредством представления её в виде отдельных проводящих фрагментов, имеющих сферическую, цилиндрическую или другие элементарные формы. При воздействии периодической электромагнитной волны с угловой частотой ω и амплитуде магнитной составляющей H_0 [59]:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2c} \left[\mathbf{r} \times \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right] = \frac{\omega}{2ic} [\mathbf{r} \times \mathbf{H}_0] \exp(-i\omega t), \quad (1.1)$$

в частичке массой m , радиус-вектор которой r заведомо меньше скин-слоя, возникают вихревые токи j :

$$\mathbf{j} = en\langle \mathbf{V} \rangle = e \int V f \frac{2d^3(mV)}{h^3} = 2\left(\frac{m}{h}\right)^3 e \int V f_1 d^3v, \quad (1.2)$$

вызванные отклонением равномерной функции распределения электронов $f_0(\varepsilon)$, движущихся со скоростями \mathbf{v} , представленной в виде упрощённой аппроксимации:

$$f_0(\varepsilon) = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) = \begin{cases} 1, & 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F, \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F, \end{cases} \quad (1.3)$$

где f определяет соответствующие обозначения для Ферми значений. При этом можно показать, что зависимости оптических коэффициентов от частоты поля облучения, Рис. 1.3 а, и от длины свободного пробега электронов внутри частичек, Рис. 1.3 б, нелинейные.

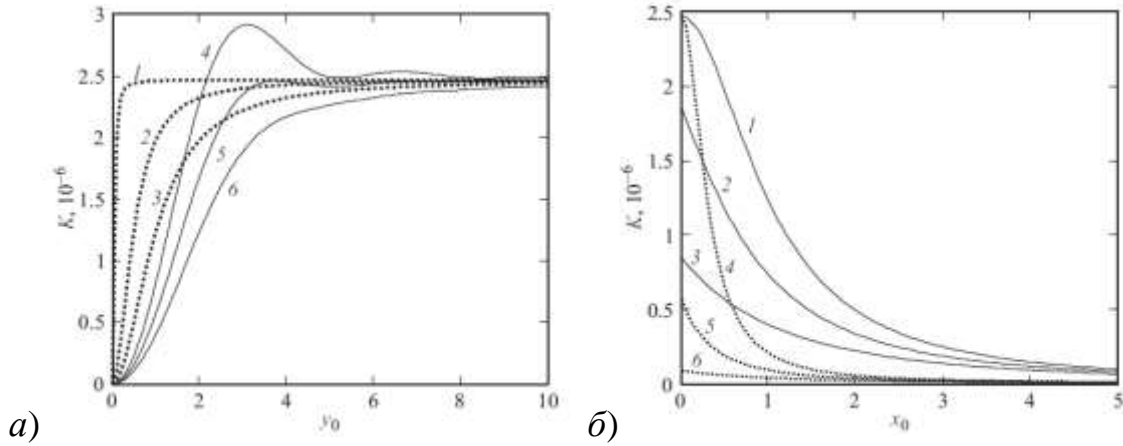


Рис. 1.3. Зависимости коэффициентов рассеивания металлической частички от безразмерных: а) частоты y_0 ; б) длины свободного пробега электрона x_0 [59].

Элементарное представление проводящей частицы в виде цилиндра [60], расположенного под углом γ к вектору напряжённости \mathbf{E} и имеющего сечение поглощения:

$$\sigma = \sigma_1 \cos^2 \gamma + \sigma_n \sin^2 \gamma, \quad (1.4)$$

где σ – сумма проекций, σ_1 – проекция на вектор падающего поля $E \cos(\gamma)$, σ_n – проекция на вектор падающего поля $E \sin(\gamma)$, позволяет определить частотную характеристику поглощения, Рис. 1.4 а. А в случае неоднородностей, дополнительное влияние диэлектрика [61], Рис. 1.4 б.

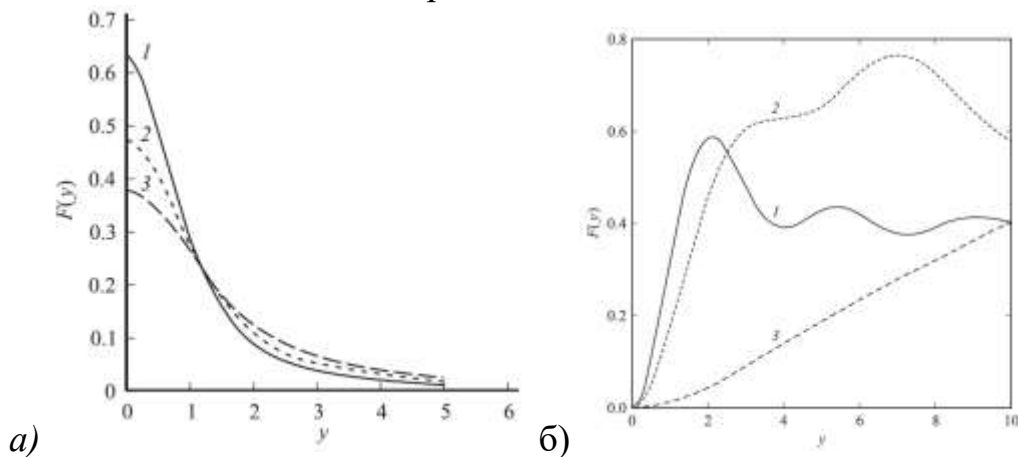


Рис. 1.4. Частотные зависимости безразмерных сечений поглощения F цилиндрической частицы: а) металлический цилиндр [60]; б) неоднородный цилиндр [61].

Аппроксимация проводящего покрытия матрицей цилиндрических фрагментов, Рис. 1.5 а, позволяет описывать широкий круг объектов взаимодействия и эффектов, например, возможность дополнительного ослабления поля источника от плотности среды [62]. Следует заметить, что при этом рассматриваются различные углы падения, Рис. 1.5 а, [62] и анализ дифракционного взаимодействия падающей волны с периодической последовательностью цилиндров, Рис. 1.5 б, [63].

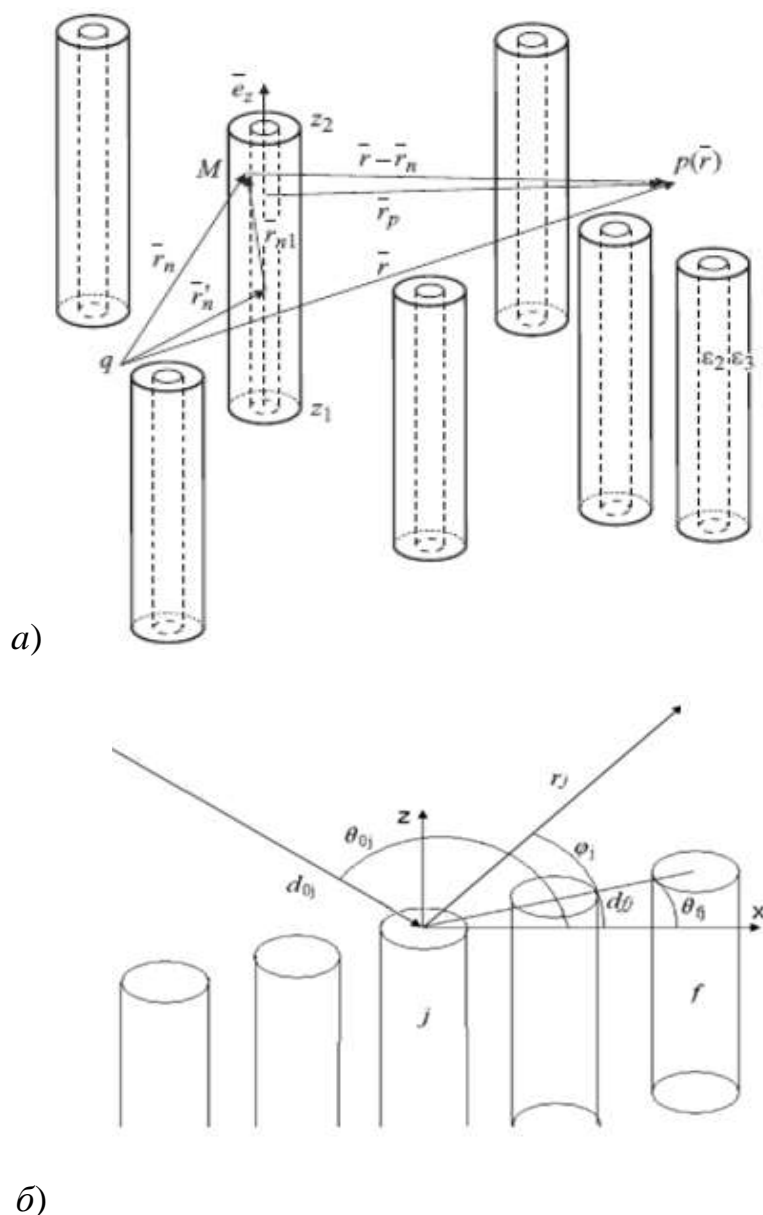


Рис. 1.5. Представление случайной дискретной среды набором цилиндров.

Сама среда может быть представлена двумерной матрицей фрагментов, Рис. 1.6 а, размеры и периодичность которых определяют отражённый и прошедший потоки, Рис. 1.6 а, [64, [65].

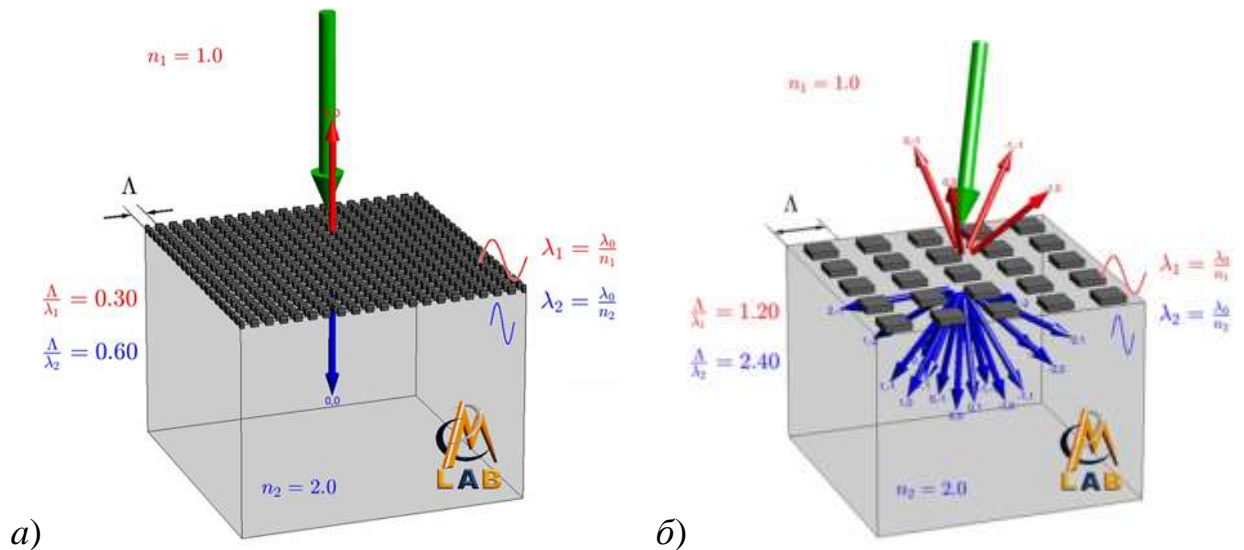


Рис. 1.6. Пространственные гармоники отражённого и прошедшего потока падающей электромагнитной волны при различной фрагментации среды [65].

Однако, в первом приближении, весьма полезным является рассмотрение упрощённой структуры плёнки, на которую падает электромагнитная волна, Рис. 1.7 а. Дальнейшая идеализация модели предполагает рассмотрение полевого воздействия только на проводящий слой [38], Рис. 1.7 б. В этом случае волновые уравнения решаются в трех областях и сшиваются на двух границах, слева и справа от проводящего слоя. Такой подход позволяет задействовать даже аналитические зависимости для оптических коэффициентов, например, Френеля-Эйри [52], которые позволяют наглядно проследить влияние динамики изменения параметров плёнки на спектральные зависимости. Например, используя значения диэлектрической проницаемости как в [27], можно показать аномальное поглощение и частотную независимость коэффициента поглощения в достаточно широком диапазоне сверхвысоких частот. Заметим, что при достижении

сопротивления проводящей плёнки значений порядка 0,5 волнового сопротивления открытого пространства, поглощение достигает половины падающей мощности.

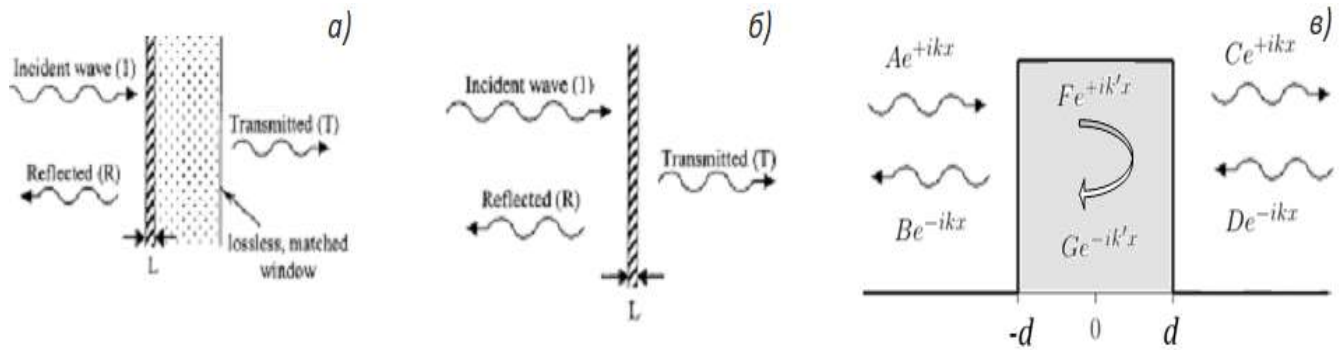


Рис. 1.7. Упрощение представления взаимодействия электромагнитной волны с плёночной структурой.

Подобный подход позволяет представить взаимодействие электромагнитного поля с плёночной структурой как прохождение волны через потенциальный барьер, Рис. 1.7 в, и воспользоваться математическим аппаратом матриц для определения общей картины распределения поля. В этом случае, векторные уравнения Максвелла [53], описываемые шестью дифференциальными уравнениями в частных производных [54], упрощаясь до четырёх основных, представляются двумя матрицами [64]:

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \end{bmatrix} = k_0 P \begin{bmatrix} \widetilde{h}_x \\ \widetilde{h}_y \end{bmatrix}, \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} \widetilde{h}_x \\ \widetilde{h}_y \end{bmatrix} = k_0 Q \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \end{bmatrix}, \quad (1.6)$$

в плоскости плёнки x^*u при исключении z -компонент падающей волны.

В современном арсенале математической физики имеется множество подходов для решения подобных систем. Основным критерием при выборе является вычислительный ресурс и временные затраты на получения адекватной картины распределения поля. Как один из приемлемых, можно привести полуаналитический подход, объединяющий в себе методы линий, Method of Lines

(MoL), [66] и связанных волн, Rigorous Coupled-Wave Analysis (RCWA), [67, 25], позволяющие решать матрицы рассеивания.

В случае метода линий, материальная компонента в (1.5) и (1.6) описывается диагональными тензорами, представленными в матричной форме:

$$P_{MOL} = \begin{bmatrix} -D_x^e \varepsilon_{zz}^{-1} D_x^h & (\mu_{yy} + D_x^e \varepsilon_{zz}^{-1} D_x^h) \\ -(\mu_{xx} + D_y^e \varepsilon_{zz}^{-1} D_y^h) & D_y^e \varepsilon_{zz}^{-1} D_x^h \end{bmatrix}, \quad (1.7)$$

$$Q_{MOL} = \begin{bmatrix} -D_x^h \mu_{zz}^{-1} D_y^e & (\varepsilon_{yy} + D_x^h \mu_{zz}^{-1} D_y^e) \\ -(\varepsilon_{xx} + D_y^h \mu_{zz}^{-1} D_y^e) & -D_y^h \mu_{zz}^{-1} D_x^e \end{bmatrix}, \quad (1.8)$$

в сетке полевых компонент e_x , e_y , h_x и h_y [68] при дискретизации, Рис. 1.8, поперечной плоскости. При этом матрицы D_x^e , D_y^e , D_x^h и D_y^h отвечают за производные электрического и магнитного полей, а ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} , μ_{xx} , μ_{yy} , μ_{zz} — диэлектрические и магнитные матрицы, детализирующие материальное пространство.

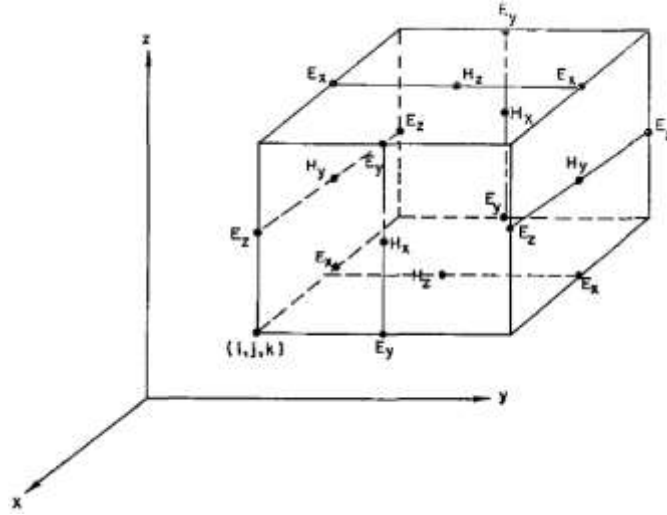


Рис. 1.8. Разбиение поперечной плоскости на элементарные ячейки для соответствующих E - и H - компонент падающей электромагнитной волны [68].

В случае подхода связанных волн, при диагонализации (1.5) и (1.6) соответствующие \mathbf{P} и \mathbf{Q} матрицы записываются как:

$$P_{RCWA} = \begin{bmatrix} -K_x[\varepsilon_{zz}^*]^{-1}K_y & (\mu_{yy}^* \cdot -K_x[\varepsilon_{zz}^*]^{-1}K_x) \\ -(\mu_{xx}^* \cdot -K_y[\varepsilon_{zz}^*]^{-1}K_y) & K_y[\varepsilon_{zz}^*]^{-1}K_x \end{bmatrix}, \quad (1.9)$$

$$Q_{RCWA} = \begin{bmatrix} -K_x[\mu_{zz}^*]^{-1}K_y & (\varepsilon_{yy}^* \cdot -K_x[\mu_{zz}^*]^{-1}K_x) \\ -(\varepsilon_{xx}^* \cdot -K_y[\mu_{zz}^*]^{-1}K_y) & K_y[\mu_{zz}^*]^{-1}K_x \end{bmatrix}, \quad (1.10)$$

в которых волновой вектор, разложенный по плоским волнам, входит в диагональные матрицы \mathbf{K}_x и \mathbf{K}_y , а ε_{xx}^* , ε_{yy}^* , ε_{zz}^* , μ_{xx}^* , μ_{yy}^* , μ_{zz}^* – соответствующие свёртке в Фурье-пространстве.

Из неравенств (1.5) и (1.6), воспользовавшись перенормировкой z координаты, $z' = k_0 \cdot z$, можно получить матричное волновое уравнение:

$$\frac{\partial^2}{\partial z'^2} \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \end{bmatrix} - \Omega^2 \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (1.11)$$

$$\Omega^2 = PQ, \quad (1.12)$$

решение $\psi(z')$ которого находится после определения собственных векторов \mathbf{W} , \mathbf{V} и собственных значений λ^2 :

$$\psi(z') = \begin{bmatrix} e_x(z') \\ e_y(z') \\ \widetilde{h}_x(z') \\ \widetilde{h}_y(z') \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W & W \\ -V & V \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-\lambda z'} & 0 \\ 0 & e^{\lambda z'} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c^+ \\ c^- \end{bmatrix}, \quad (1.13)$$

$$V = QW\lambda^{-1}. \quad (1.14)$$

Данный подход позволяет последовательно описывать взаимодействия с многослойными средами, упрощая их структуру и сводя её к задаче одной матрицы [64], Рис. 1.9.

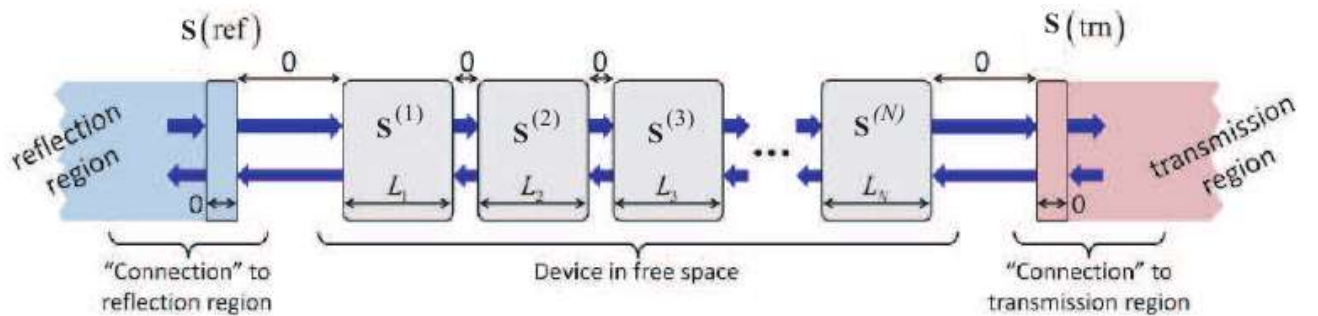


Рис. 1.9. Концептуальный подход к описанию многослойных структур объединением матриц рассеивания [64].

Абстрагирование от конкретных физических условий осаждения и геометрии подложки не даёт возможность более детально исследовать динамику изменения электродинамических свойств плёнок и их оптических коэффициентов. Неидеальность атомной решётки материала обуславливает нарушение симметрии и изменение расстояния между атомами, что, в свою очередь, приводит к изменению энергического спектра электронов [69]. Также, поверхностные свойства подложки и плёнки, во многом, определяют физические и электродинамические свойства металлодиэлектрических структур [70]. Более детальный учёт геометрических неоднородностей покрытий возможен с привлечением методов, которые позволяют решать уравнения Максвелла в спектральном пространстве, например, метод связанных волн [71, 64, 27], уходя от временных ограничений даже в случае, когда длина волны на три, а то и на четыре порядка больше линейных размеров элементарной частицы. При этом, стоит отметить, задействие численных методов во временной сетке, например, метод конечных разностей [55], значительно усложняет решение, поскольку подобные подходы определяются временным промежутком установления стационарного режима с привязкой к длине волны падающего излучения и размерам наночастицы.

1.3. Взаимосвязь электродинамических и электрофизических свойств

В реальных структурах, «проводящая плёнки – подложка», рельеф поверхности подложки, даже после специальной обработки, пространственно неоднороден. Поэтому геометрия проводящей плёнки, Рис. 1.10 а, б, и, следовательно, металл-диэлектрическая структура, в целом, также пространственно и омически неоднородна. В силу чего, при взаимодействии со сверхвысокочастотным полем её можно аппроксимировать отдельными островками [30]. Тогда экспериментальные зависимости $\sigma = \sigma(d)$, для подобных

плёночных структур, отражают некое усреднённое значение проводимости при $0 < d < 10$ (15) нм [72].

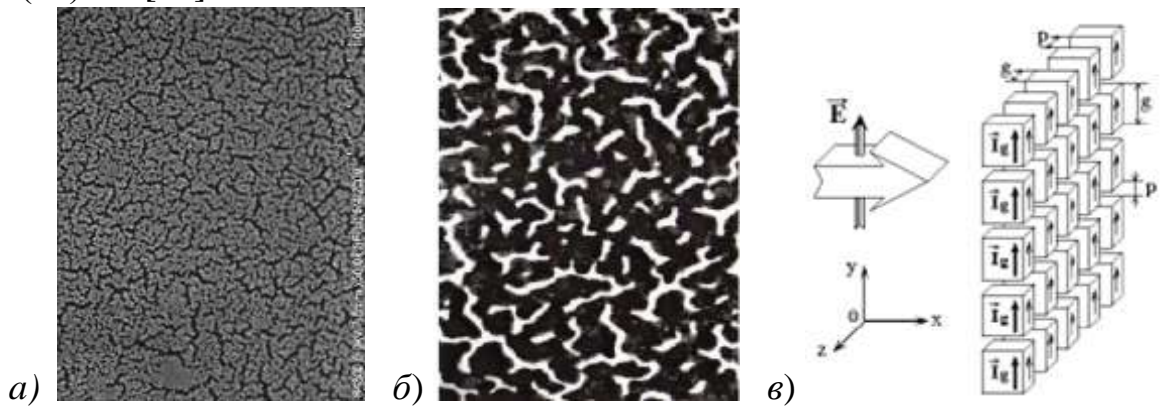


Рис. 1.10. Электронная микроскопия проводящих плёнок: а) плёнки золота 9 нм [72]; б) плёнки золота 500 нм [29]; в) модельное представление островковой структурой [30].

Большое количество работ посвящено изучению зависимости проводимости тонких аморфных металлических плёнок от их толщины и вида осаждаемого материала на подложку. При этом особо интересны экспериментальные работы, посвящённые поиску зависимостей омических характеристик проводящих покрытий и их оптических коэффициентов от толщины проводника, Рис. 1.11, [29, 20, 30, 73-77, 23, 19, 24].

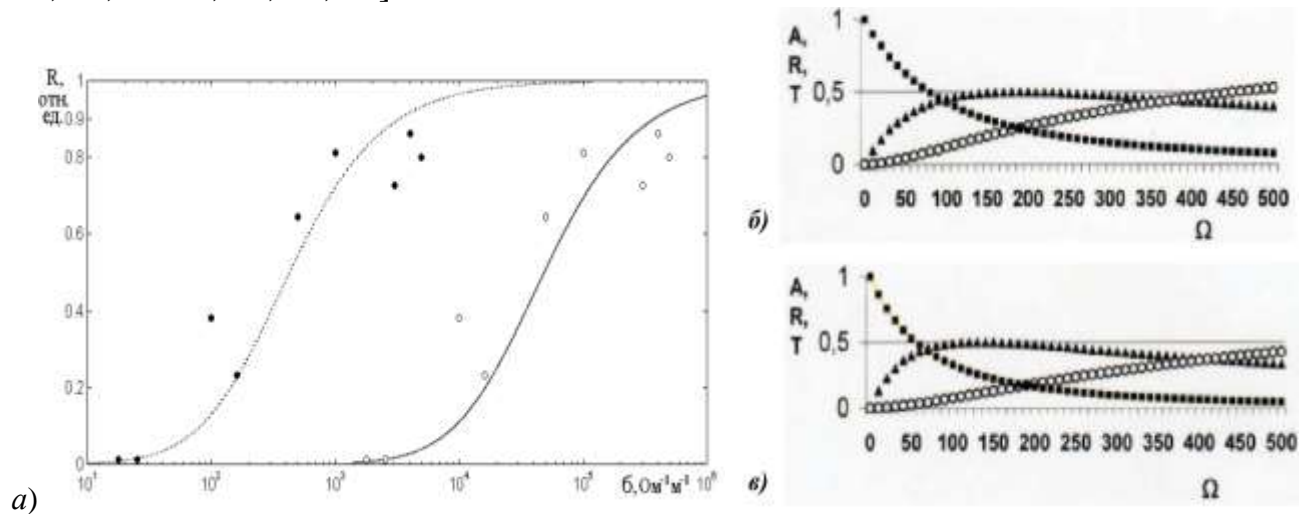


Рис. 1.11. Взаимосвязь оптических коэффициентов и проводимости: а) отражение R композитных плёнок [78]; б) поглощение A , отражение R , прохождения T золота при нормальном; в) угле 45° падении [29].

Связанные с электродинамическими параметрами свободного пространства, резистивные свойства плёнок во многом определяют дифракционные характеристики электромагнитного излучения при взаимодействии с наноразмерными проводящими покрытиями. Было показано, что, переопределив общее сопротивление металлодиэлектрической структуры, Рис. 1.7 а, через сосредоточенное сопротивление R_{eq} [38, 78] для плёнки, Рис. 1.7 б, взаимодействие электромагнитной волны с МДС можно представить эквивалентной схемой неоднородной передающей линии, Рис. 1.12 а.

Эквивалентное сопротивление R_{eq} тангенциальной составляющей напряжённости падающей волны обратно пропорционально произведению удельной проводимости плёнки σ и её толщины L [38]:

$$R_{eq} = \frac{1}{\sigma L}. \quad (1.15)$$

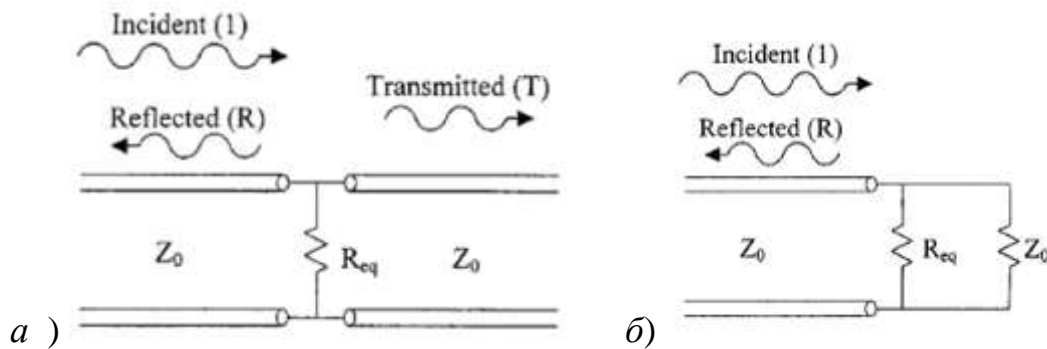


Рис. 1.12. Эквивалентная схема взаимодействия электромагнитного излучения с плёночной металлодиэлектрической структурой [38].

Для определённых толщин проводящего слоя соотношения $(\sigma \cdot L)^{-1}$ и $(\mu_0/\epsilon_0)^{1/2}$ становятся соизмеримы, поэтому эквивалентная схема длинной линии, Рис. 1.12 а, может быть конкретизирована посредством импеданса свободного пространства, Рис. 1.12 б :

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}. \quad (1.16)$$

Отсюда, наглядно видно, что при $R_{eq} \sim Z_0$, мощность падающей волны будет распределяться в соотношении 50% на 50% в двух эквивалентных цепях тока, то есть при определённых толщинах падение мощности на плёнке может достигать пятидесяти процентов, Рис. 1.13, [38, 79, 29].

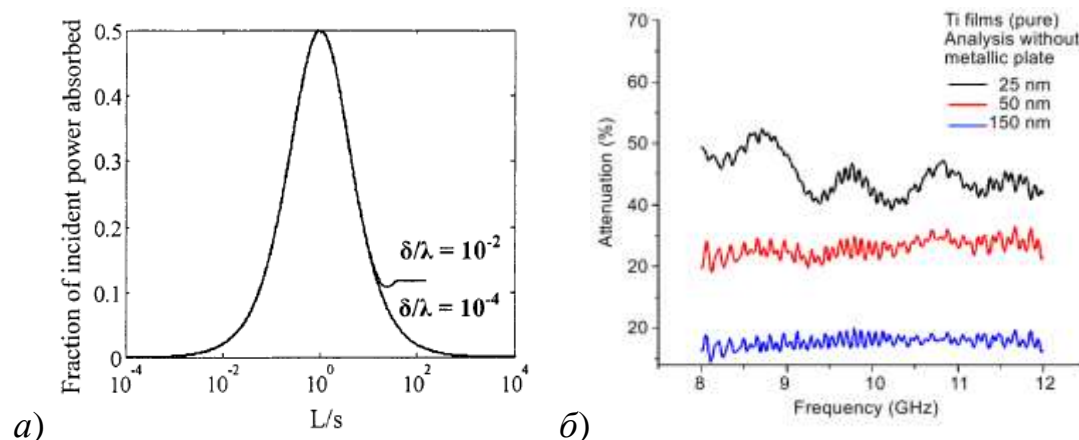


Рис. 1.13. Пятидесятипроцентное поглощение: а) максимум для нормализованной на $2/(\sigma \cdot Z_0)$ толщины L [38]; б) в частотном диапазоне 8 – 12 ГГц [79].

Достаточно неоднозначным является определение резистивных свойств плёнок при толщинах порядка 10 нм. Как отмечалось выше, поверхности подложек, используемых в изделиях современной радиоэлектроники, могут иметь шероховатость более 2-3 нм. А для антенных систем и экранов, занимающих квадратные дециметры/метры, неидеальность поверхности может превышать десятки нанометров. Поэтому, осаждаемые на данные поверхности плёнки имеют островковую структуру [30, 24], которые могут иметь как нулевую проводимость, так и проводимость порядка объёмного материала [73].

Более того, ряд авторов [29, 73, 23, 20, 74] показали, что непосредственно внутри островков атомная решётка аморфна, что в совокупности со встроенными диэлектрическими включениями и разрывами обуславливают их резистивную природу. Влияние аморфности металлизации на природу сопротивления току

подтверждается проводимостью плёнок $\sigma \approx 10^6$ См/м, толщина которых более 20 нм, то есть слоёв, имеющих сплошную геометрию покрытия, Рис. 1.14, [29, 38,75].

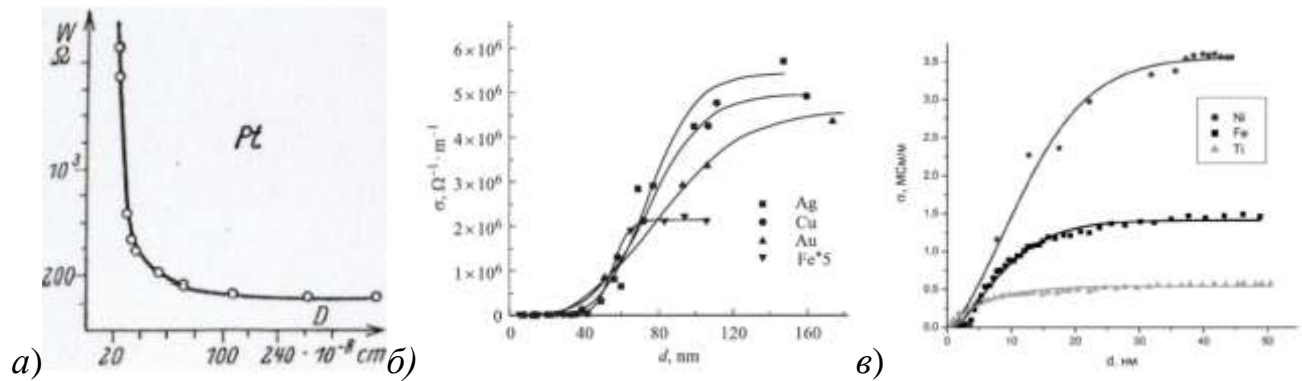


Рис. 1.14. Зависимости резистивных свойств с толщинами плёнок: а) сопротивление платины [29]; б) проводимости серебра, меди, золота, железа [80]; в) проводимости никеля, железа, титана [26].

Аналитические зависимости, используемые для описания взаимосвязи проводимости и толщины, опираются либо на аппроксимации экспериментальных данных, например [78]:

$$\sigma(\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}) = \exp\left\{10 * th\left(\frac{d(\text{нм})-300\text{нм}}{190\text{нм}}\right) + 1\right\}, \quad (1.17)$$

либо привязываются к предельному значению, то есть к объёмной проводимости σ_0 [81]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{2x} \int_1^\infty \left[\frac{1}{q^3} - \frac{1}{q^5} \right] 1 - e^{-xq} \cdot dq. \quad (1.18)$$

При этом проводимость вводится в оптические коэффициенты через импеданс плёнки, коэффициент преломления или её диэлектрическую проницаемость [72]:

$$\varepsilon_r = 1 - i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}, \quad (1.19)$$

определяя непосредственно сами коэффициенты прохождения и отражения [29]:

$$T = \frac{1}{\left(1 + \frac{\sigma d Z_0}{2}\right)^2} = \frac{1}{\left(1 + \frac{Z_0}{2Z\sigma}\right)^2}, \quad (1.20)$$

$$R = \frac{1}{\left(1 + \frac{2}{\sigma d z_0}\right)^2} = \frac{1}{\left(1 + \frac{2Z\sigma}{z_0}\right)^2}, \quad (1.21)$$

которые и определяют коэффициент поглощения [19]:

$$A = 1 - |r|^2 - |t|^2 = 2 * \frac{z_0/2}{1/(\sigma h)} / \left(1 + \frac{z_0/2}{1/(\sigma h)}\right)^2. \quad (1.22)$$

Исследование кинетики носителей зарядов. Для более глубокого понимания физики взаимодействия, электромагнитных волн с электронными подсистемами различных сред, необходимо рассмотреть кинетику последних при наведении внешнего поля падающей электромагнитной волны. Учитывая силы Кулона и Лоренца, $F_E = e_c \mathbf{E}$ и $F_M = e_c \mathbf{V} \mathbf{H}$, действующие на электроны [4], рассматривается изменение транспорта носителей. Проводящая плёнка, имеющая химический потенциал μ , представляется плазмой свободных электронов с температурой T в количестве N [82]:

$$N = \sum_i f_i = \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}\right) + 1}, \quad (1.23)$$

и энергиями:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.24)$$

Падающая волна нарушает термодинамическое равновесие электронного газа, создавая неравновесные носители:

$$dN = g_n(r, k, t) \frac{dr dk}{4\pi^3}, \quad (1.25)$$

с соответствующей функцией распределения:

$$g_n(r, k, t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt' g_n^0(r_n(t'), k_n(t')) P_n(r, k, t; t')}{\tau_n(r_n(t'), k_n(t'))}. \quad (1.26)$$

Используя кинетическое уравнение [83, 84, 59]:

$$-V_k * \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - e \frac{\partial f_k^0}{\partial \varepsilon_k} E = \int \{(f_k - f_k^0) - (f_{k'} - f_{k'}^0)\} \alpha_k^{k'} dk', \quad (1.27)$$

можно получить проводимость.

Опираясь на это неравенство, выстроено достаточно большое количество моделей, описывающих токоперенос как в металлических, так и в

полупроводниковых плёнках [85, 86]. Вместе с уравнением Пуассона, уравнение движения объединяется в систему, описывающую перемещение носителей при заданных граничных условиях. Разбивая временную и пространственную области посредством введения сетки Эйлера, состояние системы можно вычислять Cloud in the Cell методом [87], задавая при этом рассеивание электрона и используя вероятности [88].

Если определить радиус сечения взаимодействия r_0 как:

$$r_0 = \left(\frac{4\pi n_0 e^2}{\varepsilon T} \right) = \alpha^{-1}, \quad (1.28)$$

то случайное поле можно описать корреляционной функцией [89]:

$$\varphi(r) = \frac{2\pi n_1 e^4}{\varepsilon^2} r_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad (1.29)$$

записав в кинетическом уравнении процессы рекомбинации и генерации носителей заряда [89].

Данные алгоритмы также используются в численных методах, применяемых для расчёта дифракционной картины электромагнитного поля на металл-диэлектрических структурах с применением метода автономных блоков [90], дающего возможность вычислить токи на проводящей поверхности. А для многокомпонентных систем проводимость может быть рассмотрена в рамках перколяционной теории [91].

Квантово-механический подход. Естественным образом, наличие нанометровой метрики у рабочих слоёв требует учёта волновых свойств электронов, определяющих электронный спектр как проводящих, так и полупроводниковых сред [92-95], который позволяет детализировать дисперсионную картину для носителей заряда [96, 97]. В этом случае, гамильтониан взаимодействия [96, 98] и собственные функции [99] изначально рассматриваются для периодического потенциала. Поэтому основные трудности возникают при модельном описании реальных сред, имеющих конечные геометрии, то есть отсутствие идеальной монопериодичности [100]. Как следствие,

усложнение системы уравнений [101, 102], требует для решения дополнительных преобразований, сложных матричных подходов и так далее [103, 104].

Дополнительные наличия неоднородностей, дефектов кристаллической решётки или неконтролируемой примеси [105, 106], ещё больше усложняют исходные уравнения Шредингера [107-109], решение которых сложно однозначно сопоставить с картиной физической реальности. Поэтому большинство задач сводится к поиску оптимальных допущений, которые позволяют выстроить взаимосвязь нано-, микро- и макропараметров проводящих и полупроводниковых сред [110, 111] в поиске их новых свойств [112].

Большое количество материалов, используемых в современной радиотехнике, имеют неидеальную кристаллическую структуру, и более того, как говорилось выше, аморфны. В этом случае, подходы к их описанию можно подразделить на две основные группы. В первую группу относятся методы, описывающие неподдающийся упорядочиванию «хаос». Например, статистические методы: численная диагонализация, рекуррентный метод и т. д. [92, 113]. Ко второй можно отнести рассмотрение аморфности как нарушение идеальной симметрии и периодичности [114], в которых наличие неоднородностей приводит к локальным нарушениям общей дисперсионной картины.

В первом приближении, для описания периодической структуры, используется самосопряжённый оператор [115], позволяющий описать упрощённое представление потенциала в виде прямоугольных барьеров [110, 116, 117]. Взаимодействие с волновой функцией электрона рассматривается через анализ падающей и отражённой волн [93, 118].

1.4. Особенности взаимодействия электромагнитных волн терагерцового диапазона с полупроводниковыми средами

Как упоминалось в самом начале обзора, стремление задействовать всё больше частотных областей требует более глубокого рассмотрения терагерцового диапазона. Нужно отметить, что освоение свойств электромагнитных волн

оптического диапазона в линейной оптике насчитывает тысячелетия. И именно достижения физики в этой области позволили фундаментально изменить направление прогресса: зеркала, фильтры, фокусирующие системы, фотография и многое другое. Изучение зависимостей коэффициентов отражения, прохождения и поглощения тонких и сверхтонких проводящих плёнок [119], Рис. 1.15 а, детально рассматривались так же, как и возможности изменения фазы отражённой волны, Рис. 1.15 б, [120]. При этом, одним из ключевых вопросов является формирование плёнки и её структуры, а также общая однородность, которая влияет на их спектральные свойства [73, 121].

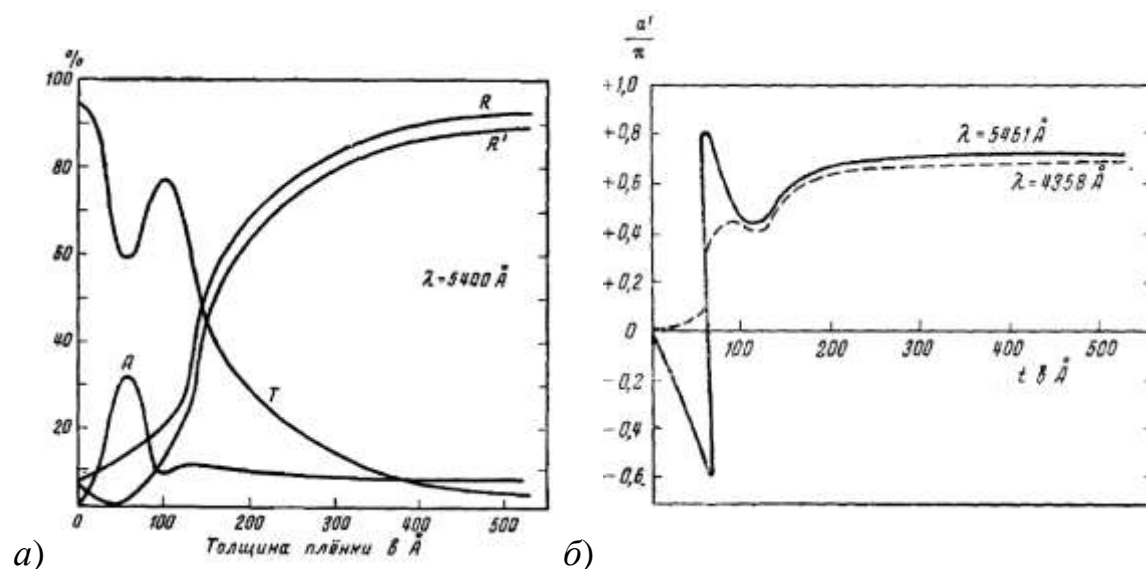


Рис. 1.15. Зависимости коэффициентов отражения R , прохождения T и поглощения A для плёнок серебра. Коэффициент отражения R' получен при облучении со стороны подстилающей поверхности (а). Сдвиг фаз в долях π в зависимости от толщины серебряной плёнки, нанесённой на стекло [120] (б).

Особый интерес представляют оптоэлектронные свойства проводящих материалов, задействованных в виде фронтальных и тыльных контактов приёмных и излучающих приборов, которые наряду с полупроводниками используются в плёночных устройствах [122, 123]. Как и металлические плёнки, полупроводниковые слои в тонкоплёночных приборах в большинстве своём

аморфны [124, 125], что делает достаточно сложной задачу построения оптимального квантового приёмника [126].

Для построения подобных приборов в первую очередь необходимо понять природу процессов, происходящих при облучении полупроводниковых слоёв [127-129], которые особо интересны как структуры, генерирующие избыточные носители при поглощении электромагнитного кванта [130]. Частотный спектр поглощения определяется между разрешёнными нижними E_1 и верхними E_2 энергетическими состояниями [131, 132]:

$$\nu_{21} = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (1.30)$$

Как и в случае свободных электронов, в тонких проводящих средах, электроны на E_2 могут быть описаны волновой функцией [94, 96, 133]. Однако, в полупроводниковых плёнках сложным остаётся определение функции распределения в аморфных непрямоугольных атомных решётках [134, 135]. Для упрощения, энергию носителей можно аппроксимировать квадратичной функцией от волнового вектора, в относительно несложной кубической решётке [136].

Нужно отметить, что дисперсионные зависимости и непосредственно сами спектры (1.30) для основных полупроводников хорошо изучены. В особенности это можно отнести к кремнию, как монокристаллическому [137, 146], так и к его состоянию, отличному от идеального [147-150, 142, 145, 151]. Его нанокристаллическая «фаза» может формироваться как в плёночном виде [152, 153], так и в порошках [154, 157]. А его сочетание с микрокристаллической структурой позволяет обеспечить варьирование полосы поглощения от 1,1 эВ (260 ТГц) до 2-х (500 ТГц) и более электрон-вольт [158-161], что, в свою очередь, даёт конструировать широкополосные квантовые приёмники излучения.

К тому же, достаточно хорошо изучены его вакансионные и межузельные дефекты, заряженные и нейтральные их модификации и комплексы с основными примесями [162, 163], а также пассивация водородом [164].

Взаимодействие терагерцового излучения с порошковыми кремниевыми, углеродными и органическими структурами. Столь хороший базис служит стимулом для дальнейшего поиска новых форм и композитов полупроводниковых структур. Тем более, что начиная с начала двухтысячного рубежа в печати все чаще стали появляться публикации о достижения предела традиционной полупроводниковой технологии построения радиотехнических приборов. Однако, обладая многомерной симметрией, твердотельная матрица даёт возможность строить принципиально новые устройства [165, 166], сохраняющие преемственность современной электроники [166] и приобретающие при этом новые свойства [167].

Именно получение микро- и нанопористых структур позволяет создавать объёмные гетеропереходы [168, 169], которые перспективны для применения в двумерных оптоэлектронных матрицах и фотогальванических преобразователях большой площади [170].

Синтезирование композитов с фуллеренами [171] перспективно с точки зрения создания приборов для нелинейного преобразования оптического излучения и селективных фотоструктур [172, 173], так как его молекулярная структура даёт нелинейный вклад во взаимодействие с электромагнитной волной видимого диапазона [174, 175]. К тому же, в рабочих слоях электронных приборов фуллерен улучшает электронный транспорт [176, 177], который совместно с другими электродинамическими характеристиками позволяет говорить о нём как о перспективном материале [178, 180]. Подвижность электронов $\sim 10 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [181] позволяет задействовать его в конструировании органических тонкоплёночных полевых транзисторов (OFET) [182]. А менять уровень легирования можно посредством изменения количества наноструктурированной «фазы» углеродной составляющей [91].

Использование фуллерена, как первичной затравки, стимулирует самоорганизацию наноразмерных нитей при диаметре 20 нанометров и длиной до

нескольких микрометров в тетрафенилпорфирине меди, формируя гетеропереходы, модифицирующие спектр излучения [183]. В соединениях с мезотетрафенилпорфирином его добавление позволяет менять спектры пропускания в достаточно широкой полосе частот видимого и инфракрасного диапазонов [184]. А добавление в диэтилдитиокарбамат ртути делает композит чувствительным к давлению [185].

Приемлемую себестоимость, при больших площадях, обеспечивает сочетание тонкоплёночных проводящих покрытий с углеродными и органическими материалами, позволяющих задействовать roll-to-roll технологию, которая обеспечивает автоматизированное и быстрое получение функциональных элементов на большой площади [186, 187], в сравнении с традиционной технологией [188]. Именно полимерная основа органики [189] дает возможность задействовать непрерывные барабанные методы, разнообразив процессы производства спин-коутингом, дозирующим лезвием (doctor blade) или атмосферным распылением [190]. К тому же, исходная углеродная порошковая технология имеет наработки и обладает низкой себестоимостью [191].

Разнообразие органических форм уже сегодня позволяет задействовать несколько тысяч различных органических материалов для построения оптоэлектронных систем [192-195]. Обладая эффективными люминесцентными свойствами [196], молекулярные комплексы позволяют гибко варьировать спектральные свойства [197]. Так, органические светодиоды OLED в высокочастотной области видимого диапазона используют многослойное построение, обеспечивающее эффективную инжекцию и рекомбинацию носителей, обеспечивающих эффективное излучение [198, 199]. К тому же, разнообразие химических реакций позволяет эффективно реализовывать преимущество органики в получении конечной структуры [200, 201], что, в совокупности с приемлемыми показателями подвижности в OFET порядком $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [202] и эффективностью преобразования излучения $\sim 17\%$ [203], открывает широкие

возможности создания эффективных элементов для взаимодействия с электромагнитным излучением терагерцового диапазона.

Как пример, один из многих используемых элементов, гидразоны [204-206], сочетающие в себе приемлемую кинетику и люминесценцию [207]. Они позволяют смещать спектры излучения из ультрафиолетового в видимый диапазон [208], а их азометиновые модификации являются фотохромами.

Особое внимание в современной радиоэлектронике отводится процессам взаимодействия электромагнитного излучения с многослойными структурами, при котором избыточная энергия носителей преобразуется в полезный сигнал. Наиболее распространённые приборы, преобразующие оптическое излучение, базируются на классических p-n переходах [209, 210], и используют термодиффузию в кристаллах с первичной концентрацией примеси [211]. При этом ключевым вопросом остаётся эффективное построение области объёмного заряда [212, 213], точность построения которого определяется точностью диффузионных процессов [214].

Тонкоплёночные технологии позволяют значительно снизить энергетические затраты при производстве оптоэлектронных преобразователей [215]. Именно при создании плёночных гетероструктур можно оптимизировать толщины рабочих слоёв преобразователей [216, 217].

1.5. Технологические методы получения проводящих и полупроводниковых наноразмерных структур, взаимодействующих с излучением

Столь большое разнообразие спектральных свойств функциональных плёнок требует разнообразия и методов их получения. С целью детального анализа аналитических зависимостей и сопоставления с теоретическими результатами, в работе приводятся собственные экспериментальные исследования, которые

базируются на изучении исследуемых проводящих и полупроводниковых материалов. В качестве проводящих материалов были использованы: алюминий, медь, титан и др. Полупроводниковые материалы представлены в виде: кремния, аморфного углерода, фуллерена, органических изатинов, гидразонов и др.

Взаимодействующие среды формировались в зависимости от изучаемого частотного диапазона как в специализированных лабораториях университета, так и в содружестве с ВУЗами и научно-исследовательскими лабораториями Москвы, Санкт-Петербурга, Киева, Харькова, и др. В качестве основного метода формирования исследуемых структур, базирующихся на металлических и полупроводниковых материалах, использовалось магнетронное распыление в режимах постоянного и ВЧ токов на пяти различных вакуумных постах на базе жидкостных и безмасляных насосов. В качестве физико-химического формирования образцов были задействованы методы полива и центрифугирования, [218], а применение различных типов растворителей для создания исходных взвесей позволило выращивать различные микроструктуры [219, 220]. Перед формированием активных полупроводниковых слоёв органические материалы были синтезированы по методике, аналогичной описанной в работе [221]. В свою очередь, нанокристаллический кремний (pwSi) и фуллеренсодержащие материалы были получены методом высокотемпературного плазмохимического синтеза [222] и низкотемпературного крекинга [223, 224].

Последовательная микроскопия осуществлялась на всех стадиях процесса, от исходных материалов до конечных плёночных структур. Первоначальное формирование поверхности плёнок отслеживалось длиннофокусными микроскопами типа МССО. Дальнейший анализ поверхности и её рельеф проводились на интерференционных микроскопах типа МИИ-4 с предельным разрешением 150×15 в инверсионных средах с усиленным освещением газовыми, полупроводниковым лазерами и удлинённым оптическим путём на ПЗС матрицы

от $\frac{1}{4}FF$ - $\frac{1}{2}FF$ и разрешением от 0,5 до 15 MPix. Исследования проводились как в проходящем, так и в отражённом свете, при этом комбинация этих способов освещения выбиралась для получения объёмного изображения структуры изучаемых материалов. Источниками оптического излучения служили светодиоды, дающие белый и узкополосный свет, лампа накаливания мощностью 150 Вт, а также гелий-неоновый и полупроводниковые лазеры [225].

Анализ сложного рельефа, однородности и шероховатости поверхности осуществлялся методом электронной микроскопии, а также сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) в виде атомно-силовой микроскопии (АСМ). При этом для увеличения скорости сканирования микроскоп СЗМ NT-MDT НАНОЭДЬЮКАТОР II был настроен на плоскостное разрешение порядка 50 нм, тогда как ошибка по вертикали составила 2 нм. Неоднородности, требующие большей детализации, дополнительно сканировались микроскопом СЗМ NT-MDT NTEGRA при точности 20 нм в плоскости перемещения кантилевера и 0,02 нм при его поднятии [226].

После получения исходных углеродных, кремниевых и органических веществ в твёрдой фазе, для определения фазовой чистоты был использован метод рентгенофазового анализа. Запись рентгенограмм проводилась на дифрактометре общего назначения ДРОН-3 и ДРОН-8, схема фокусировки по Брэггу-Брентано с использованием графитового монохроматора, в угловой области 2θ от 5° до 70° . Также была использована рентгеновская трубка с медным анодом $\lambda(K\alpha) = 0.154184$ nm. Первичный и вторичный пучок ограничивался щелями: горизонтальной – 0.25 mm, вертикальной – 6 mm, щелями Соллера – 0.5 mm. Скорость вращения детектора – $0.5^\circ/\text{min}$, постоянная времени – $1 \cdot 10^3$ imp/s. Скорость вращения образца – 120 оборотов в минуту, ось в плоскости съёмки [227, 228]. Дополнительно элементный и фазовый анализ образцов проводились на дифрактометре Rigaku SmartLab. Использовались: Cu-K α -излучение, графитовый монохроматор,

порошковый кремний в качестве внешнего стандарта, фокусировка по Брэггу-Брентано, шаг съёмки 0.02° , выдержка в каждой точке 1,2 с.

1.5.1. Методы получения и спектроскопия металл-диэлектрических структур.

Получение проводящих плёнок титана, меди, алюминия и т.д. осуществлялось с применением вакуумных установок, с двухступенчатой системой откачки на базе масляного и турбомолекулярного насосов [74, 229]. Безмасляная откачка использовалась в лабораторной малогабаритной вакуумной установке МАГНА ТИС 02. Для организации предварительной газовой откачки камеры в установке применялся насос вакуумный спиральный НВСП-35.

Использование плазменного метода нанесения плёнок требовало поддержания рабочего давления во время проведения технологического процесса на уровне $10^{-3} - 10^{-4}$ Торр, а для резистивного напыления $10^{-5} - 10^{-6}$ Торр. Это потребовало дополнительного оснащения технологических установок блоками поддержания давления легирующими газами [230]. Обладая малыми рабочими объёмами камер, установки позволили достаточно быстро получать образцы с максимальной площадью 125×125 мм [74]. Для общих площадей в работе были задействованы модернизированные установки с общим объёмом до 200 литров и диффузионными насосами, типа УРМ 3.279.01, как наиболее приближенные к крупномасштабным методам получения функциональных слоёв [222].

Большие объёмы камер позволяли получать серию идентичных образцов количеством от 5 до 30 штук в зависимости от величины конечного образца. Равномерность покрытия по площади задавалась планетарным вращением подложкодержателей с образцами. При этом, регулировкой скорости вращения, в дополнении ко времени распыления мишени, задавалась необходимая толщина каждого из функциональных слоёв.

Для предварительной очистки подложек от загрязнения в установке был использован источник ионов ДУ-150, предназначенный для получения трубчатого

пучка ионов. При этом ток ионов в пучке варьировался от 100 до 200 мА \pm 20% при напряжении 4 кВ, который регулировал скорость и точность процесса травления. В отдельных случаях ионный источник был задействован для химической очистки подложек и ионно-химического микротравления металлов, полупроводников и диэлектриков. Как альтернативные магнетронному методу нанесения металлических покрытий, были также задействованы процессы ионного распыления мишени. Система кольцевого катода совместно с электромагнитной системой позволяла добиться энергии ионов для процессов нанесения плёнок 1 – 5 кэВ при токе в пучке 350 мА и при ускоряющем напряжении 4 кВ.

При формировании тонких плёнок в экспериментальных исследованиях использовались стеклянные, ситалловые и гибкие фторопластовые подложки. Стоит отметить, что стеклянные подложки хоть и превосходили по качеству прокатные, но все же обладали рядом дефектов. АСМ-исследования, Рис. 1.16, слой Substrate, показали наличие нанонеоднородностей с относительно равномерным распределением на поверхности подложки и формой, близкой к полусферической. В основном латеральные дефекты подложки не превосходили по площади 1×1 мкм², а средний размах высот Z_d исследуемых участков поверхности подложки составил 10 ± 5 нм. Атомно-силовое сканирование выбранных участков позволило более детально изучить базисный рельеф и показало 20 % совпадение перепада высот. Так, максимальная разность высот составила 15,82 нм, средняя шероховатость - 1,11 нм, среднеквадратичная шероховатость - 1,42 нм. Наличие относительно высоких, но достаточно редких пиков обусловлено неидеальностью процесса полупромышленного получения подложек и характеризуется наличием микрообразований, разломов и т. п. Дальнейшие исследования, проводимые уже после напыления алюминиевого слоя, показали, что поверхность плёнки переходит от образований в виде распределения наночастиц к непрерывному распределению проводящего слоя на поверхности МДС. Динамика последовательного изменения

рельефа поверхности от чистой подложки, Substrate, до слоя алюминия, образованным напылением на протяжении 19 секунд, показана на Рис. 1.16.

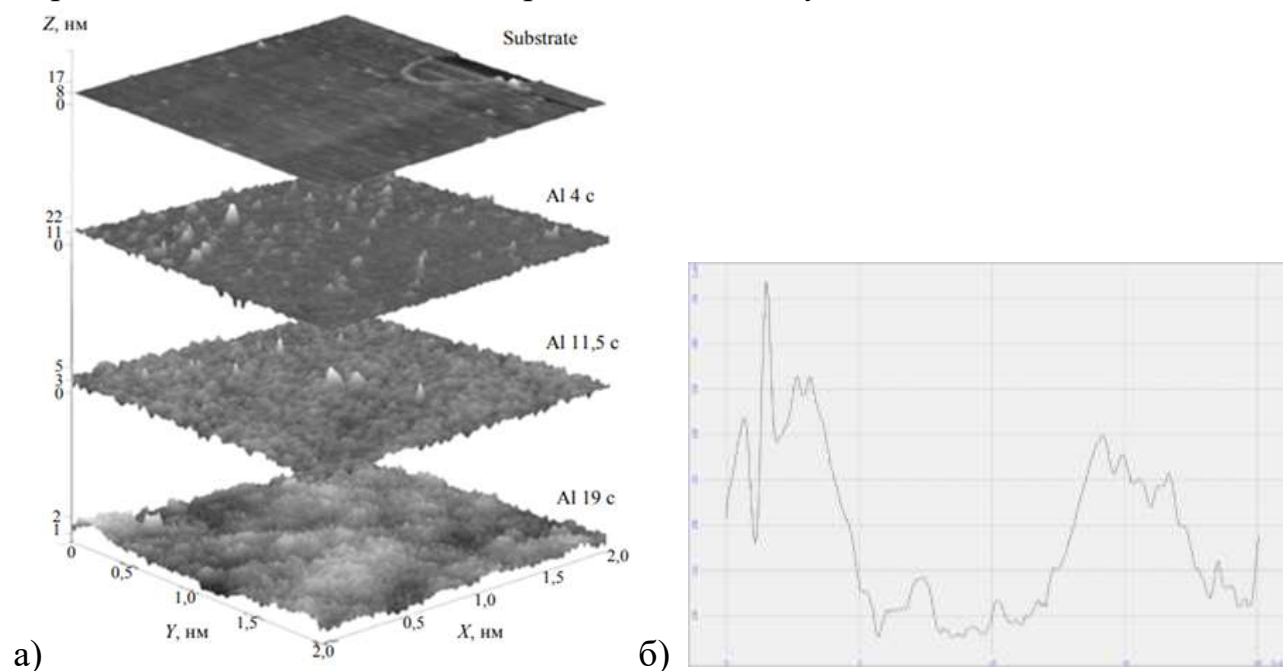


Рис. 1.16. Динамика изменения рельефа МДС при увеличении времени напыления до 19 с (а), профиль АСМ сканирования (б).

Так как методами АСМ снимается только профиль поверхности, а не толщина слоя, то приведённые в Рис. 1.16 а пределы высот уменьшаются с увеличением толщины проводящего слоя. Заметно появление микрочастиц, число которых на поверхности растёт с увеличением толщины плёнки. Это может быть обусловлено тем, что вследствие магнетронного метода напыления наиболее высокоэнергетические ионы аргона выбивают не один атом из горячей мишени, а группу атомов или даже микрочастички вещества. Также образование этих объектов может быть обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. Для более подробного изучения зависимости морфологий поверхности плёнки было проведено дополнительное исследование плёнок алюминия, которые были образованы при увеличении длительности времени напыления, 26 и 38 секунд, а также выборочные профили, Рис. 1.16 б.

Исследование методами АСМ границы перехода «подложка–плёнка» показало наглядное изменение шероховатости при переходе от подложки к плёнке. Профилограмма поверхности имеет достаточно плавный градиент перехода. Толщина плёнки, которая оценивается как средняя высота «ступеньки» между областями с большей шероховатостью и относительно гладкой поверхностью осаждённого материала, составила порядка 20 нм.

1.5.2. Получение и микроспектроскопия кремниевых (a-Si) и углеродных (FCM и C₆₀) тонкоплёночных структур.

Как было упомянуто выше, построение приборов на основе аморфных атомных решёток позволяет выстраивать принципиально новые приборы [231, 232] [215], однако сложность воспроизведения остаётся одной из основных проблем при массовом производстве. Так же, как и при осаждении металлов, плёнки кремния могут быть осаждены магнетронными и ионным методами. Плёнки аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si и a-Si:H) в представляемой работе были получены на магнетронных установках типа УРМ 3.279.014 и УРМ 3.279.026 при давлении в рабочей камере 10^{-2} – 10^{-3} Па, напряжении и токе мишени – 500–650 В и 1,5–2 А соответственно [233, 234]. Скорость осаждения составляла 0,1–0,4 мкм/мин, а ток газового разряда – 40 мА.

Также, плёнки a-Si:H были получены методом ионно-плазменного распыления массивной исходной мишени Si с автономного источника “Холодок” на модернизированной установке УРМ.3.279.037. В качестве плазмообразующего газа использовался Ar (ГОСТ 10157-79). Перед напылением подложки подвергались “сухой” чистке ионным травлением при использовании источника ДУ-150. Ионная очистка подложек и напыление плёнок производились в едином вакуумном цикле. С целью изучения зависимости скорости осаждения плёнок от расстояния "мишень-подложка" R_{м-п}, была получена серия плёнок из 10 образцов.

Использование микрокристаллических и наноструктурированных порошков задействует ряд методов их получения. Метод травления подразумевает первичное

растворение монокристалла в травителях с дальнейшей его сушкой, как в случае с кремнием [155]. Прямой метод получения, из газовой фазы, подразумевает высокотемпературную диссоциацию силана [156], который в случае использования галогенидов кремния менее взрывоопасен [152, 235].

Наиболее задействованы порошковые методы в углеродных технологиях, в которых его наноструктурированные производные синтезируются непосредственно [236]. Как и для кремния, сжигание исходных органических смесей обеспечивает получение порошков с малым процентом наноструктурированной фазы [237], которые могут также разлагаться и в СВЧ поле [238]. Наиболее эффективной является высокотемпературная плазма, создаваемая электрическим разрядом [239, 237]. В отдельном случае, для относительно малых объёмов, возможно задействование пиролиза высокоактовых смесей [240].

Для получения исходного порошкового кремния (pwSi), используемого в экспериментах, была задействована плазма кремния с температурой 8000–12000 °С [191, 241], в которую размельчённые в порошок частицы монокристаллического кремния подавались дозатором [242, 243]. После чего происходит сублимация с получением нанокристаллического кремния в виде порошка. Далее, посредством аэроселекции, нанокремний разделялся на несколько типов порошков с различными средними размерами частиц (filter system). Выгрузка контейнеров являлась последним этапом производства pwSi описанным методом. На установке возможно производство около 100 грамм материала за час. Полученные наночастицы pwSi размером 8–200 нм и 20–40 нм обладали плотностью поверхности одного грамма 0,083 г/см³, чистота составила – 99,3%. При этом площадь поверхности частиц одного грамма материала достигает 600–700 м². Основные свойства вещества сохраняются до минус 160 °С. Порошок обладает устойчивостью к СВЧ излучению и радиационной стойкостью до 280 Рад, что также является важным фактом для приемных радиофизических приборов и систем. Получение фуллеренсодержащих материалов FCM осуществлялось по

аналогичной методике, как и для нанокристаллического кремния, только путём добавления в плазму порошка особо чистого графита. Полученный FCM характеризуется наличием C_{60} и высших фуллеренов в количестве более 8,1% [244].

Помимо метода плазмохимического синтеза фуллеренсодержащие материалы были получены методом низкотемпературного крекинга [223, 245]. Резинотехнические изделия с комбинированным катализатором помещались в реактор, который находится в нагревательной печи. Температура нагрева составила порядка 600 °С – 650 °С. Продуктами реакции являются порошковые углеродные материалы и печное топливо. Нужно отметить, что систематическое исследование данных соединений с применением их осаждения из растворителей слабо изучена [246].

Рентгенофазовый анализ фуллеренсодержащего материала FCM, полученного методом низкотемпературного крекинга, Рис. 1.17 а, показал наличие пиков, которые соответствуют фуллерену C_{60} , что подтверждает наличие фуллерена в исходной твёрдой фазе фуллеренсодержащего вещества. Процентное содержание 2.7% C_{60} в общей доле 93% углеродной составляющей всего исходного материала и соответствующие пики на рентгенограмме.

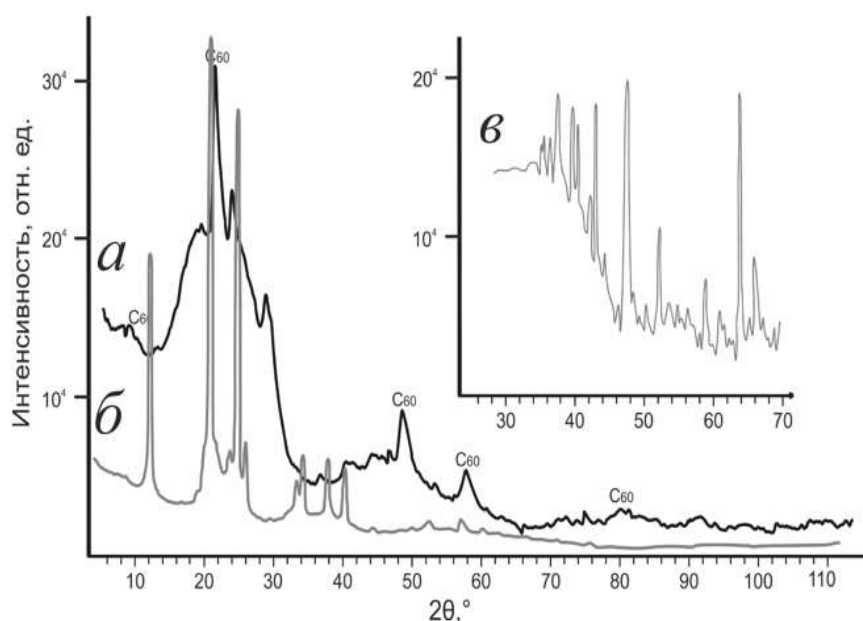


Рис. 1.17. Дифрактограммы образцов: а) FCM; б) C_{60} ; в) Si.

Фуллерен C_{60} , полученный методом плазмохимического синтеза в твёрдой фазе подтвердил свой молекулярный состав, Рис. 1.17 б. Углеродный материал обладает кубической сингонией со сторонами: $a = 14,17 \text{ \AA}$; $b = 14,17 \text{ \AA}$; $c = 14,17 \text{ \AA}$. При этом пространственная группа $Fm \bar{3}$ выстраивается при углах: $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$ [228]. Осаждённые плёнки Si на стеклянную, Рис. 1.17 в, подложку магнетронным методом показывают упорядоченность атомной структуры плёнок и повторяют структуру подложки [247].

Стоит отметить перспективность использования бинарных соединений фуллерен–растворитель, которые, в сочетании с бензолами, сероуглеродами, алканами, ксилолами и многими другими [248], позволяют модифицировать осаждаемую структуру плёнки, используя зависимости растворимости от температуры [249]. Различие химической активности растворителей позволяет формировать различные отличные по форме микроструктуры на основе C_{60} и C_{70} [250].

Для формирования тонких плёнок из исходных порошковых материалов (FCM и C_{60}) были подготовлены растворы, где в качестве растворителя для FCM использовался бензол (C_6H_6). Для фуллерена применялись ароматические растворители: толуол ($C_6H_5CH_3$), бензол (C_6H_6) и неароматические: дихлорметан (CH_2Cl_2), хлороформ ($CHCl_3$) и тетрахлорметан (CCl_4). Концентрация исходных вещества в растворе составляла 0,5 мг/мл.

Для измерения оптоэлектронных характеристик, в качестве контактной группы, использовался оксид индия-олова (ИТО) с удельным сопротивлением 16–18 Ω/sq , а также алюминиевые тонкие плёнки, полученные методом вакуумного напыления на ситалл, обладающие высокой однородностью, малой шероховатостью с удельным сопротивлением 20 Ω/sq [226].

Для аморфного кремния (Si) в качестве исходных подложек использовались специализированные плоскопараллельные стекла, толщины которых варьировались от 0.1 до 5 мм при площадях от 1 до 30 cm^2 . Нанесение происходило с помощью магнетронной установки типа УРМ3.279.026, при давлении в рабочей камере 10^{-2} –

10^{-3} Па, при напряжении и токе мишени – 500-650В и 1.5-2А. Скорость роста плёнок составляла 0.1-0.4 мкм/мин. Полученные образцы использовались в исследовании взаимодействия электромагнитного излучения в диапазонах 8-12 ГГц, средневолновом ИК 20-119 ТГц и оптическом 331-737 ТГц.

Анализ однородности и шероховатости поверхности полученных кремниевых и углеродных плёнок производился посредством оптической спектроскопии. Дополнительно проведённое атомно-силовое сканирование позволило детально изучить рельеф выбранных участков образовавшихся структур. Поверхность стекла обладает заметной шероховатостью, где максимальная высота отдельного нанобъекта не превышает 10 нм, диаметром 300 нм. Такой, достаточно низкий показатель перепада высот для такого класса стёкол удалось достичь предварительной ионной шлифовкой поверхности.

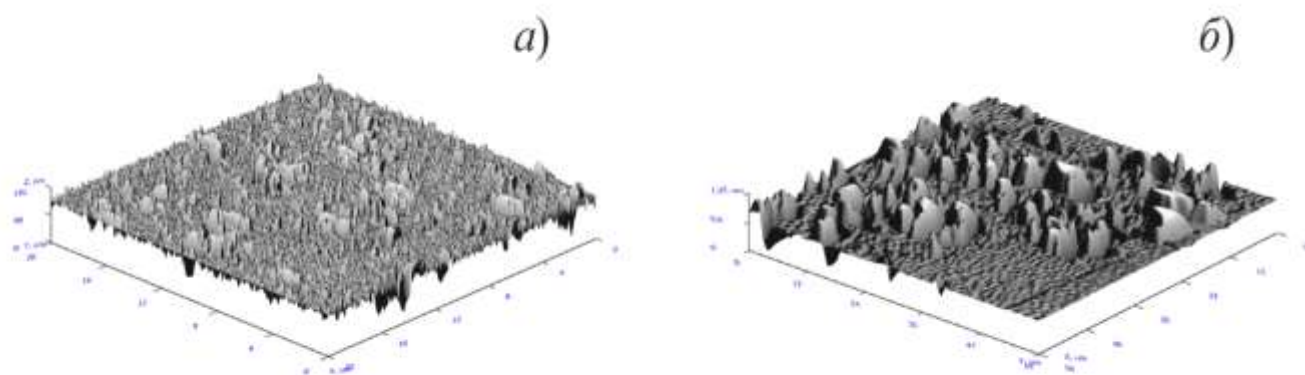


Рис. 1.18. АСМ изображения морфологии поверхности: а) C_{60} в CH_2Cl_2 ; б) C_{60} в CCl_4 .

Поэтому, геометрию поверхности исследуемых стеклянных подложек можно охарактеризовать как относительно равномерную, с отдельно встроенными островковыми образованиями. В отличие от алюминиевых и кремниевых плёнок, особенностью получения плёнок C_{60} в дихлорметане (CH_2Cl_2), Рис. 1.18 а, и тетрахлорметане (CCl_4), Рис. 1.18 б, является метод полива из раствора, что сильно сказывается на равномерности итогового покрытия поверхности, Рис. 1.18. В

результате, максимальный разброс высот составил 835 нм для C_{60} в CH_2Cl_2 и 830 нм для C_{60} в CCl_4 соответственно. Объекты на поверхности плёнок фуллерена в тетрагидрометане, помимо крупных размеров основания, порядка 5 мкм и размахом высот в 800 нм, обладали слабой адгезией с поверхностью подложки, что в процессе сканирования часто приводило к их сдвигу.

1.5.3. Синтез и микроспектроскопия органических (hydrazone and isatin) структур.

Исходная суспензия Hydrazone 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-он в количестве 2 ммоль растворяли в 96%-м этаноле (25 мл) путём перемешивания и подогрева. К полученному раствору добавляли соответствующий гидразид 4-хлорбензойной кислоты (2 ммоль) при дальнейшем перемешивании и нагревании в течение 1 – 2 ч до образования осадка. Образовавшийся осадок оставляли на долгий срок (на ночь) под маточным раствором, затем, осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. В результате описанной процедуры был получен целевой продукт (вес – 680 мг) с выходом 96 % [225, 251].

Для ИМРН 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина в количестве 2.03 г (0.01 моль) бралось 50 мл метанола. Затем, к раствору добавляли 1.35 г (0.011 моль) 4-метилфенилгидразина. Смесь кипятили при перемешивании в течение часа. Выпавший осадок отфильтровывали, промыли холодным метанолом и перекристаллизовывали из этанола. Было получено 2.4 г целевого продукта с выходом 73% [252]. Синтез четырёх подтипов изатинов: IβA Изатин-β-анил $C_{14}H_{10}N_2O$, в дальнейшем это соединение было модифицировано посредством добавления группы NH - фенилгидразон изатина $C_{14}H_{11}N_3O$ (PHI), замещение атома водорода в ароматическом кольце PHI атомами брома и фтора позволило получить молекулярные органические соединения: фенилгидразон 5-бромизатина $C_{14}H_{10}BrN_3O$ (PHBI) и фенилгидразон 5-фторизатина $C_{14}H_{10}FN_3O$ (PHFI); получали посредством кипячения соответствующих изатинов с солянокислым фенилгидразином в 96 % этаноле. Целевые продукты выделяли фильтрованием и очищали перекристаллизацией из этанола [227].

По результатам рентгенофазового анализа 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-он (Hydrazone) было показано, что данный органический материал обладает моноклинной сингонией. Пространственная группа $P1\ 21/c$, а 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина (ИМРН) в твёрдой фазе показал, что данный органический материал обладает тетрагональной сингонией [228]. Рентгенофазовый анализ ИФА в порошковом виде показал, что данный органический материал обладает моноклинной сингонией со сторонами: $a = 7.7364\ \text{Å}$; $b = 9.4752\ \text{Å}$; $c = 21.8820\ \text{Å}$.

Добавление Br и F в модифицированную молекулу РНІ вносит изменения в параметры углов и рёбер элементарных ячеек органического вещества. В результате РНВІ обладает орторомбической сингонией. Последний органический материал РНFI также относится к орторомбической сингонии [227].

После проведения рентгенофазового анализа дальнейшие исследования проводились непосредственно с тонкими плёнками изатинов. Формирование плёнок из твёрдой фазы исходного материала осуществлялось методом полива из раствора. В качестве растворителя применялся хлороформ, концентрация исходного вещества в растворе составляла 0.5 мг/мл. Выдержка суспензии, порядком 50 часов, осуществлялась при температуре 303 К, после чего растворы наносились на диэлектрические и проводящие подложки, при объёме последнего 1 мл. В качестве подложек использовались покровные стекла, геометрические параметры которых составляли $18 \times 18\ \text{мм}$.

1.6. Заключение первой главы

Опираясь на проработанные литературные источники, можно с уверенностью утверждать, что взаимодействие электромагнитного излучения с проводящими и полупроводниковыми средами, имеющими наноразмерную метрику, весьма востребовано в широких областях науки и техники. При этом, в современном арсенале плёночных структур имеется множество потенциальных материалов: от традиционных проводящих покрытий до многокомпонентных полупроводниковых,

органических материалов, свойства которых заметно отличаются от объёмных характеристик исходных.

Интересным результатом ряда экспериментальных исследований является аномальное, практически 50%-е, поглощение на сверхтонких металлизированных плёнках. Для большинства металлов, используемых в современной радиотехнике, максимум поглощения лежит в интервале от 2 нм до 10 нм. С одной стороны, именно данный аспект значительно ограничивает надёжность тонких проводящих покрытий и увеличивает риски выхода оборудования из строя. С другой стороны, данное свойство может стать ключевым при создании защитных экранов, сверхтонких фильтров или специализированных датчиков. В сочетании с углеродными и магнитоактивными материалами, такие проводящие плёнки применяются в комбинированных покрытиях на основе метаструктур, с девяностопроцентным пределом поглощённой падающей энергии, что весьма перспективно в технологиях стелс, защитных экранов, приёмников электромагнитных волн и так далее.

Для более детального описания процесса взаимодействия электромагнитного излучения с электронной подсистемой плёнок необходимо рассматривать электронный транспорт при наведении внешнего поля падающей электромагнитной волны. Наличие нанометровой метрики у рабочих слоёв приборов, на основе тонкоплёночных металлизированных и полупроводниковых слоёв, требует учёта волновой природы электронов, определяющей электронные спектры и позволяющей детализировать дисперсионную картину среды взаимодействия.

Особое внимание в современной радиоэлектронике отводится процессам взаимодействия электромагнитных волн с многослойными полупроводниковыми структурами, при котором избыточная энергия носителей преобразуется в полезный сигнал. Тонкоплёночные технологии позволяют значительно снизить энергозатраты при производстве оптоэлектронных преобразователей, а построение плёночных гетероструктур обеспечивает оптимальные толщины рабочих слоёв преобразователей электромагнитного излучения.

Глава 2. Измерительные методики и постановка экспериментальной части

Охват широкого частотного диапазона потребовал задействования большого количества измерительных систем с применением ряда радиофизических методик, которые дополнительно позволили получить истинность значений порой не совсем очевидных закономерностей. К тому же, специфика тонких (сверхтонких) проводящих и полупроводниковых пленок, а также их различные гетероструктурные комбинации, вызвала дополнительные трудности, связанные с чувствительностью аппаратуры [73].

2.1. Сверхвысокочастотные измерительные методики

Аргументы, приведённые выше, особо значимы при взаимодействии сантиметровых длин волн с наноструктурированными средами. Поэтому в экспериментах использовались различные подходы и измерительные СВЧ схемы при задействовании ряда приборов. Достаточно ощутимым довеском было влияние внешних помех ввиду того, что на частотах выше 1 ГГц работает достаточно много операторов мобильной связи, а также практически все локальные мобильные сети.

При высокочастотных исследованиях были задействованы как волноводные измерения [225], так и метод открытого пространства [227, 253]. Естественным образом, метод открытого пространства наиболее предпочтителен, так как ограничения на размеры объектов сводят практически к нулю паразитные переотражения на образце. Исключить паразитные переотражения возможно посредством использования специальной нормировки, но требуется применение достаточно сложных и длительных процедур. С этой точки зрения волноводные исследования наиболее приемлемы, так как позволяют достаточно просто учитывать практически всю падающую и отражённую мощность [254]. К тому же, для волноводных методов исследования существует достаточно большой набор

программных симуляторов, которые позволяют с различных сторон апробировать результаты эксперимента.

2.1.1. Волноводные измерения с P2-56/61/66 и P-4226

Не считая непосредственных температурных измерений при исследовании разрушающего воздействия электромагнитных волн на тонкие плёнки, основные волноводные методы строились при учёте падающей, отражённой и прошедшей мощностей [228]. Используемые экспериментальные схемы условно можно подразделить на две основные категории: панорамные и специализированные. Панорамные в свою очередь подразделялись на аналоговые и цифровые. Аналоговые P2-56, P2-61 и P2-66 были задействованы в трёх диапазонах: 2,2 – 4,2 ГГц, Рис. 2.1. а, 8,1 – 12,2 ГГц, Рис. 2.1.б, и 17,5 – 25,4 ГГц, Рис. 2.1. в, с соответствующими волноводными обвязками. Измерительные установки после нормировки оставались в стационарном состоянии, что позволяло проводить исследования спектров последовательно - параллельно для партий идентичных образцов в количестве не менее трёх однотипных структур.

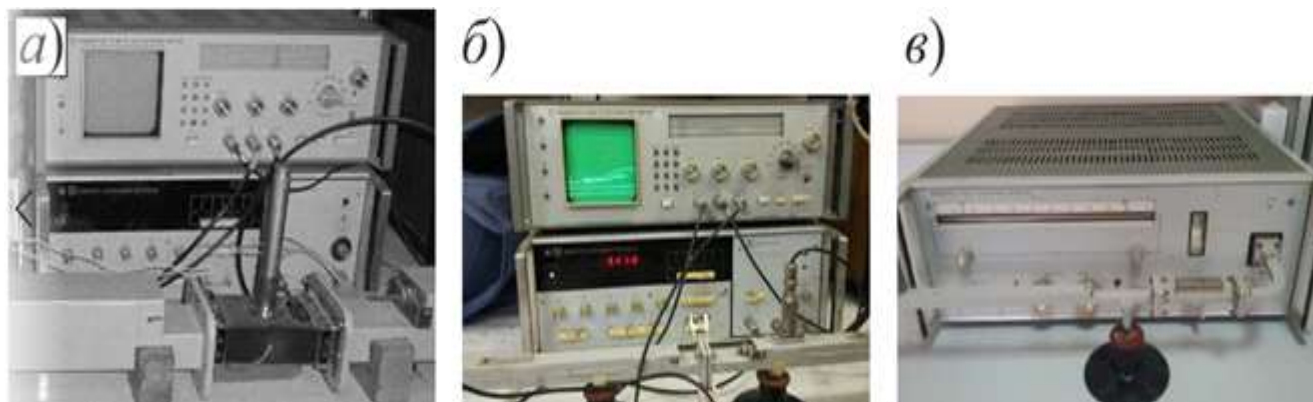


Рис. 2.1. Линейка аналоговых панорам с волноводными обвязками для исследований спектров волноводным методом в трёх СВЧ поддиапазонах.

При этом были задействованы две схемы измерения. Первая – для измерения прошедшей волны, Рис. 2.2 а, с нормировкой на пустой волновод, которая

позволяла рассчитывать коэффициент ослабления k_a в логарифмическом соотношении падающей мощности (P_0) к прошедшей (P_T):

$$k_a = 10 \cdot \log_{10} \frac{P_0}{P_T}. \quad (2.1)$$

Вторая схема измерения использовалась для определения отражённой составляющей падающей волны от генератора качающейся частоты (ГКЧ), с нормировкой на зеркало в случае полного перекрытия волновода, либо на зеркальный эквивалент объёмного образца, Рис. 2.2 б. Подобная сборка позволила определять коэффициент стоячей волны k_w в соотношении P_0 к отражённой мощности P_R :

$$k_w = \frac{|\dot{E}_0| + |\dot{E}_r|}{|\dot{E}_0| - |\dot{E}_r|} = \frac{1 + \frac{\sqrt{P_R}}{\sqrt{P_0}}}{1 - \frac{\sqrt{P_R}}{\sqrt{P_0}}}. \quad (2.2)$$

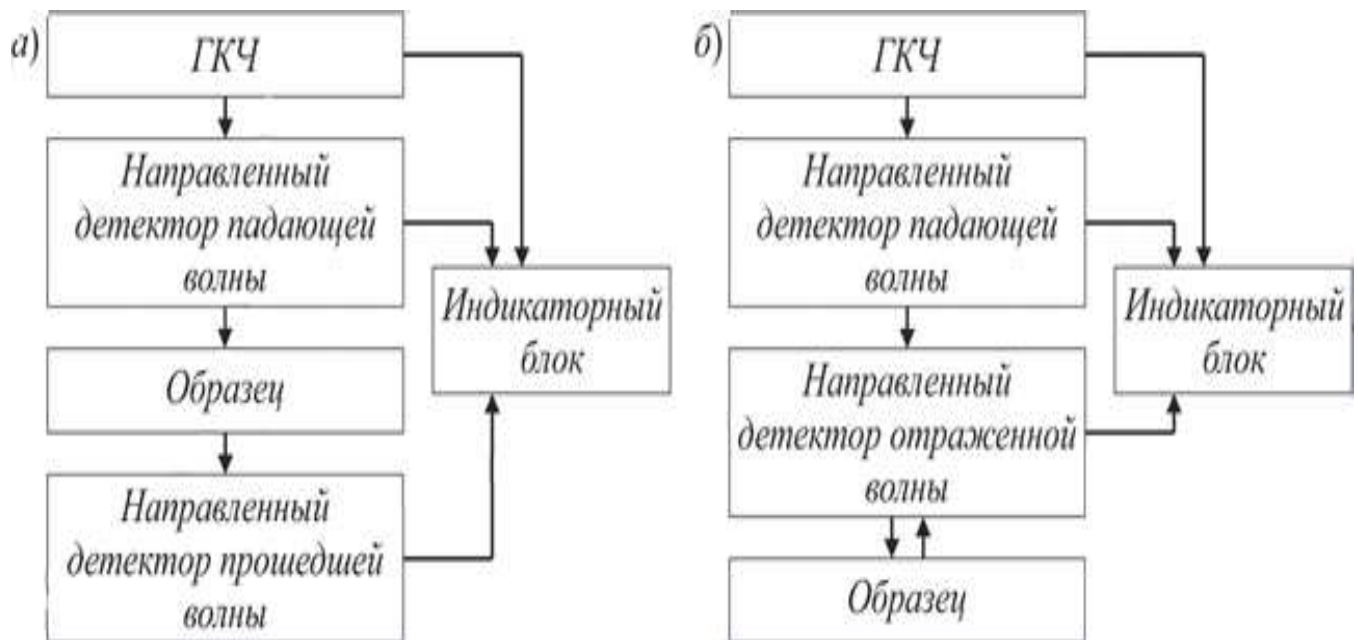


Рис. 2.2. Рабочие схемы СВЧ тракта при исследованиях на панорамном измерителе Р2-56.

При этом доступный диапазон коэффициента стоячей волны лежал в отрезке от 1,05 до 5, а диапазон измерений ослабления от 0,5 до 35 дБ. Погрешность, обусловленная неидеальностью схемы, зависела конкретно от измеряемых величин. Для значений меньше или равных двум погрешность не превышала десяти процентов, тогда как на промежутке от 2 до 3 возрастала до 16,8%. В случае ослабления до 2 дБ погрешность не превышала 0,6 дБ, а при увеличении до 4 дБ не более 0,7 дБ.

Для сопоставления рабочих коэффициентов k_a , k_w с соответствующими отношениями, получаемыми из закона сохранения:

$$1 = \frac{P_R}{P_0} + \frac{P_T}{P_0} + \frac{P_L}{P_0} = k_R + k_T + k_L, \quad (2.3)$$

были задействованы соотношения для коэффициента отражения k_R :

$$k_R = \frac{P_R}{P_0} = \frac{(k_w - 1)^2}{(k_w + 1)^2}, \quad (2.4)$$

и коэффициента прохождения k_T :

$$k_T = \frac{P_T}{P_0} = 10^{0.1k_a}. \quad (2.5)$$

В случае использования цифрового векторного анализатора цепей P4226, Рис. 2.3 а, частотный диапазон был расширен до 26,5 ГГц с разрешением по частоте 1 Гц при погрешности её установки ± 1 ppm. Погрешность по выходной мощности составляла не более 1 дБ в диапазоне -90 дБм до +15 дБм. Однако для каждого из поддиапазонов потребовалась постоянная перестройка измерительных волноводных трактов и проведение калибровочных процедур для достижения предельного уровня -25 дБм для гармонических искажений и -30 дБм для негармонических искажений. Данная схема позволяла получать комплексные S-

параметры линейных одно- и двухпортовых схем подключения для различных наноразмерных структур [254].

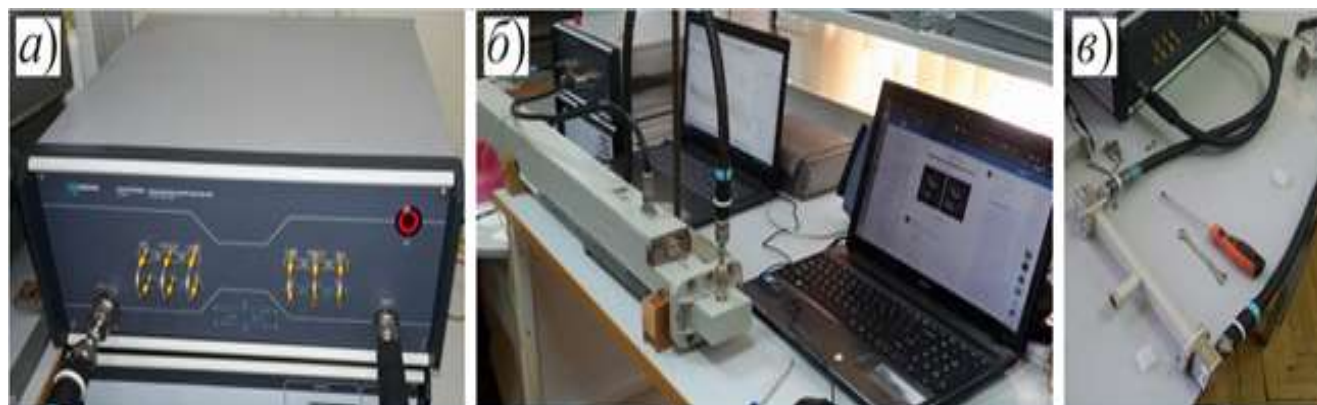


Рис. 2.3. Волноводные схемы на основе цифрового векторного анализатора Р4226.

Так же, как и в случае с аналоговыми панорамами, режим бегущей волны обеспечивался согласованной нагрузкой H и направленными ответвителями для прошедших P_3 и отражённых P_2 потоков, для прошедших и отражённых составляющих тестирующего излучения, Рис. 2.4 а,б. Геометрические размеры экспериментальных структур размером 15×15 мм, удовлетворяли условию 10%-ного отношения их площади к сечению волновода, что позволяло минимизировать воздействия отражённой волны на генератор (I) входной цепи Р4226, Рис. 2.4 б, [39].

Для волновода 32×74 мм подложкодержатель размещался в геометрическом центре его сечения, что обеспечивало расположение исследуемых наноразмерных объектов в максимуме электрической компоненты падающей волны. С минимальным механическим воздействием, тестовые структуры погружались

посредством лифт-держателя, состоящего из диэлектрического фиксатора и металлической заглушки, который изменял спектр не более чем на 1 % [255].

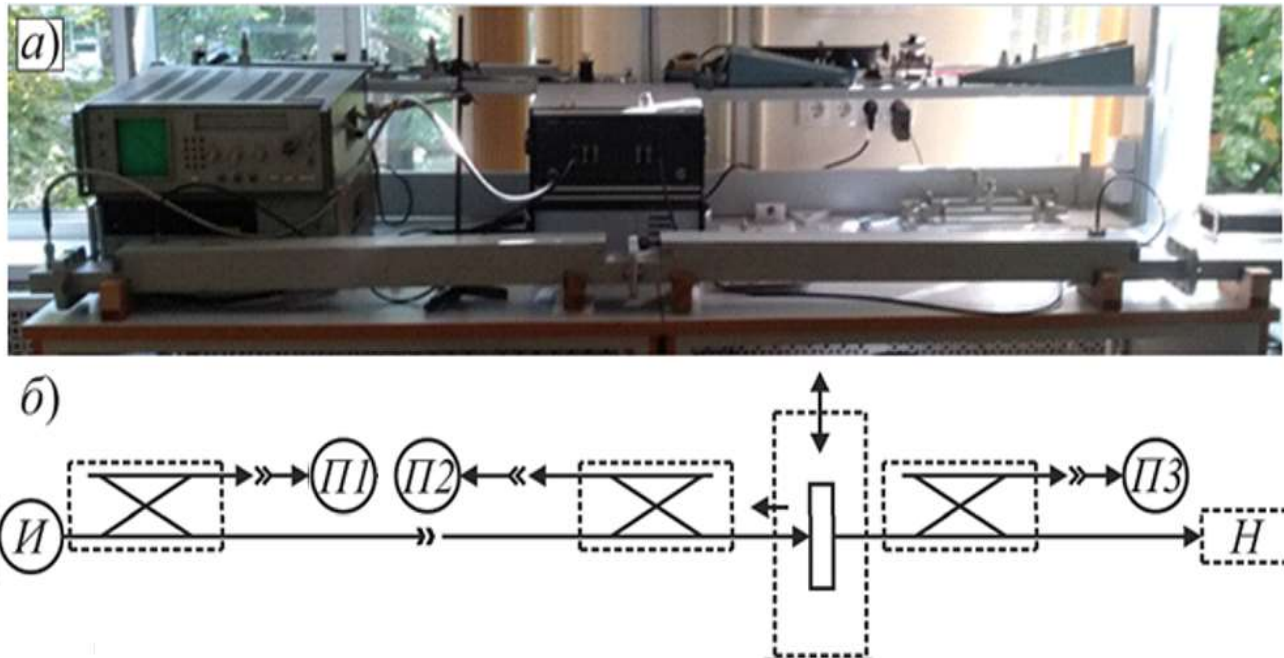


Рис. 2.4. Измерительная схема на 2,2 – 4,2 ГГц в сборе (а) и её блок-схема на базе цифрового векторного анализатора цепей P4226 (б).

Как упоминалось выше, программное обеспечение векторного анализатора позволяет сразу рассчитать S -параметры, которые пересчитывались в соответствующие коэффициенты отражения, прохождения и поглощения посредством возведения последних в квадрат модуля:

$$k_R = |S_{11}|^2; k_T = |S_{21}|^2; k_L = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2. \quad (2.6)$$

Из тестовых измерений было получено, что свойства измерительного волноводного тракта с испытуемой структурой аналогичны свойствам обратимого четырёхполюсника. Другими словами, коэффициент передачи одинаков в обоих направлениях. Опираясь на первичные измерения, в расчётах (2.6) использовались базовые компоненты S_{21} и S_{11} , соответствующие прямому падению волны с первого порта P4226.

Для измерения спектральных зависимостей оптических коэффициентов на отрезке частот от 8,1 до 12,2 ГГц в базе с векторным P4226 компании «Микран» была собрана схема. Рис. 2.3 в, в соответствии с блок-схемой Рис. 2.5 [254].



Рис. 2.5. Блок-схема измерительной установки на 8,1 – 12,2 ГГц на базе анализатора цепей P4226 компании «Микран».

При меньших длинах волн требовалась более тщательная нормировка и учёт потерь в волноводном тракте. Поэтому, в начале и конце измерительного процесса осуществлялись замеры спектров исходных подложек, скомпилированных с алюминиевыми пластинами, имеющими толщину не менее 200 мкм, что значительно превышало глубину скин слоя данного частотного диапазона. Компенсация искажений, вносимых коаксиально-волноводной линией и переходами, осуществлялась с использованием нормировочных мер для отражения и четвертьволновой линии (TRL: Thru, Reflect, Line) [227], что в свою очередь, обеспечило высокую точность полученных спектров.

Через матрицу S -параметров были рассчитаны оптические коэффициенты k_T , k_R , и k_L :

$$k_R = \frac{P_R}{P_0} = \frac{|V_r|^2}{|V_0|^2}, \quad k_T = \frac{P_T}{P_0} = \frac{|V_T|^2}{|V_0|^2} \quad \text{и} \quad k_L = 1 - k_R - k_T. \quad (2.7)$$

Чтобы исключить совместное индуктивное и ёмкостное воздействие проводящих составляющих исследуемых структур на систему волноводного тракта со стандартными размерами 23×10 мм, использовался размер образцов 6×6 мм для обеспечения 10%-ного соотношения площадей сечения волновода и образца. Последние жёстко крепились непосредственно в центре сечения волновода, что обеспечивало совпадение максимума электрической компоненты, падающей H_{10} электромагнитной волны, где и происходило её максимальное взаимодействие с наноразмерной плёнкой [254].

Специализированные схемные решения формировались в зависимости от конкретных задач, хотя они требовали большего времени на настройку, тем не менее давали высокую точность на фиксированных частотах. При этом были задействованы: генератор “Agilent N9310A”, спектроанализатор “Agilent N9344C”, измеритель мощности “MICRAN PLS26-13M”, генератор сигналов тип SMA, на частотах 0,025 - 12 ГГц. В качестве измерителей мощности были задействованы два основных прибора. Первый – широкополосный, работающий в диапазоне частот от 50 МГц до 26,5 ГГц с применением детектора среднеквадратичной мощности, который обеспечивал точные измерения для модулированных сигналов, в том числе для стандартов GSM/EDGE/WCDMA/WiMAX/LTE с выводом конечных значений на персональный компьютер по USB интерфейсу. Второй измеритель более узкополосный, позволял проводить измерения непрерывных гармонических сигналов на частоте 10 – 18 ГГц на базе диодной детекторной секции в пределах мощностей от 0,1 мВт до 10 мВт (-40...+10 дБм).

Как пример, на Рис. 2.6 представлена схема для снятия зависимостей спектров прохождения и отражения после взаимодействия с наноразмерными плёнками при полном перекрытии волновода 72×34 мм, базирующаяся на генераторе 1 (“Agilent N9310A”) и спектроанализаторе 2 (“Agilent N9344C”). В качестве дополнительного приёмника был подключён измеритель мощности 3 (“MICRAN PLS26-13M”) посредством направленного ответвителя 4 [39].

Согласованная нагрузка 5 предоставляла оптимальные уровни сигнала в волноводном тракте, в который поочерёдно устанавливались нормирующее зеркало 6 и образцы.

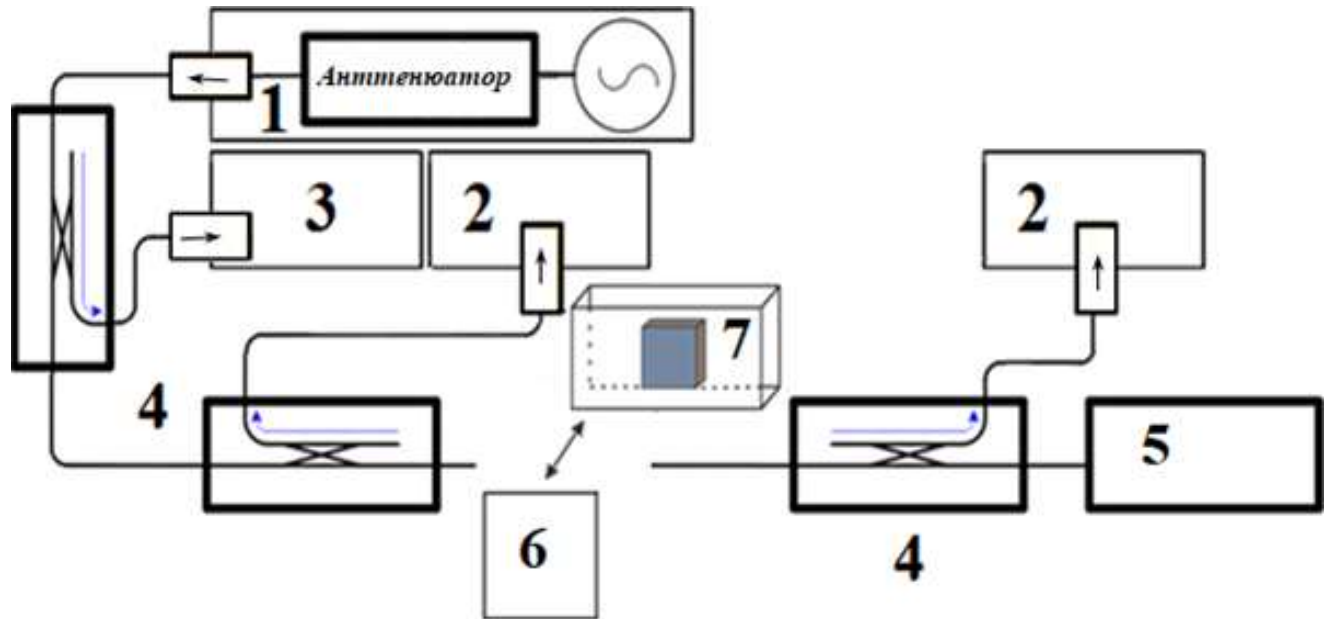


Рис. 2.6. Сборная схема для измерений с полным перекрытием волноводного тракта 72 x 34 мм.

В представленной обвязке на работу “Agilent N9310A” практически не влияла отражённая волна, что, в свою очередь, позволило провести измерения в широком диапазоне частот. Специфика исследований заключалась в измерениях на фиксированных частотах, позволяя поточно просканировать весь доступный диапазон на длинах волн, свободно распространяющихся в волноводе 72×34 мм. В начале и в конце измерений проводились нормировочные измерения на радиозеркале 6.

Также, для волноводных образцов является важным вопросом их размер и размещение в волноводе. При соблюдении условий 10%-го отношения площади образца к сечению волновода соблюдаются условия гальванической развязки внутри волновода. Однако, при этом существенное влияние на конечные значения спектров оказывает дисперсия волн. При этом, не исключены генерации высших

пространственных гармоник, которые не учитываются оптической схемой волноводных измерений. В случае полного перекрытия волновода, [21, 40], необходимо учитывать токи утечки непосредственно через проводящую часть образцов.

Механизм размещения и извлечения образцов из измерительных камер, в каждом отдельном случае, зависел от размеров волноводных секций, и следовательно, от длины волны излучения. Именно преимущества бесконтактного взаимодействия волновых измерений позволили исследовать изменения спектров при взаимодействии как с плёночными, так и с порошковыми структурами материалов.

Образцы помещались либо в специализированные отверстия с замыкающими заглушками, Рис. 2.8 а, Рис. 2.7 а, либо непосредственно в камеру при разборке одной из волноводных секций, Рис. 2.7 б.

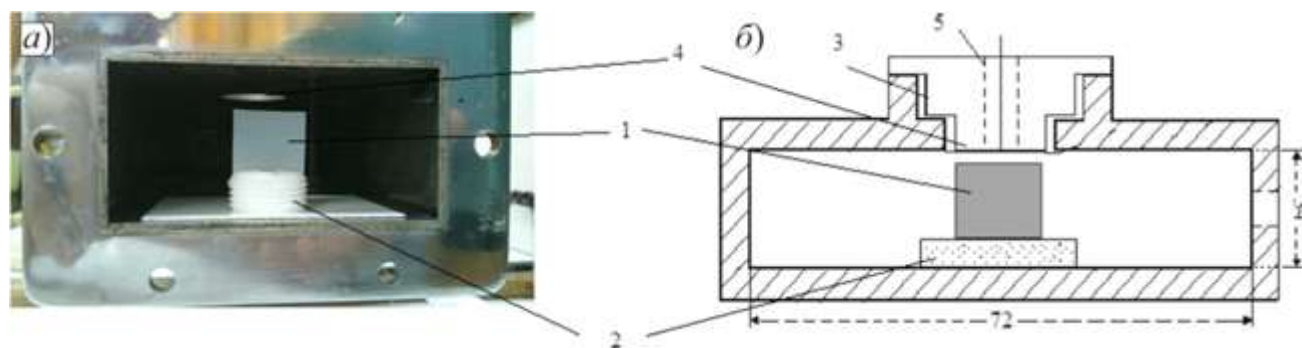


Рис. 2.7. Измерительная секция для исследований воздействия ЭМП (а) и схемное изображения размещения образцов (б): 1 – образец; 2 – подложкодержатель; 3 – коротко замыкающая заглушка с согласованием; 4 – технологическое отверстие; 5 – дополнительный технологический туннель.

При этом подложки фиксировались в радиопрозрачной вставке в выбранном положении в измерительной секции, Рис. 2.8 б. Подложкодержатель устанавливался либо в центральной части волновода, либо у его боковой стенки.

При необходимости дополнительную изоляцию обеспечивала полиэтиленовая плёнка, дающая минимально возможное расстояние между стенкой и тестируемым образцом. Погружение, как металлодиэлектрических, так и полупроводниковых плёночных образцов, осуществлялось посредством держателей через технологические отверстия с заглушкой в верхней или в боковой стенке, диаметром не более 30% от соответствующей стенки волновода.



Рис. 2.8. Способы ввода образцов в рабочее пространство волноводов: а) вертикальное размещение; б) непосредственное размещение, при разборке волноводных секций.

Для определения воздействия электрической и магнитной составляющей падающей волны на микроструктуры, образцы размещались в различных областях волновода с различными ориентациями в пространстве. Например, центральное размещения подложки с образцом, где E_y имеет максимальные амплитудные значения, Рис. 2.9 б, либо около узкой стенки, у которой H_z имеет максимальные амплитуды.

Особое внимание уделялось пространственной ориентации плёночных образцов при исследованиях в схемах с полностью перекрытым волноводом. Также важными вопросами являлись: влияние размеров зазоров на дифракционные свойства волн при взаимодействии с МДС и зависимости от наличия или

отсутствия гальванического контакта. Другими словами, при изоляции торцов, тестируемых МДС либо же обеспечением непосредственного контакта проводящих слоёв со стенками волноводного тракта, Рис. 2.9.

Плёночные образцы устанавливались либо по нормали, либо по направлению падающей волны. Как предельный случай, в качестве максимального значения отражения волноводный тракт закорачивался алюминиевой фольгой толщиной 3 мкм. В случае полного перекрытия экспериментальными плёнками, в особенности углеродными, сложным было обеспечение равномерности поверхности углеродной плёнки при размерах МДС 34×72 мм, а также выполнение условия перекрытия без зазоров и обеспечения по всему периметру гальванического контакта. Особенно это касалось МДС на стеклянных и ситалловых основах, в сравнении с гибкими лавсановыми и фторопластовыми подложками, на которых гильотинным способом пробивались требуемые размеры.

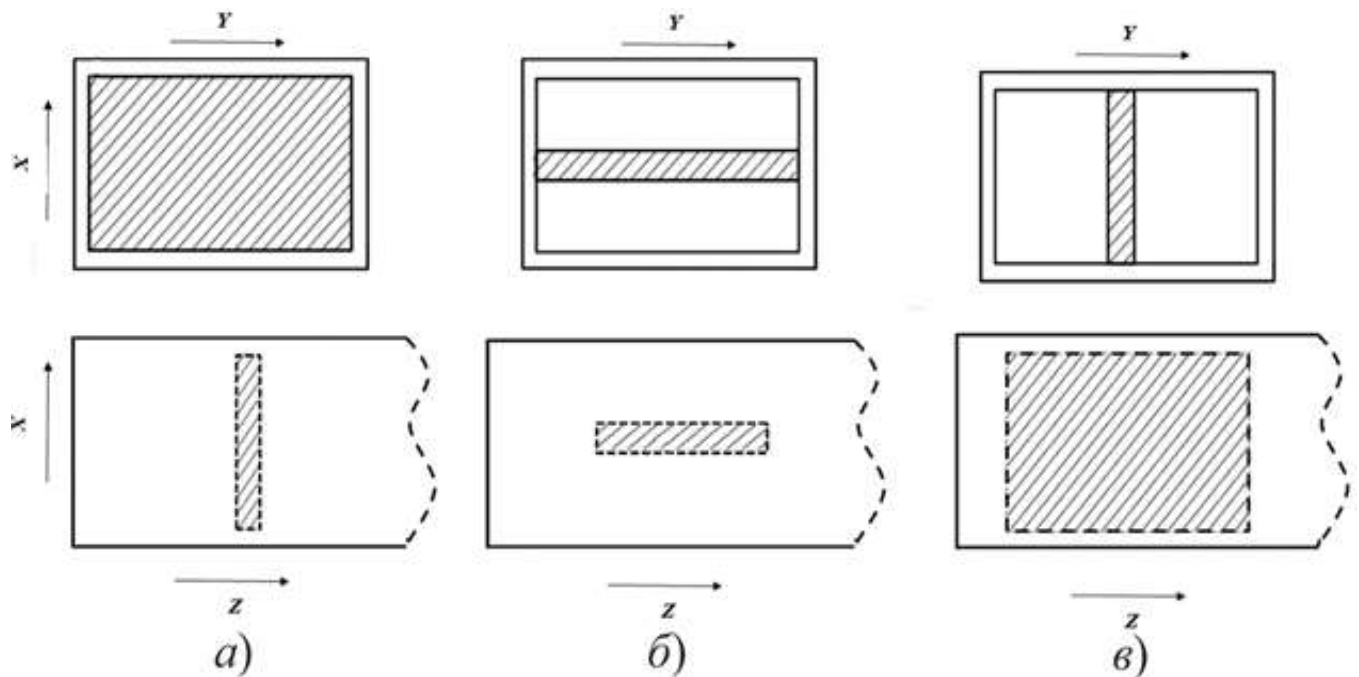


Рис. 2.9. Размещение МДС, в случае исследований с полным перекрытием волновода.

2.1.2. Особенности измерений в открытом пространстве

Моделирование процессов взаимодействия излучения с наноразмерными структурами осуществлялось по двум схемам, с углами падения электромагнитной волны 45° и 90° к плоскости образца. Для обеспечения требуемых диаграмм направленностей использовались рупорные антенны, для которых предварительно в пакете HFSS методом конечных элементов, рассчитывались диаграммы направленности, Рис. 2.10.

Как и в случае волноводных исследований, в открытом пространстве комбинировались как сборные, так и панорамные измерительные схемы. Как пример на Рис. 2.11 а приведена измерительная схема с углом падения 45° построенная на трех рупорных антеннах. При этом в качестве приемников устанавливались рупора со сторонами 8,5 на 8,5 см.

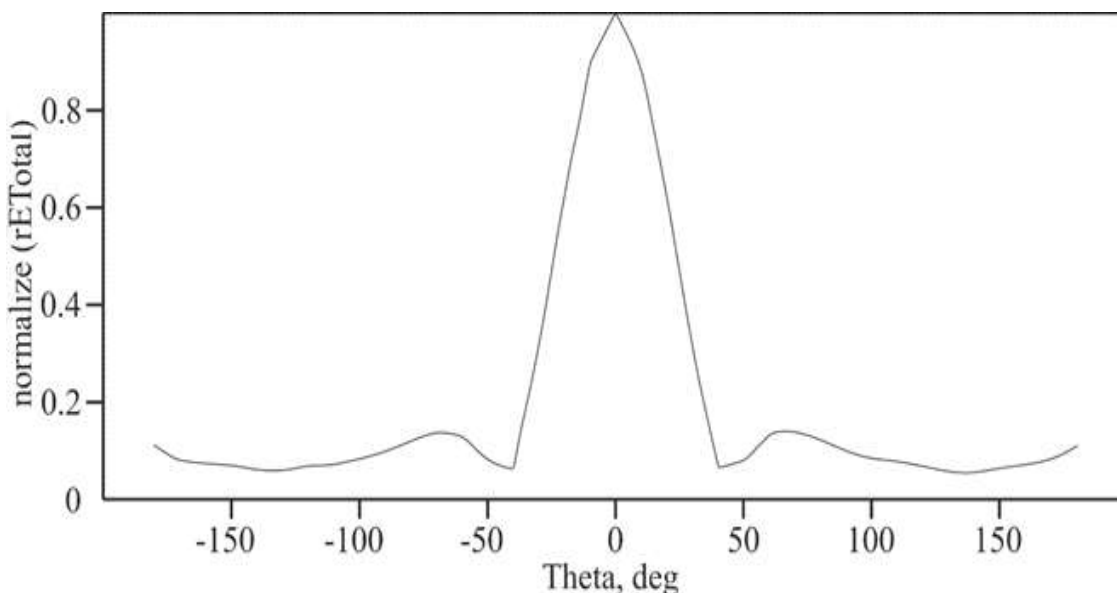
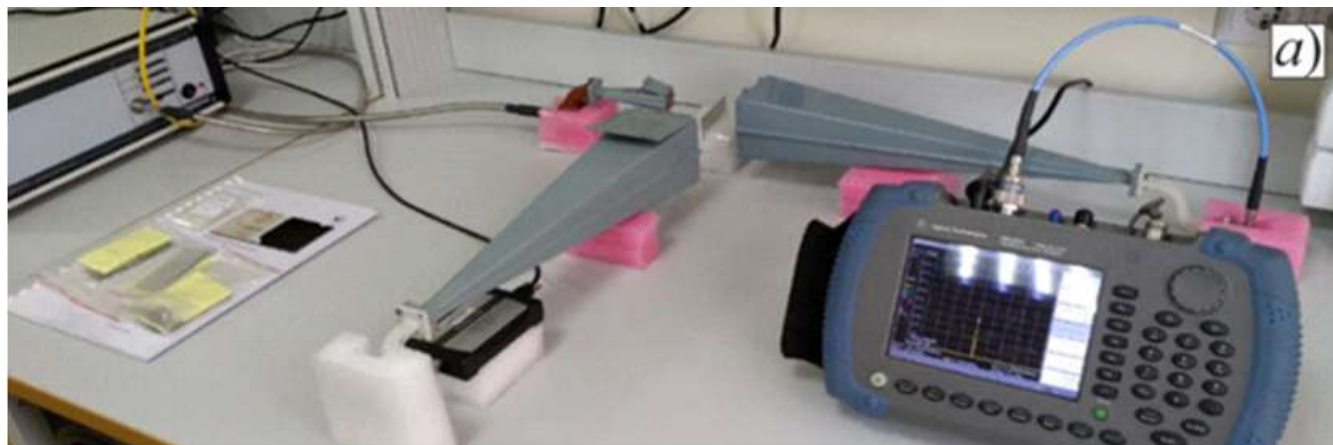


Рис. 2.10. Рассчитанная диаграмма направленности для рупорной антенны при излучении ЭМИ.

Излучающая антенна, имеющая более узкую диаграмму направленности, имела стороны $2,5 \times 2,5$ см. Сборная схема базировалась на синтезаторе частот Г7М-

40 и анализаторе спектра N9344C, просчитывалась FEM методом (Finite Element Method,) в пакете HFSS, см. цветную вставку Рис. 2.11 б.



б)

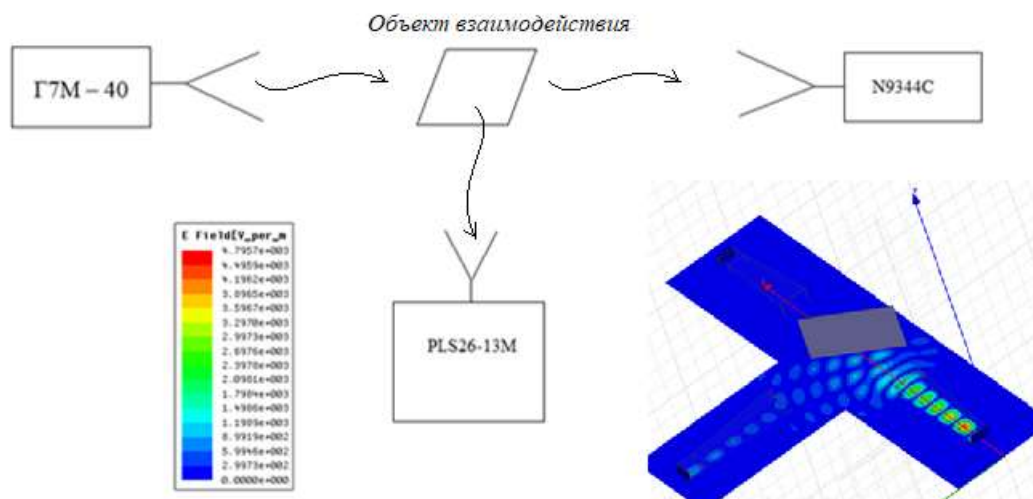


Рис. 2.11. Блок-схема сборной измерительной схемы с углом падения 45° (б) на синтезаторе частот Г7М-40 и анализаторе спектра N9344C (а).

Для схем с нормальным падением волны использовалась как трехрупорная сборка, так и двухрупорная, в которой использовался внутренний направленный ответвитель для отраженной волны, Рис. 2.12 а,б, [227].

Каждая из схем калибровалась как на свободное распространение волны, для учета внешних помех и неидеальности схемы, так и на радиозеркало,

представляющее собой пластину алюминия толщиной 100 мкм имеющую площадь эквивалентную площади образцов взаимодействия.

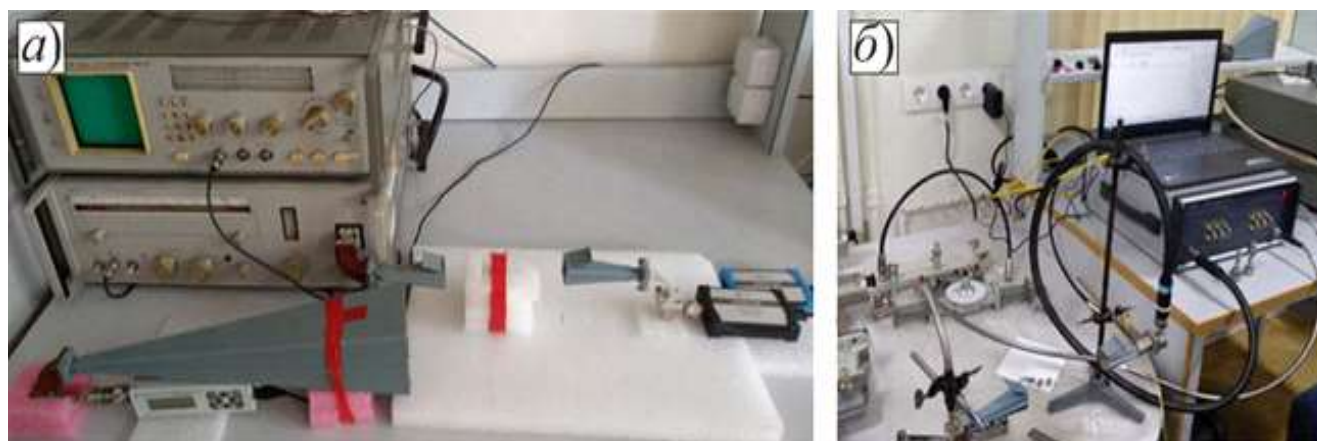


Рис. 2.12. Примеры измерительных схем с нормальным падением волны на образец в открытом пространстве.

2.1.3. Исследование предельных режимов взаимодействия ЭМИ с наноструктурными элементами

Особенности схемных решений для исследований предельных радиофизических взаимодействий, приводящих к необратимым деградационным процессам в наноструктурированных и наноразмерных структурах, обусловлены в первую очередь значительными мощностями падающего излучения [9]. Экспериментальная сложность создания и работы больших установок, обеспечивающих предельные режимы, была решена выбором импульсного режима излучения [256]. Такой подход имеет ряд преимуществ, главные из которых это возможность точного задания и подсчёт излучаемой мощности магнетрона [257], а также возможность получать большие значения мощности электромагнитных волн при малых величинах питающего напряжения, которое можно переопределить равенством с волновым сопротивлением R_w равным 377 Ом.

В силу того, что длина волны радиofизического излучения намного больше наноразмерных структур, предполагалось, что основным фактором воздействия на неё является наведённый ток j_E электрической и j_H магнитной компонент. Проводимость наноструктур σ зависела от толщины составляющих элементов d исследуемых структур. В силу слабой магнитной восприимчивости и малых размеров объектов, в соотношении, пренебрегали магнитной компонентой генерируемых токов. Поэтому ток, приводящий к деградации материалов, определяли, как:

$$\vec{j}_E = \sigma \cdot d \cdot \vec{E}_f. \quad (2.8)$$

Даже в данном упрощении наиболее сложным остается решение дифракционной задачи и необходимость учёта высших пространственных и частотных гармоник в ближней зоне взаимодействия. Однако, при импульсном воздействии, в первом приближении основной волны, значение напряженности определялось средней мощностью падающей волны P_0 , [16, 257] :

$$E_f = \frac{\sqrt{\frac{T}{t}} \cdot \sqrt{\frac{P_0}{a \cdot h}} \cdot \sqrt[4]{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}}{\sqrt[4]{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2}}, \quad (2.9)$$

где a – ширина волновода, h – его высота; T – период огибающей радиоимпульса; t – длительность радиоимпульса; λ – длина волны излучения; λ_c – критическая длина волны, определяемая волноводным трактом; ε_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные. Именно эта составляющая (2.9), падающего электромагнитного потока, генерирует ток, который воздействует на внутреннюю структуру наноразмерных элементов.

Как и в случае с маломощным излучением, в работе с предельными нагрузками уделялось внимание двум основным условиям соотношения между

длиной волны падающего излучения (λ) и линейными размерами объектов воздействия (l): резонансный – $\lambda \approx l$ и длинноволновый – $\lambda \gg l$.

В общем, в работе были задействованы схемы, в которых в качестве источников высокочастотного излучения использовались магнетронные генераторы (МГ), например, Рис. 2.13.

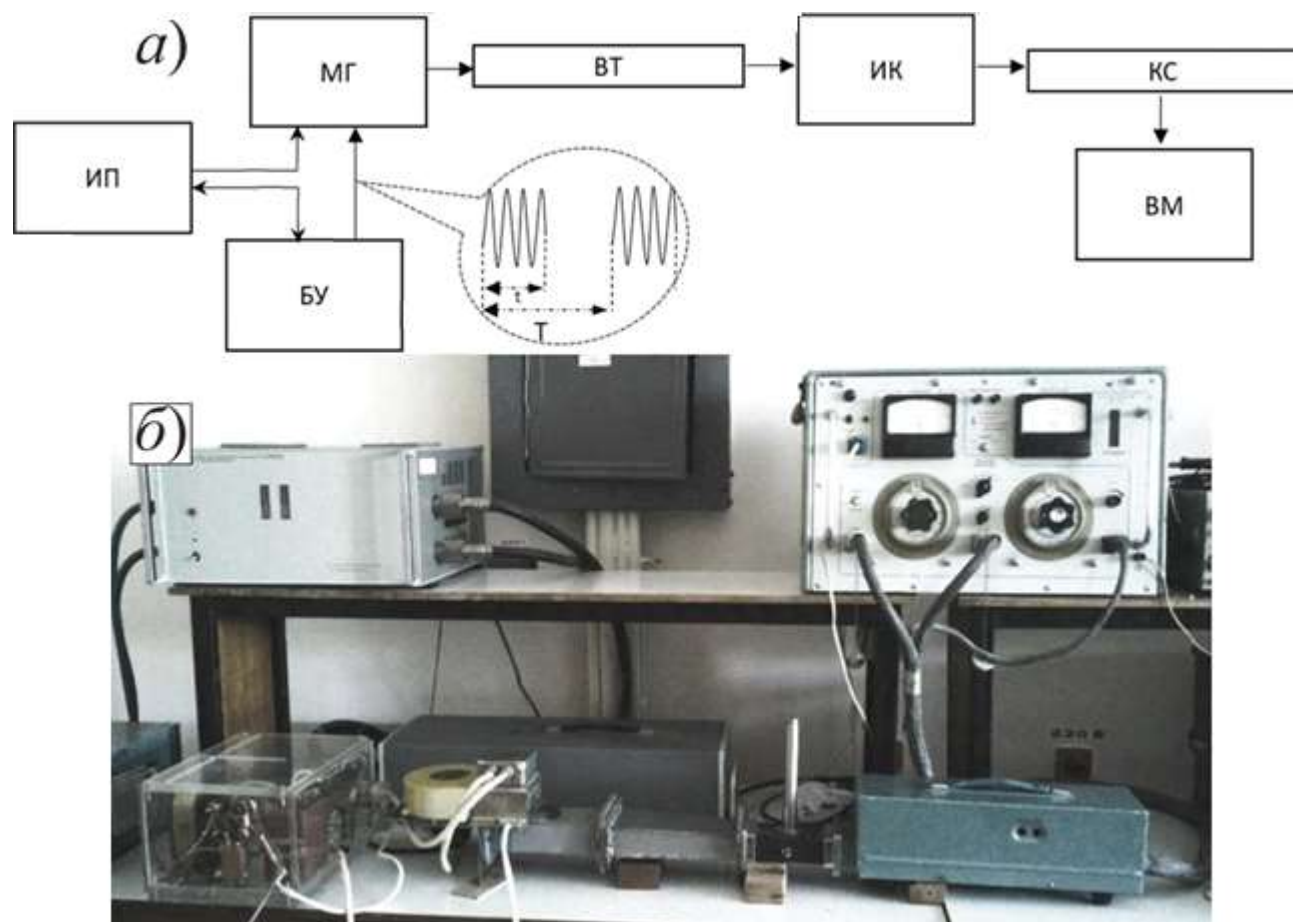


Рис. 2.13. Упрощенная блок-схема (а) и вид силовой установки для исследования предельных взаимодействий на частоте 2,45 ГГц.

При этом были задействованы магнетроны типа М105-Х с питанием (ИП) по току более 400 мА при напряжении ~ 4 кВ, обеспечивающие выходную мощность в непрерывном режиме 600 – 700 Вт на частоте 2,4 – 2,5 ГГц. Максимальную импульсную мощность удалось получить на магнетронах типа МИ-387 на частотах

от 3 ГГц до 3,7 ГГц при длительности радиоимпульса t , задаваемого блоком управления БУ, в 1 мкс, при котором выходная мощность достигала 20 кВт.

Сгенерированное излучение по волноводному тракту ВТ подавалось на образец, находящийся в измерительной камере ИК. Конечной обвязкой схемы являлась калориметрическая секция КС, выполняющая также роль согласованной нагрузки, и измеритель мощности, например, ваттметр (ВМ) типа МЗ-13, определяющий прошедшую мощность P_T , Рис. 2.13 б.

В волноводном тракте 34×72 мм на частотах 2,4 – 3,7 ГГц значения напряжённости электрической компоненты поля падающей волны (2.9) определялись как:

$$E_f = 920 \cdot \sqrt{\frac{T}{t} \cdot P_0}. \quad (2.10)$$

Воспользовавшись рассчитанными k_L из спектров волноводных измерений и учетом выходной мощности P_T , измеряемой 2.10 ваттметром, рассчитывались падающая и поглощенная мощности [225]:

$$P_0 = 10^{-0,1k_a} \cdot P_T, \quad (2.11)$$

$$P_L = \left(10^{-0,1k_a} - \frac{(k_w - 1)^2}{(k_w + 1)^2} - 1 \right) \cdot P_T. \quad (2.12)$$

А для расчёта наведенных токов (2.8) электрическая компонента волны E_f определялась как:

$$E_f = 920 \cdot \sqrt{\frac{T}{t} \cdot 10^{-0,1k_a} \cdot P_T}. \quad (2.13)$$

2.2. Оптические измерительные схемы

Специфика исследований взаимодействия электромагнитного излучения в частотном интервале видимого диапазона 330 – 740 ТГц (405 – 909 нм) с

рассматриваемыми наноразмерными полупроводниковыми и проводящими структурами заключалась в диаметрально противоположных свойствах объектов взаимодействия. Так толстые плёнки алюминия обладали зеркальным коэффициентом отражения 0.99 [225], тогда как аналогичные аморфные структуры, осаждённые из взвесей порошкового кремния [258] и углерода [226], обладали диффузионным рассеиванием порядка 0,01.

Задействованную гамму схем и приборов можно подразделить на две части, сборную [259, 260] и заводскую [227, 253]. Сборные системы строились на основе головок серийно выпускаемых монохроматоров с дополнительной обвязкой и изменяемой оптической схемой на оптических столах, дополненные полупроводниковыми лазерами и газовыми квантовыми генераторами. Заводские системы, представляли собой нормированные и фиксированные оптические схемы, позволяющие достаточно быстро и точно получать рабочие спектры в цифровом виде. Каждый из подходов обладал своими преимуществами и недостатками, которые в совокупности составляли полную спектральную картину.

В качестве источников излучения в видимом и прилегающих к нему частотных диапазонах использовались как узкополосные, так и широкополосные излучатели. Узкополосные источники использовались для нормировки экспериментальных систем в целом, а также для точечного замера отражённых и прошедших интенсивностей при высокой точности. В качестве одного из основных рабочих источников для узкополосного нормирования спектра была задействована ртутная лампа, для которой можно выделить группу пиков.

Спектр излучения атомарного водорода также был задействован с использованием специализированных ламп. В более длительных, но простых

нормировках, были задействованы неоновые лампы, обладающие относительно равномерными, но более широкими, пиками интенсивности.

Особое внимание уделялось источникам излучения, позволяющим исследовать структуры в широком диапазоне длин волн. Наиболее распространёнными и используемыми в экспериментах источниками были лампы накаливания и галогеновые излучатели. Недостатком систем накаливания является наличие дополнительных боковых гармоник, в особенности для дифракционных методов разложения спектра, который устранялся системой фильтров или с использованием светодиодных матриц с заданным участком видимого излучения.

В качестве приёмников излучения в работе использовались два основных вида приборов: вакуумные и твердотельные. Данный факт обусловлен тем, что каждая из приемных систем определяется рабочим диапазоном, а также равномерностью преобразования информационного облучения.

Как пример из множества используемых твердотельных приборов в исследованиях на Рис. 2.14 представлен фотодиод ФД-7К с максимумом 348 – 365 ТГц. Именно этот максимум, в высокочастотной области ближнего ИК с полосой 300 – 751 ТГц (400 – 1100 нм) обеспечивал переход из видимого в инфракрасные диапазоны.

В представленных выше обвязках, в различных сочетаниях, были задействованы две основные группы головок для разложения широкополосного излучения по длинам волн: призмные и дифракционные. Первый метод основан на расщеплении света призмой Литтрова и получил применение в монохроматоре ДМР-4. Благодаря конструкции, двойной монохроматор ДМР-4 используется при измерении спектральных свойств плазмы и фотолюминесценции наноразмерной керамики в ультрафиолетовом диапазоне [26]. Простейшая механическая

конструкция оптической схемы позволяла легко модернизировать и перестраивать прибор, в нашем случае на стеклянных призмах, в промежутке длин волн от 360 до 2450 нм. А ручная регулировка щели 1:9,4 позволяла задавать ширину спектра взаимодействия.

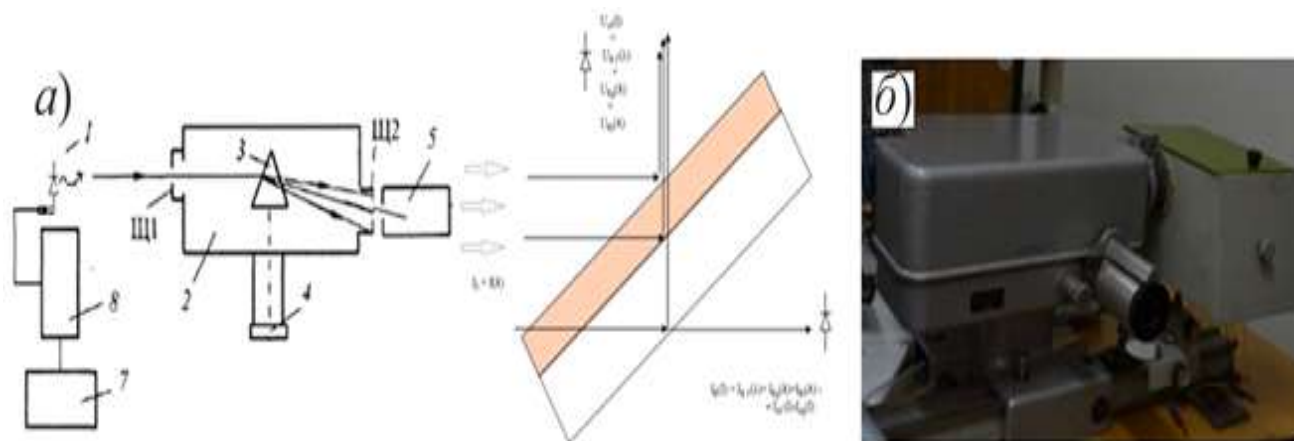


Рис. 2.14. Упрощенная схема (а) и ДМР-4 (б) в диодной обвязке.

Основной сложностью работы, с данным прибором, была перестройка и синхронизация линз под заданный диапазон. Поэтому, параллельно с ним, был задействован ИСП-51, который позволяет, благодаря водяному фильтру, отсекал низкие гармоники излучения в процессе разложения спектра, чего нельзя добиться на приборах, основанных на дифракционных системах, Рис. 1.1Рис. 2.15. Особенно важно отметить, тот факт, что данный прибор представляет собой сочетание двух простейших монохроматоров, сопряженных таким образом, что монохроматический пучок, пропущенный первым прибором, проходит через второй. Таким образом, фактически использовалась оптическая схема, при которой дисперсия и разрешающая способность всей системы равна соответственно сумме дисперсий и разрешающих способностей обоих составляющих частей прибора.

Для сопоставления и корреляции спектров со стандартизированными и сертифицированными комплексами был задействован спектрофотометр Cintra

4040, который получил широкое применение для исследования оптических спектров как тонких плёнок [226], так и жидкостей. Основанный на использовании двойного монохроматора Литтрова в конфигурации Черни-Тэрнера, Cintra 4040 позволил получить максимальную чувствительность и разрешение, а возможность изменения ширины щели, в диапазоне от 0.1 до 2.0 нм, обеспечило минимальный уровень рассеянного света, фона и дрейфа базовой линии.



Рис. 2.15. ИКС-51 в обвязке с галогеновой лампой и фотоумножителем ФЭУ-82.

Самым широкополосным автоматизированным спектрометром, задействованным в экспериментальных исследованиях, был СФ-56, который в непрерывном диапазоне сканировал образцы на частотах от 273 ТГц до 1,6 ПГц (190 – 1100 нм). Как особое преимущество, стоит отметить, наличие дейтериевой лампы, позволяющей охватить весь ближний ультрафиолетовый диапазон.

Измерения пяти плёночных образцов и нормирующей подложки в одном измерительном цикле позволили получить спектры прохождения образцов с толщинами от 1 до 10 нм; от 10 до 100 нм; от 100 нм до 1 мкм при идентичных условиях измерений. Автоматическое смещение образцов также было

задействовано при снятии спектров пропускания в различных координатах плоскости образца, что использовалось при анализе равномерности нанесения покрытий и оценки различий морфологий по площади плёнки.

Основным недостатком спектрометра СФ-56 было отсутствие возможности снятия спектров отражения и поэтому в работе были задействованы дифракционные методы на двухмерной станине. В качестве дифракционных блоков в системах с дисперсионным разложением спектра были задействованы отечественные приборы МДР-4 и МДР-41, которые, в отличие от зарубежных аналогов, позволяли без труда увеличивать мощность установок и гибко перестраивать оптические схемы на заданный диапазон. Построенные по асимметричной схеме Фасти со сферическими зеркальными объективами данные монохроматоры используются при измерении спектров люминесценции, а также при получении спектров рентгенолюминесценции и спектров поглощения оптического диапазона.

Преимущество МДР-4 – перенаправление излучения в двух взаимно перпендикулярных направлениях, которое позволяло одновременно измерять падающий и проходящий спектры, с задействованием дифракционных решёток с рабочими областями 200 – 500 нм, 400 – 1000 нм и 800 – 2000 нм с соответствующими 2400, 1200, 600 штрихами на мм, Рис. 2.16.

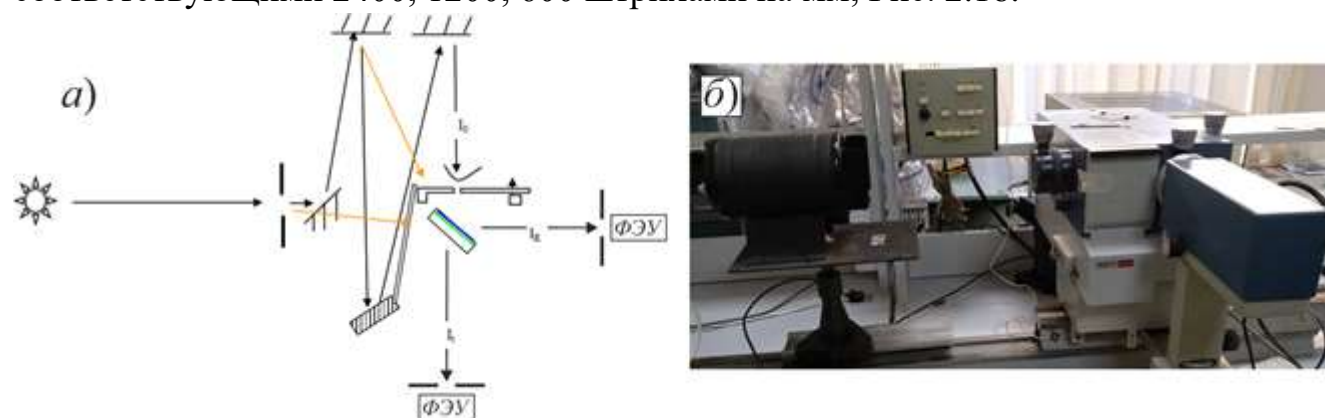


Рис. 2.16. Оптическая схема в сборе (а) и блок-схема (б) на базе МДР-4 для измерений в красном и ближнем ИК поддиапазонах.

Все, без исключения, экспериментальные схемы, как после сборки и настройки, так и перед каждым экспериментом, Рис. 2.17 б, в, проходили нормировку на открытое пространство и спектр подложек, в которой учитывались общие помехи и погрешности, вносимые подложками, Рис. 2.17 а.

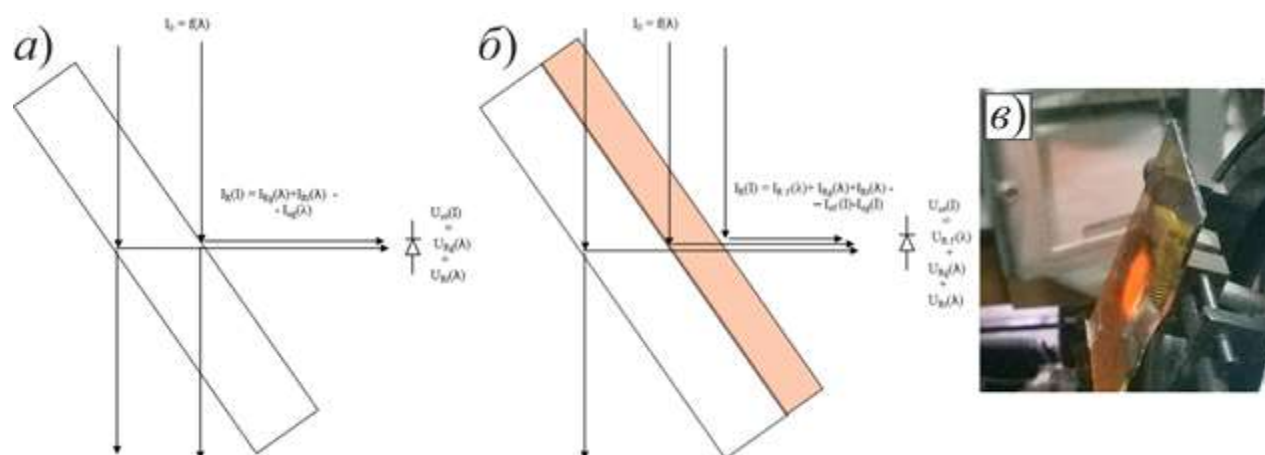


Рис. 2.17. Методика нормировки характеристик на влияние подложки.

К сожалению, в инфракрасном диапазоне не удалось реализовать столь обширное разнообразие измерительных схем, как в видимом диапазоне. В первую очередь это связано со сложностями как приобретения источников, приемников средневолнового инфракрасного излучения, так и с их надежностью. Другим влияющим фактором являлась относительно быстрая деградация элементов оптических схем самих монохроматоров.

Исследования эффектов воздействия электромагнитных волн в средневолновом инфракрасном диапазоне проводились с использованием нескольких видов спектрофотометров: ИК Фурье-спектрометр Agilent Cary 630 [217]; ИК Фурье-спектрометр ФСМ 2202 и спектрофотометр SPECORD 75IR. Как правило, исследования проводились в диапазоне пространственных частот $650 - 4000 \text{ см}^{-1}$, соответствующих прямому спектру $19.48 - 119.92 \text{ ТГц}$, с разрешением 110 ГГц (4 см^{-1}). Иногда для удобства анализа широкого спектра выделялись отдельные частотные интервалы, на которых ярко проявлялось взаимодействие

инфракрасных электромагнитных волн с полупроводниковыми материалами (кремний, углерод, органические производные) [225].

Исследования проводились на заводских приборах без существенных модернизаций оптических схем. Так, призмный спектрофотометр SPECORD 75IR с карбид-кремниевым источником обеспечивал проведение измерения в интервале частот 12 – 120 ТГц посредством оптического дифференцирования, построенного по двухлучевой схеме прибора, что позволило учесть влияние подложек. Основным недостатком данной системы была сложность настройки и нормирования.

В качестве более мобильной версии для исследований использовался ИК Фурье-спектрометр Agilent Cary 630, построенный на принципе нарушенного полного внутреннего отражения. Данный прибор обеспечивал измерение в диапазоне 20 – 120 ТГц со спектральным разрешением 0,1 ТГц [226].

Твёрдую фазу исходных углеродных и органических материалов анализировали посредством ИК Фурье-спектрометра ФСМ 2202. Построенный на интерферометре Майкельсона с самокомпенсацией, он обеспечивал рабочий диапазон 11 – 234 ТГц со спектральным разрешением 10 ГГц. Кроме того, спектрометр оснащен устройством электронного ориентирования (фиксации) системы сканирования.

2.3. Стационарная и низкочастотная проводимость и методы измерения

Непосредственная связь между спектрами отражения и прохождения с проводящими свойствами как металлических, так и полупроводниковых структур, требовала, параллельно с волновыми исследованиями, проведения измерений проводящих свойств материалов, [254, 227] и др. Так же, как и в исследованиях волнового взаимодействия, сложность оценки проводящих свойств заключалась в широком разнообразии металлических, углеродных, кремниевых и органических материалов. К тому же, проводимость является одним из ключевых параметров,

позволяющих не только определить способность материала проводить электрический ток, но и оценить механизмы проводимости, которые напрямую связаны с природой данных материалов.

2.3.1. Методы измерения проводимости

Для объективной оценки электрофизических свойств проводящих и полупроводниковых структур в экспериментах применялись различные методы и измерительные схемы, в сочетании с цифровыми и аналоговыми приборами. В качестве методов были использованы: двухзондовый планар или сэндвич, четырехзондовый планар, бесконтактный метод, при задействовании двухпроводных или четырехпроводных методик измерения по стандартным схемам и по схеме Кельвина. В качестве приборов, применялись аналоговые и цифровые измерители характеристик полупроводниковых приборов: Л2-56, TR-4805, Gamry 1000T, Keysight B1500A [217].

Такое количество подходов к измерению проводящих свойств материалов обусловлено сложностью их физической структуры. Так, если для тонких металлических плёнок вопрос омического контакта был относительно прост, то для сверхтонких плёнок алюминия и меди создание надежных контактов являлось отдельной задачей. Выбор контактной группы для измерения зависимости тока от напряжения полупроводниковых кремниевых, углеродных и органических плёнок также являлся нетривиальной задачей. Для её решения были выбраны контактные группы, состоящие из проводящего валика иnapаянного тыльного токособирающего контакта. В случае сэндвич-структуры валик прижимался к поверхности плёнки и сигнал снимался с держателя валика и токособирающего контакта, Рис. 2.18а. В случае, планарных измерений, использовались два прижимных валика, Рис. 2.18б. Обладая большей площадью, по сравнению с точечным, данная контактная группа позволяла, не разрушая плёнку, обеспечить стабильное омическое соединение [261].

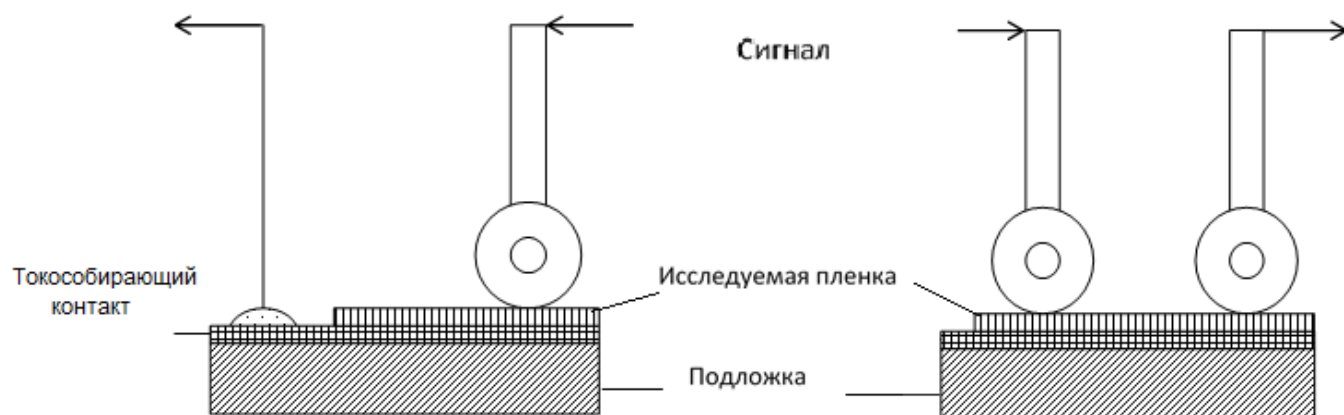


Рис. 2.18. Контактные группы «валик – токособирающий контакт» (а) и «валик – валик» (б) для измерения удельной поверхностной проводимости плёнок.

В случае многослойных структур, [242] и др., а также при отсутствии возможности осаждения плёнок на стационарные контакты, измерения осуществлялись посредством точечных зондов. Двухзондовый метод аналогичен приведенным выше методам измерения, хотя и требовал более тщательного учета площади контактов, Рис. 2.19. При этом измерения осуществлялись как с фронтальной, так и с тыльной стороны активных приборов, Рис. 2.19 б.

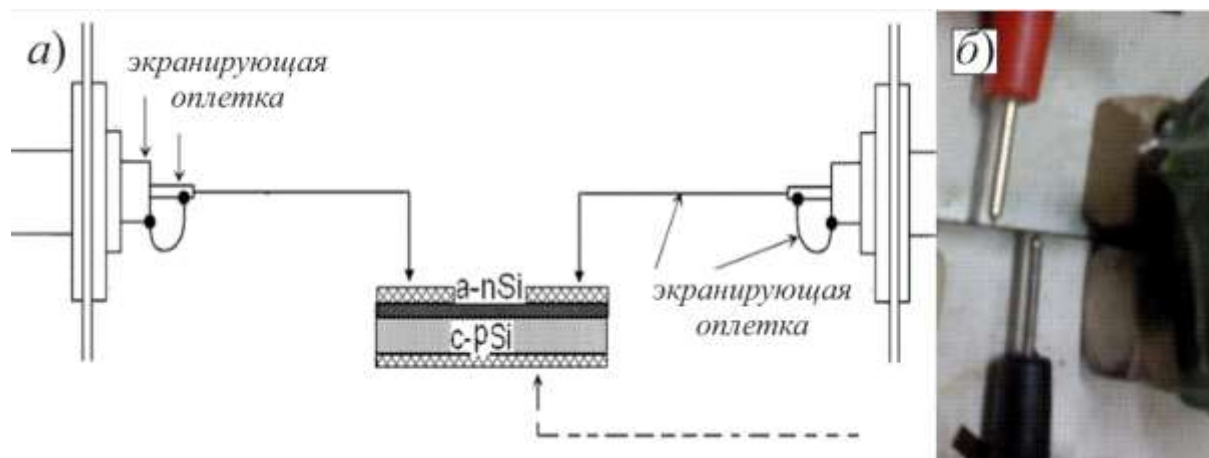


Рис. 2.19. Измерительные схемы многослойных сред, структурная схема (а) и её реализация со встречными зондами (б).

Как дублирующие и контролирующие двухзондовые точечные измерения, параллельно осуществлялись измерения на плоском фронтальном контакте,

позволяющие в случае облучения структур практически снять вопрос о токособирании генерируемых носителей заряда, Рис. 2.20 а. Также, как альтернативный метод встречных точечных зондов, измерение осуществлялось посредством зажимного двухстороннего двухконтактного способа Рис. 2.20 б.

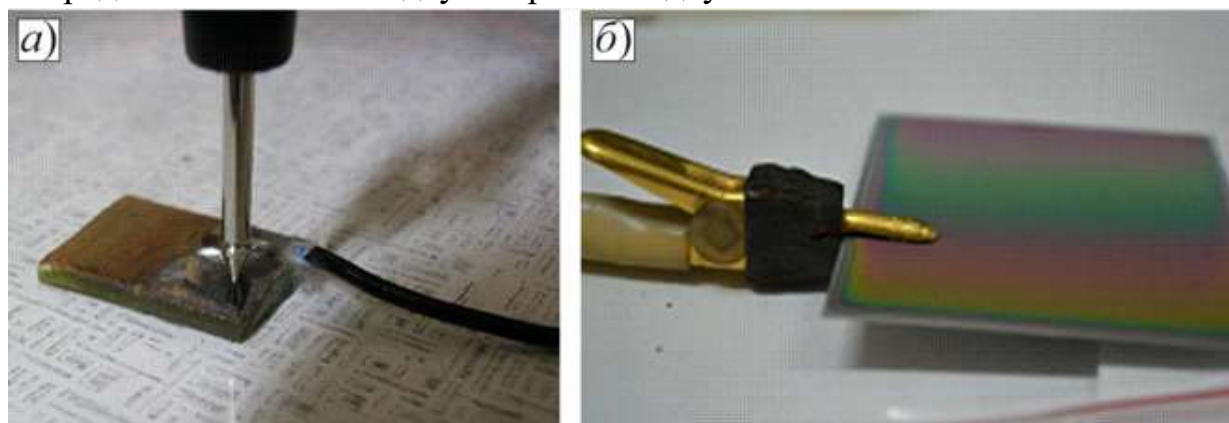


Рис. 2.20. Измерение сэндвич структур двух зондовым методом: а – зонд – токособирающая контактная площадка; б- встречные зонды.

Как пример реализованного двухзондового метода, измерение объёмной проводимости стоит выделить отдельно, так как именно проводимость объёмного материала является одним из базовых параметров, фигурирующих в справочных данных, применяемых в микро- и нанoeлектронике. Значительное влияние в систему, как положительное, так и отрицательное, вносит неидеальность, а зачастую и многокомпонентность дефектных состояний кристаллических решеток. Это приводит к возрастанию количества механизмов проводимости, улучшающих или искажающих параметры структуры. Наглядным примером неидеальной аморфной системы можно представить порошковые материалы, исследование проводящих свойств которых является неотъемлемым этапом исследования данных структур. Для получения вольтамперных характеристик и зависимостей сопротивления от температуры порошковых материалов была изготовлена установка, структурная схема которой схожа с матрицей Пуассона, Рис. 2.21. Преимуществом этой установки перед аналогом является возможность исследования воздействия излучения оптического диапазона с исследуемыми

порошковыми кремниевыми, углеродными и органическими материалами в твердой фазе [262].

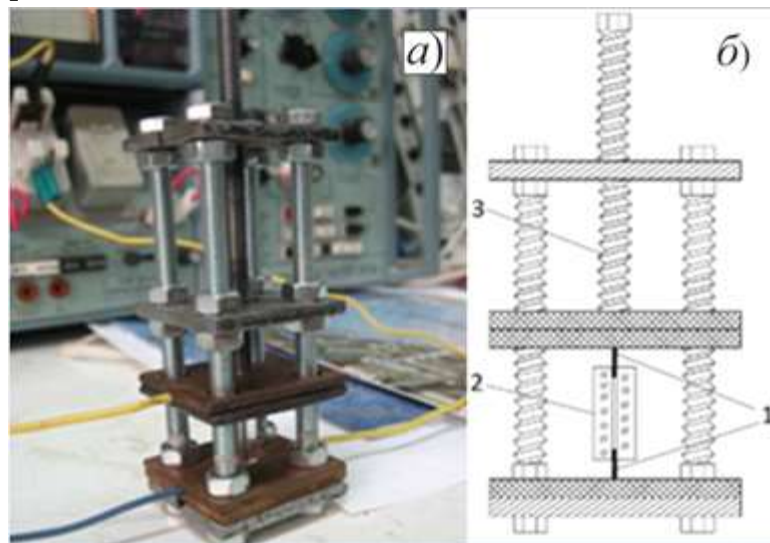


Рис. 2.21. Установка для исследования характеристик проводимости порошковых материалов, внешний вид сбоку (а) и схематическое обозначение (б).

При этом, установка планировалась таким образом, чтобы можно было исследовать проводящие свойства в зависимости от внешних воздействий. Важным параметром для порошкового состояния материала являлись зависимости тока от прикладываемого напряжения при различных давлениях. При этом, давление регулировалось либо по углу вращающего винта, либо массой, прикладываемой к фазовому электроду фиксированного веса, с точностью до 0,1 г.

Кварцевые и стеклянные контейнеры позволяли исследовать резистивные свойства в зависимости от частотного диапазона облучения образцов. Материалы, комплектующие измерительную и токоведущую части, выдерживали температуру до 200 °С, что позволяло измерять температурные зависимости совместно с облучением образца при различных давлениях, прикладываемых к материалу [262].

Основными составляющими представленной установки являются: стеклянный (кварцевый) контейнер с полостью цилиндрической формы, в которую загружается исследуемый порошковый материал в жесткий каркас, с возможностью регулировки прижимного контакта, а также медная контактная

группа. Проводя предварительное взвешивание пустого стеклянного контейнера, в него загружалась фиксированная масса порошкового материала, формируя равномерный слой цилиндрической формы. Предварительная деформация образца не допускалась. После помещения заготовки между контактами, производилось фиксированное прессование за счет расположения на верхней площадке грузов известной массы, создавая ту или иную степень давления на образец. После приведения системы в равновесие, установка подключалась к измерительной схеме. Конструкция установки предполагала изменение контактной группы, что дало возможность исследования вольтамперных характеристик с применением алюминиевых, серебряных контактов и их комбинации. Диаметр поперечного сечения наконечников проводников повторял форму внутренней полости стеклянного контейнера, обеспечивая таким образом плотное прилегание и фиксацию исследуемых порошковых структур.

Для определения и последующего расчёта удельного сопротивления, учитывая возможность влияния емкостных составляющих, производилось изменение количества вещества, задавая тем самым расстояние между контактной группой, [262]. Подгонка металлических контактов осуществлялась с применением абразивного материала до достижения необходимого диаметра, Рис. 2.22.



Рис. 2.22. Стеклянный контейнер с асимметричной контактной группой.

Исследование проводящих свойств частотных зависимостей проводимости и вольтамперных характеристик осуществлялось при помощи цифрового анализатора полупроводниковых приборов Keysight B1500A и аналогового характериографа Л2-56.

В свою очередь, нанометровые структуры имеют свои особенности измерения проводящих характеристик. Исследуемые материалы, толщины нанесённого вещества которых обычно имеют нанометровые размеры, могут существенно отличаться по свойствам от массивных, объёмных образцов, исследованных в порошковом виде. Развитие современной микро- и нанорadioэлектроники напрямую связано с толщиной активного слоя полупроводниковой структуры. Корректная оценка и правильный подход в исследованиях электрофизических параметров играют важную роль в поиске и реализации новых типов активных элементов.

Одним из наиболее точных методов измерений является четырехзондовый метод, позволяющий определить, как удельную (σ), так и поверхностную проводимости (σ_n). Контакты располагались на одной линии на равных промежутках Δ на поверхности плёнки, Рис. 2.23. На внешние электроды (1-4) подавался стабилизированный ток, на внутренних электродах (2-3) измерялось напряжение. В этом случае:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi\Delta} \cdot \frac{I}{U}.$$

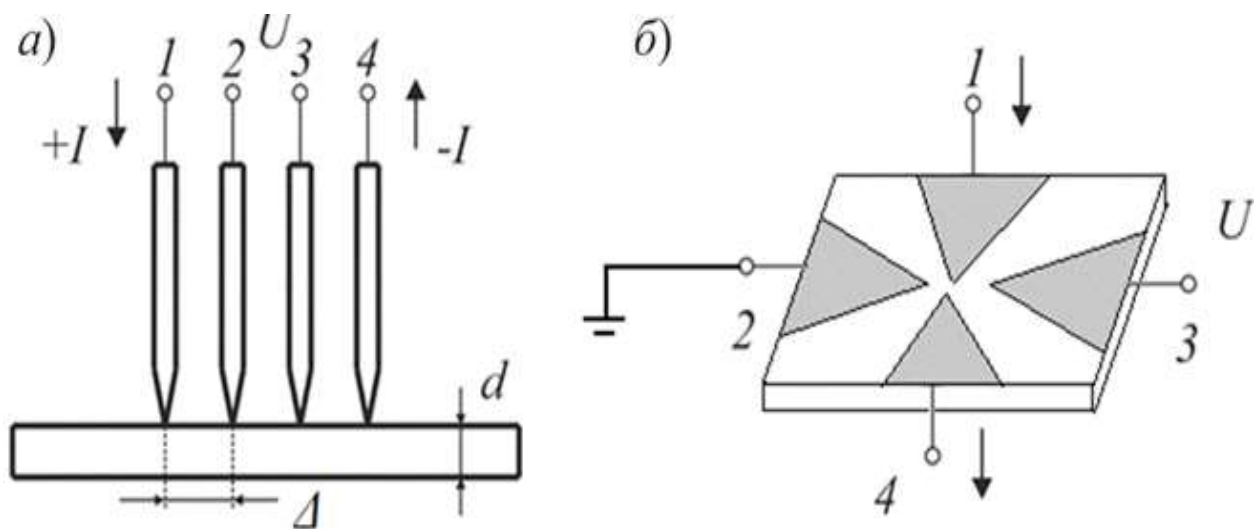


Рис. 2.23. Расположение зондов при измерении удельной проводимости четырехзондовым методом.

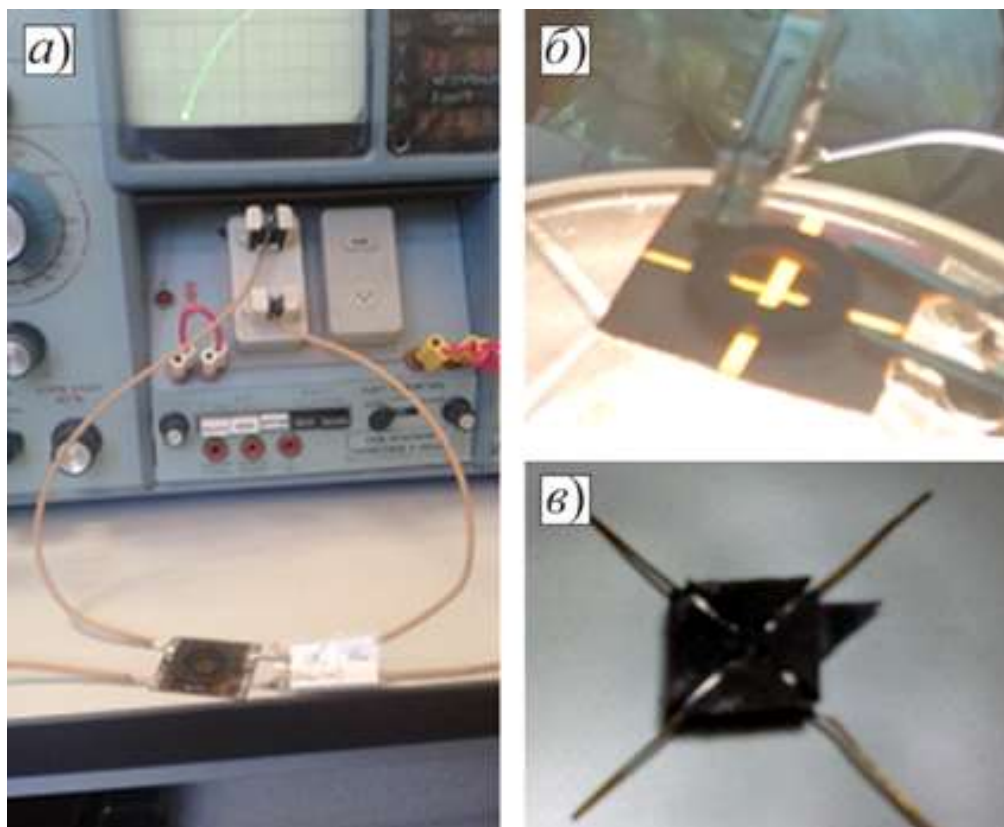


Рис. 2.24. Включение в измерительный комплекс (а) четырёхконтактной площадки (в) и измерение с дополнительным воздействием оптического излучения (б).

Также данный метод был реализован на специализированной контактной площадке со встречными контактами, расположенными друг напротив друга, Рис. 2.24 в. Паянные подводящие линии Рис. 2.24 в, позволяли избежать контактных шумов в процессе проведения эксперимента Рис. 2.24 а, б. К тому же, именно в этом исполнении четырёхконтактная система была задействована в измерениях холловской подвижности.

Для повышения точности при проведении измерений, как на малых, так и на больших токах, осуществлялось подключение четырёхпроводной линии по схеме Кельвина. Протекание тока большой величины через исследуемый образец приводит к увеличению погрешности измерения, вызванному остаточным

сопротивлением проводников. В случае малых токов значительную погрешность вносят наведенные токи. С целью компенсации влияния контактных групп и наведенных кабельных помех в собранной четырехпроводной схеме подключения силовая и измерительная линии параллельно подводились к контактной площадке, или непосредственно к зонду, в случае точечных измерений. Защита сигнала от помех осуществлялась за счет использования коаксиальных линий связи, Рис. 2.25.

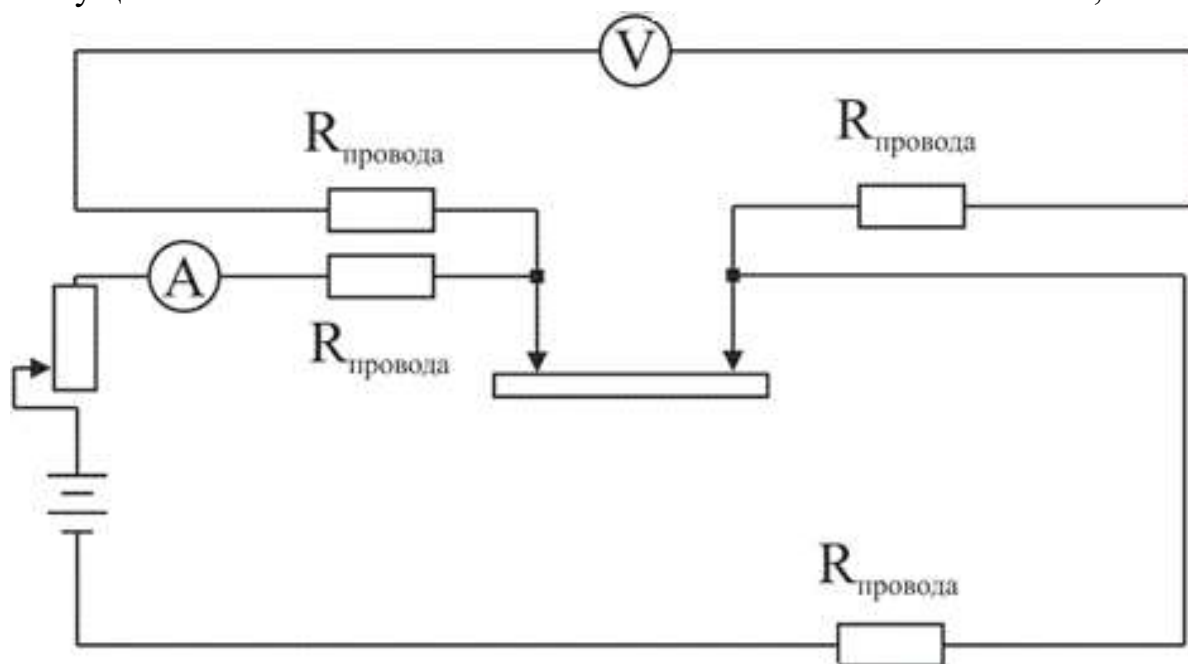


Рис. 2.25. Упрощённая схема подключения по методу Кельвина.

Для данного соединения, мультиметр Щ-42 в режиме вольтметра измерял только падение напряжения на исследуемой структуре. Импеданс вольтметра имел высокое значение, в связи с этим, падением напряжения на сопротивлении проводов пренебрегали в силу малых протекающих токов.

2.3.2. Температурные исследования.

В температурных исследованиях, [263] и др., были задействованы три типа камер. Высокотемпературные – использовались в диапазоне 0 – 150 °С, Рис. 2.26 а,

на базе резистивного нагрева. Низкотемпературные – от $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$, Рис. 2.26 б, на основе жидкого азота. Особенности данных камер заключались в передаче тепловой энергии по воздуху, что обеспечивало равномерный нагрев (охлаждение) образцов и измерительной оснастки в целом. При этом, температурный градиент подбирался в зависимости от требуемой точности и составлял $0,5 - 2$ град/мин.

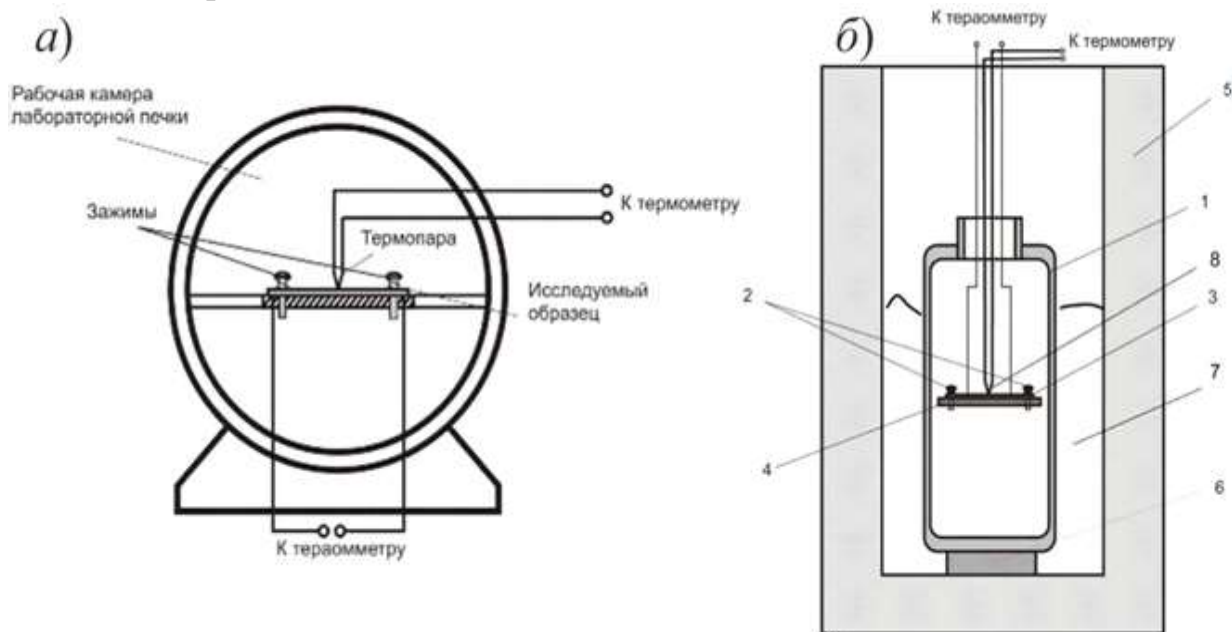


Рис. 2.26. Высокотемпературная (а) и низкотемпературная (б) камеры для исследования проводящих свойств. Установка для низкотемпературных измерений: 1-кварцевый стакан; 2-зажимы; 3-образец; 4-подложкодержатель; 5-термоизоляционный сосуд; 6-подставка; 7-жидкий азот; 8-термопара.

Среднетемпературный диапазон, от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, был реализован в третьем виде камер на последовательной сборке элементов Пельтье. Для расширения диапазона температур внешняя сторона оснащалась многорёберным радиатором с управляемым вентилятором. Камера, в данном исполнении, имела минимальный объём, что значительно снижало инертность температурных измерений. К тому же, она легко размещалась во внешней экранированной камере, снижающей до минимума внешние помехи. Дополнительно сама термокамера

экранировалась двойным алюминиевым экраном с отдельным заземлением. Температурный режим задавался стабилизированным источником питания с подачей постоянного тока $\sim 4\%$ с регулированием мощности ШИМ модуляцией блока управления с термопарой в цепи обратной связи. Небольшие объёмы материала и высокая энергетическая эффективность нагрева/охлаждения исследуемых элементов позволяли быстро и без дополнительных температурных помех измерять проводящие свойства материалов, Рис. 2.27.

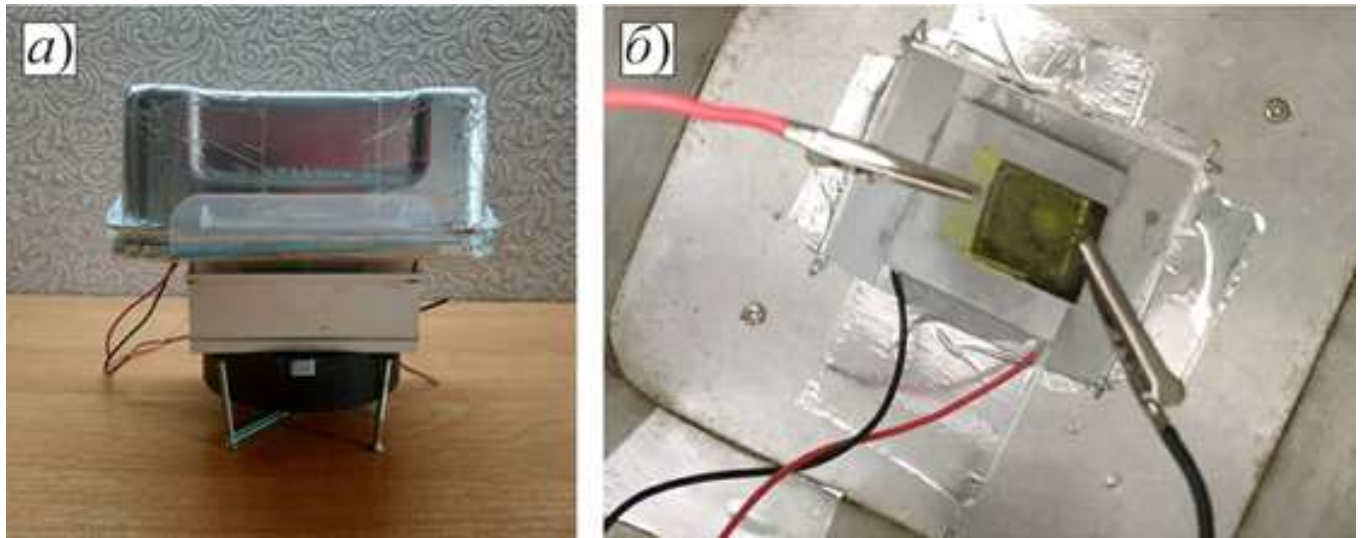


Рис. 2.27. Экранированная температурная камера на элементах Пельтье с радиатором и вентилятором (а). Непосредственный монтаж температурной камеры во внешнюю экранирующую камеру и размещение образца в ней (б).

2.3.3. Аналоговые и цифровые приборы измерения стационарной и низкочастотной проводимости.

Аппаратная измерительная часть была задействована с применением аналоговых и цифровых приборов, используемых для измерения проводящих параметров исследуемых материалов и систем, которые отличаются друг от друга точностью, пределами измерения, временем и методом измерения, а также методом оцифровки результатов. К тому же, в различных схемных исполнениях были

задействованы как сборные схемы, на основе отдельных приборов и коммутирующих плат, так и промышленные измерительные комплексы, выпускаемые серийно. Сборные схемы строились на основе источников питания типа ТЭС-9, Б5-46, ... и измерительных мультиметров типа В7-40, Щ4313, В качестве коммутационных плат, объединяющих измерительную часть с персональным компьютером использовались многофункциональные адаптеры типа DAQ-2204/2205/2206 на базе многоканальных АЦП с 8, 16 и 32 битными шинами.

К простейшим, из задействованных измерительных комплексов, стоит отнести тераомметры типа Е6-13А, позволяющие с точностью до 10^{-14} См измерять температурные зависимости проводимостей. В качестве многофункциональных аналоговых приборов были использованы измеритель параметров полупроводниковых приборов Л2-56, характериографы TR-4805 и TP-4718 [262]. Данные приборы использовались для измерения и визуального наблюдения статических вольтамперных характеристик проводящих и полупроводниковых структур на малой и большой мощности. Предел измерения тока в цепи коллектора полупроводникового прибора Л2-56 составлял от 1 мкА до 16 А. Предел измерения начального и обратного тока – от 2 нА до 16 мА. Погрешность измерений данного класса приборов составляла от 3% до 5%. В зависимости от функционального назначения исследуемых материалов измеряемые структуры подключались к аналоговым приборам планарным или сэндвич методами для определения проводящих свойств, Рис. 2.28.

Для взаимосвязи низкочастотных проводящих свойств органических и углеродных материалов с их исходными взвесями, а также для расчёта дисперсионного энергетического спектра HOMO и LUMO, в работе был задействован потенциостат Gamry 1000T [217].

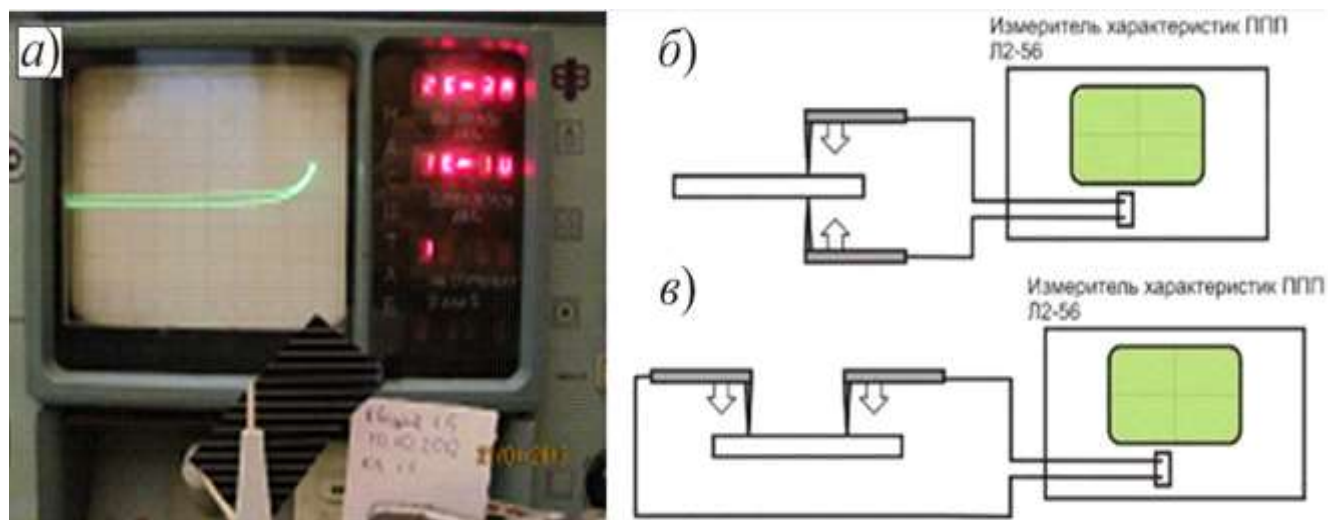


Рис. 2.28. Подключение к Л2-56 (а) сэндвич (б) или планарным (в) включениями исследуемых структур.

Из максимального частотного диапазона до 15 МГц измерения производились на частотах не более 5 МГц, в пределах рабочих напряжений не более ± 5 В из ± 12 В возможных. При этом, удалось достичь максимальной чувствительности, 0,1 пА, при измерениях в диапазоне до 10 пА. Ошибка измерений по напряжению рассчитывалась как:

$$Error = Zero\ Offset\ Error + Gain\ Error \times Voltage,$$

и в случае разности потенциала 1В в среднем составляла порядок 0,5 мВ.

Особенность физического состояния органических образцов не позволяла, на стадии исследований, использовать паянные контактные группы, а задействованные соединения типа крокодил значительно увеличивали уровень шумов. Так, на среднестатистическом уровне измерений по напряжению 1 мВ, помехи составляли 0,6-0,8 В. Разработка и дооснащение измерительного комплекса экранирующими камерами, Рис. 2.29 а, позволили уменьшить уровень шума до 1 нА. При этом была осуществлена внутренняя и внешняя экранировки, а также минимизация рабочего объёма камеры под конкретные экспериментальные образцы.

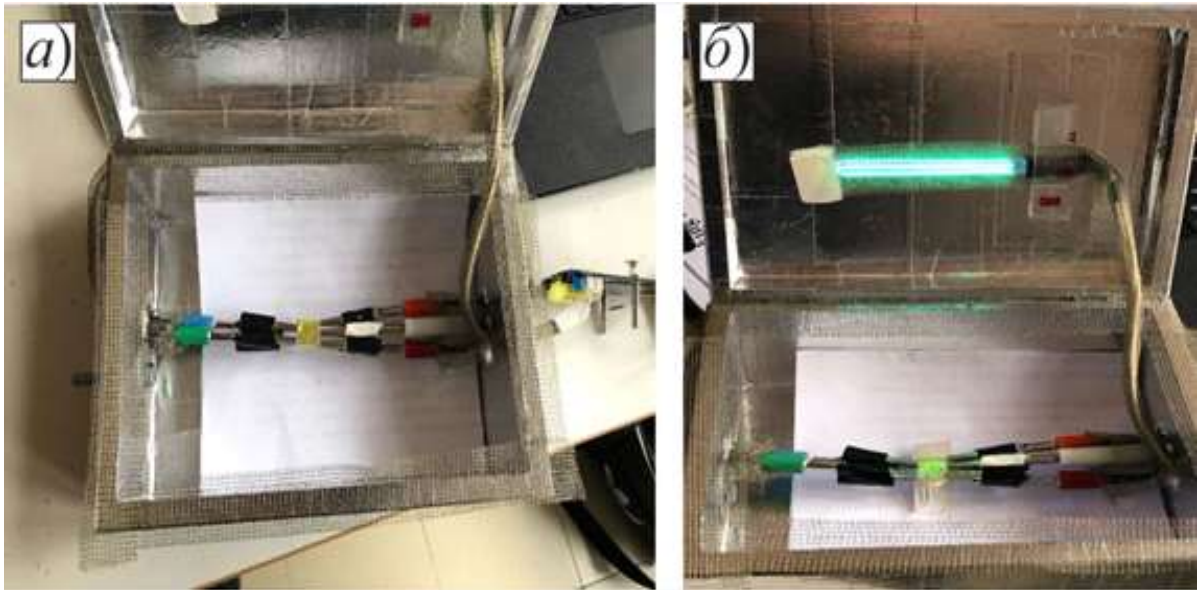


Рис. 2.29. Двойная экранирующая камера с минимизацией объема для измерения проводящих свойств твердотельных образцов на Gamry 1000 (а) и параллельная камера со сменными источниками излучения (б).

Исследования воздействий электромагнитного излучения в оптическом диапазоне на органические структуры осуществлялись в параллельной камере со сменными источниками излучения. При этом были задействованы люминесцентные лампы, позволяющие равномерно облучать весь образец, и диодные сборки, которые обеспечивали направленное высокоинтенсивное излучение. В качестве газоразрядных источников использовались ртутные и натриевые излучатели, Рис. 2.29 б. Ультрафиолетовые светодиоды и полупроводниковые излучатели видимого и ближнего инфракрасного диапазонов использовались как в матричном, так и в однокристалльном исполнении. При этом, предпочтение отдавалось более узкополосным источникам.

Тестовые установочные параметры по напряжению определялись: начальным напряжением $V_i = 0$, первой вершиной $V_{sl1} = -0.7$ В, второй вершиной $V_{sl2} = 0.7$ В, конечным значением напряжения $V_f = 0$ В. При этом, сканирующих проходов было

>10, при шаге напряжения 2 мВ и скорости съема одного значения по току 499,999 мВ/с, ограничение которого задавалось автоматически, Рис. 2.30.

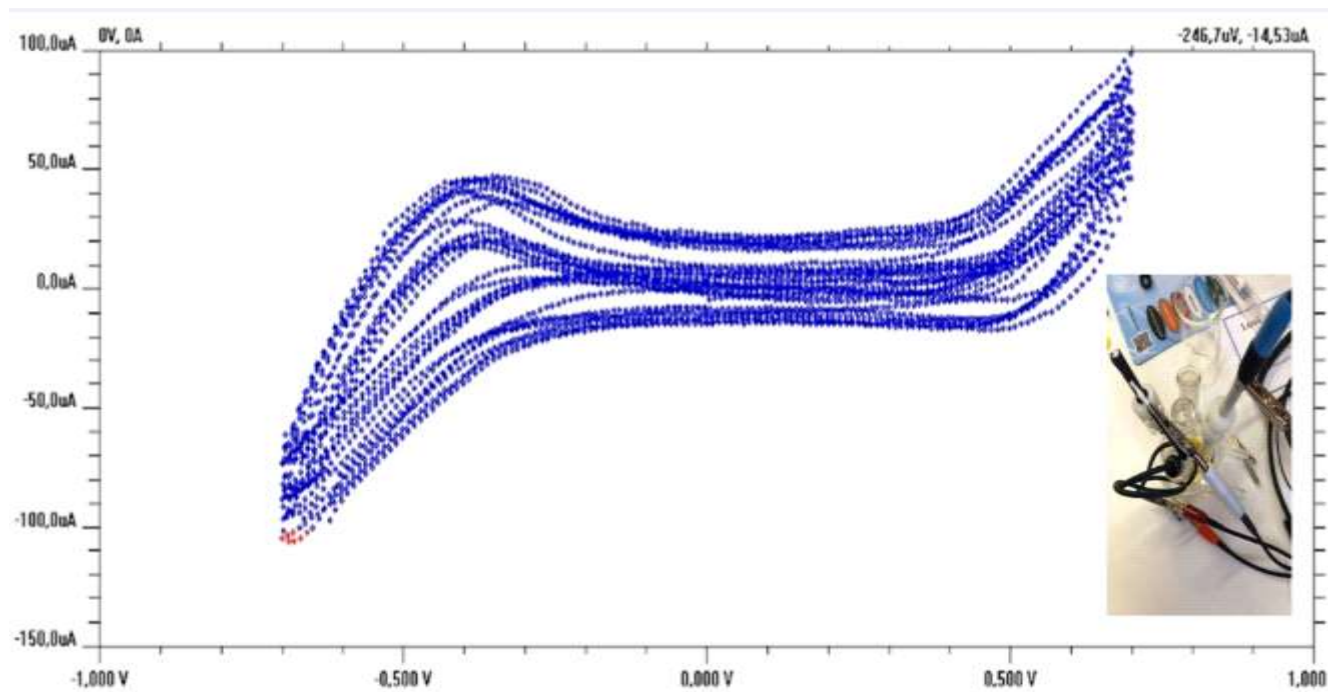


Рис. 2.30 Включение электрохимической ячейки доктора Боба с углеродным, платиновым и хлорид-серебряным электродами и циклические ВАХ.

Наибольшая точность измерения при большей разрешающей способности достигалась при помощи анализатора полупроводниковых приборов Keysight (Agilent) B1500A, [217]. При этом измерения строились на блоках B1520A, B1517A и B1510A. В качестве приёмного модуля использовался B1500-66605. На малых токах, модуль с высоким разрешением B1517A, включался по схеме Кельвина Рис. 2.31.

Для стабилизации переходных процессов при измерении проводимости тонких плёнок, при дискретизации измерения более 100 мкс, стабильность характеристик подбиралась увеличением свипирования. Временная дискретизация измерений составляла 100 мкс. На частотах от 1 кГц до 5 МГц, дополнительно к анализатору характеристик B1500 с блоком B1520A, был задействован импеданс

анализатор HP 4192A [264]. Измерение ёмкостных и проводящих зависимостей от частоты обеспечивалась блоком В1520А по стандартной схеме.

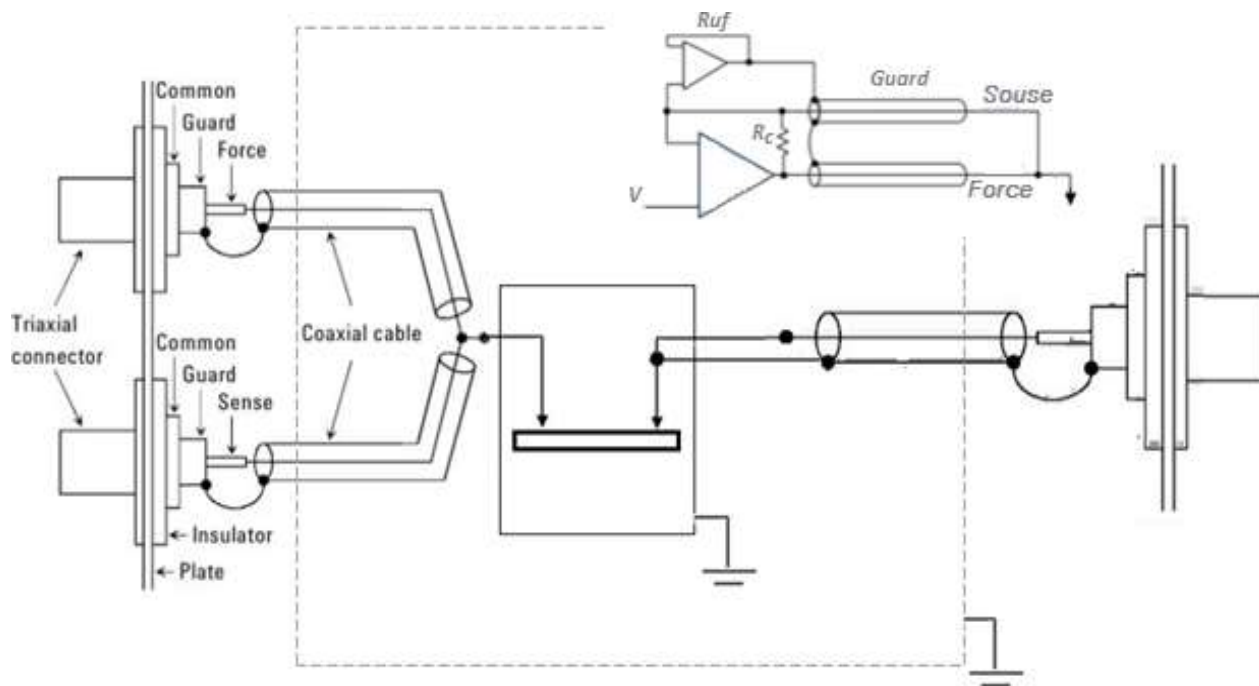


Рис. 2.31. Схема Кельвина с двойным экранированием: упрощённая схема снятия сигнала.

2.4. Заключение второй главы

В заключении методического подраздела диссертационной работы стоит отметить, что столь разнообразный набор измерительных схем обусловлен в первую очередь достаточно большим спектральным диапазоном электромагнитных волн, который начинается от единиц гигагерц и заканчивается сотнями терагерц. Также, своеобразную специфику в набор радиофизических экспериментальных подходов, вносит непосредственная структура тонких (сверхтонких) проводящих и полупроводниковых плёнок, взаимодействующих с энергией, длина волны которой в отдельных случаях превосходит их толщину на несколько порядков.

Глава 3. Экспериментальные результаты воздействие сверхвысокочастотных волн на наноразмерные и наноструктурированные среды

Особенности частотного диапазона и специфика взаимодействия ЭМП с наноструктурированными материалами потребовали привлечения практически всех доступных радиофизических методов проведения экспериментальных исследований и анализа полученных данных [228, 225]. На основании проблематик, описанных в первой главе, и наличия методик проведения экспериментальных исследований, описанных во второй главе, данный раздел работы представляет зависимости и характеристики, полученные в результате проведения исследований взаимодействия электромагнитного излучения с тонкими и сверхтонкими проводящими, полупроводниковыми и диэлектрическими плёнками.

Радиофизические закономерности, определяемые дифракционными свойствами электромагнитного излучения при взаимодействии с различными проводящими и полупроводниковыми средами, рассматривались в зависимости от совокупности факторов. Основные из них определялись типом подложки и способом получения функциональных слоёв, атомным составом материала и толщиной нанесённого слоя [225, 255].

3.1. Аномальное поглощение энергии СВЧ волн в наноразмерных проводящих средах

Большой интерес вызывают полученные данные для $k_L = P_L/P_0(\nu)$, когда поглощенная мощность достигала 25% падающей мощности и это при площади образцов составляющей всего 10% от площади поперечного сечения волновода. Некоторый рост значения k_L с частотой объясняется увеличением электрических размеров МДС. Измерения, характеризующие отраженную и прошедшую волну в сравнении с падающей, были проведены для образцов, установленных в волноводе в ориентации **a** Рис. 2.9. При этом для панорамных измерителей сохранялось масштабное соответствие для отношения размеров МДС и поперечного сечения волновода - $S_{Обр}/S_{Волн} = Const \leq 0,1$. На Рис. 3.1 приведены зависимости k_w и k_a в диапазоне измерений P2-56.

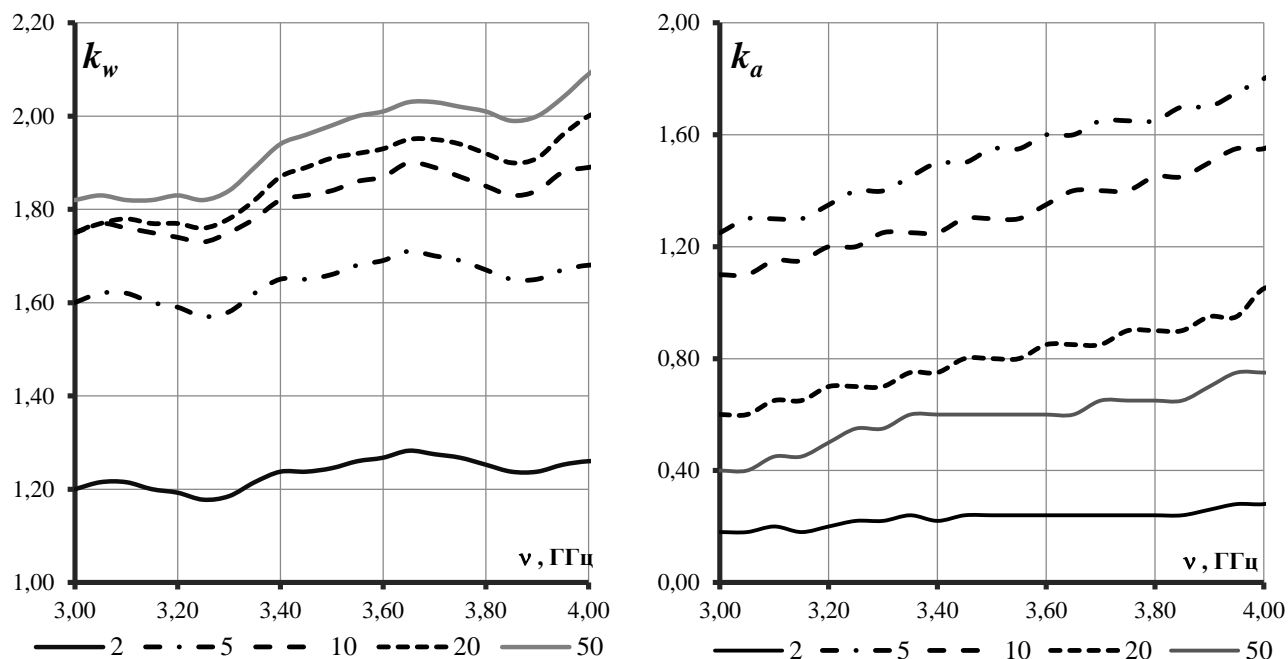


Рис. 3.1. Зависимости $k_w = k_w(\nu)$ и $k_a = k_a(\nu)$ для различных толщин напыления от 2 нм до 50 нм.

На Рис. 3.2 приведены пересчитанные зависимости $k_R = P_R/P_0(\nu)$ и $k_T = P_T/P_0(\nu)$.

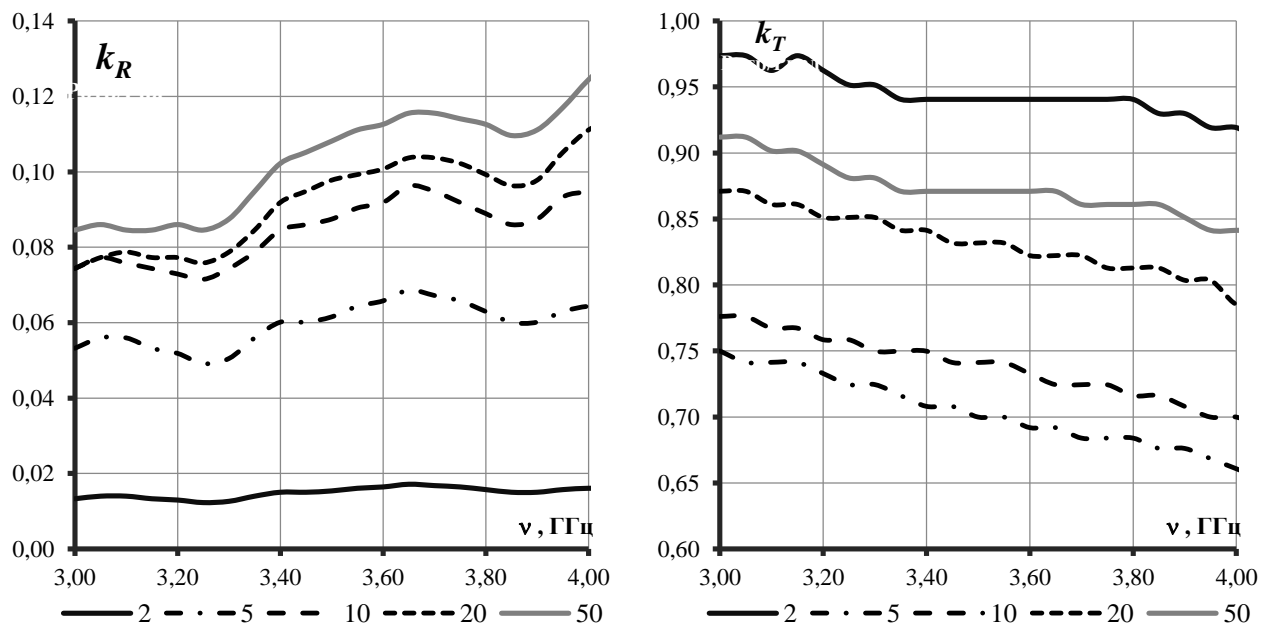


Рис. 3.2. Зависимости $k_R = k_R(\nu)$ и $k_T = k_T(\nu)$ для различных толщин напыления от 2 нм до 50 нм.

В диапазоне частот панорамных измерителей возрастание значений k_w , k_a по мере увеличения частоты обусловлено увеличением электрических размеров МДС в волноводе по мере приближения к высокочастотной границе панорамного измерителя. Измерив k_R и k_T с учетом баланса мощностей определяем $k_L = P_L/P_0(\nu)$,
Рис. 3.3.

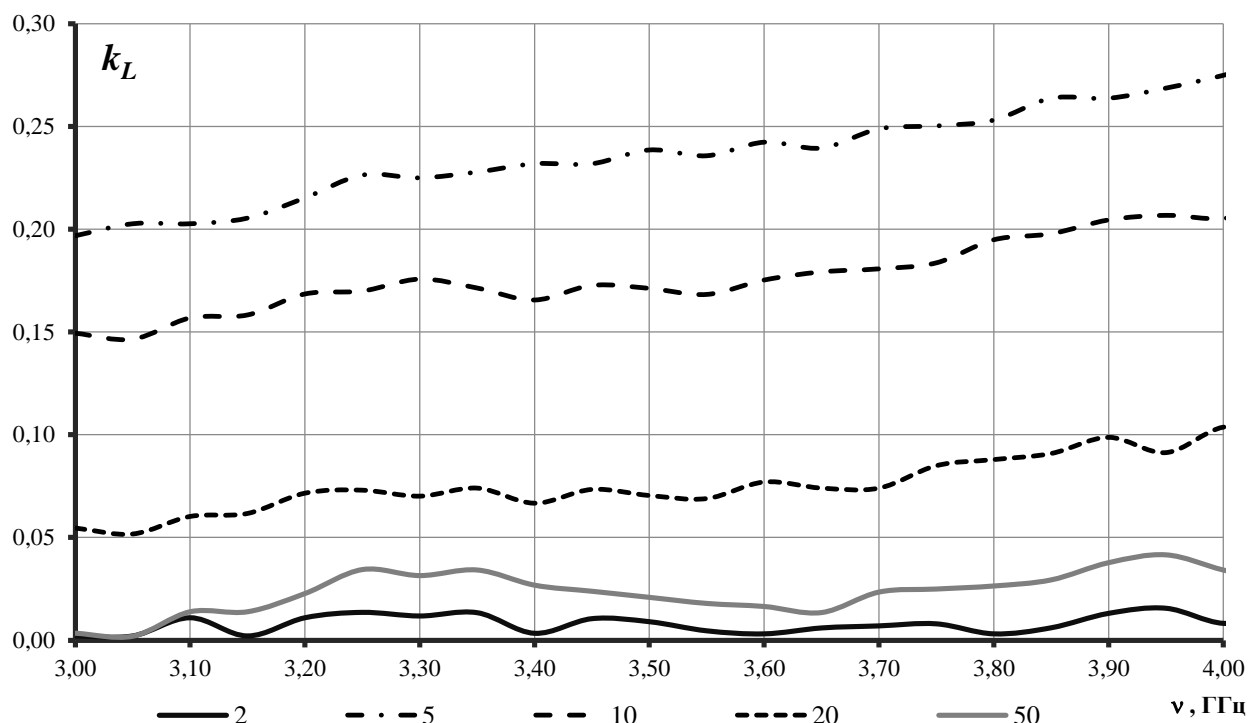


Рис. 3.3. Зависимости $k_L = k_L(\nu)$ для различных толщин напыления от 2 нм до 50 нм.

Как следует из Рис. 3.3 пленка толщиной 5 нм поглощает порядка 20% мощности падающей волны и это при отношении $S_{\text{обр}}/S_{\text{волн}} \leq 0,1$. Для исследования влияния ориентации МДС в волноводном тракте были проведены исследования k_w и ослабления в ориентациях **б** и **в** Рис. 2.9, которые показали, что дифракционные характеристики в ориентациях **а** и **в** практически равнозначны.

В ориентации **с** показания панорамного измерителя Р2-56 практически такие же, как без МДС в волноводе. В этой ориентации волна H_{10} проходит за неоднородность без изменений, т.е. падающая волна “не видит” МДС. Поэтому все исследования по воздействию электромагнитных полей проводились в ориентации **а**.

Аналогичные тенденции получены для измерений в свободном пространстве. Для возможности уменьшения размеров МДС измерения были проведены в диапазоне частот 17,2 – 24 ГГц. Зависимость оптических коэффициентов от частоты для наноразмерных алюминиевых плёнок приведены на Рис. 3.4.

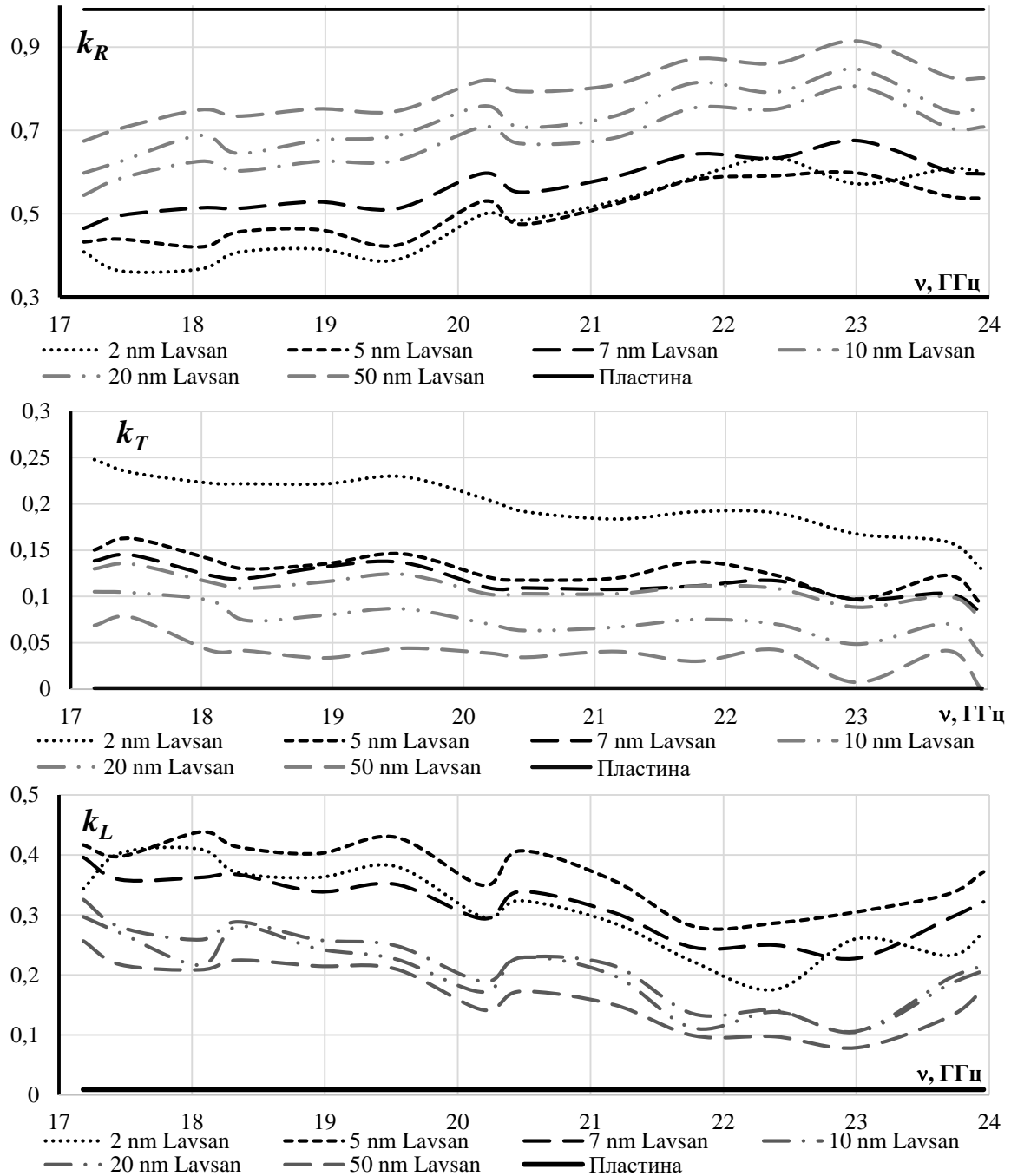


Рис. 3.4. Зависимость $k_R = k_R(\nu)$, $k_T = k_T(\nu)$ и $k_L = k_L(\nu)$ от частоты для пленок из алюминия с подложкой из лавсана.

На Рис. 3.5 представлены зависимости $k_R = k_R(d)$, $k_T = k_T(d)$ и $k_L = k_L(d)$ от толщины алюминиевой пленки с подложками из лавсана и фторопласта, измеренными на частоте 20 ГГц.

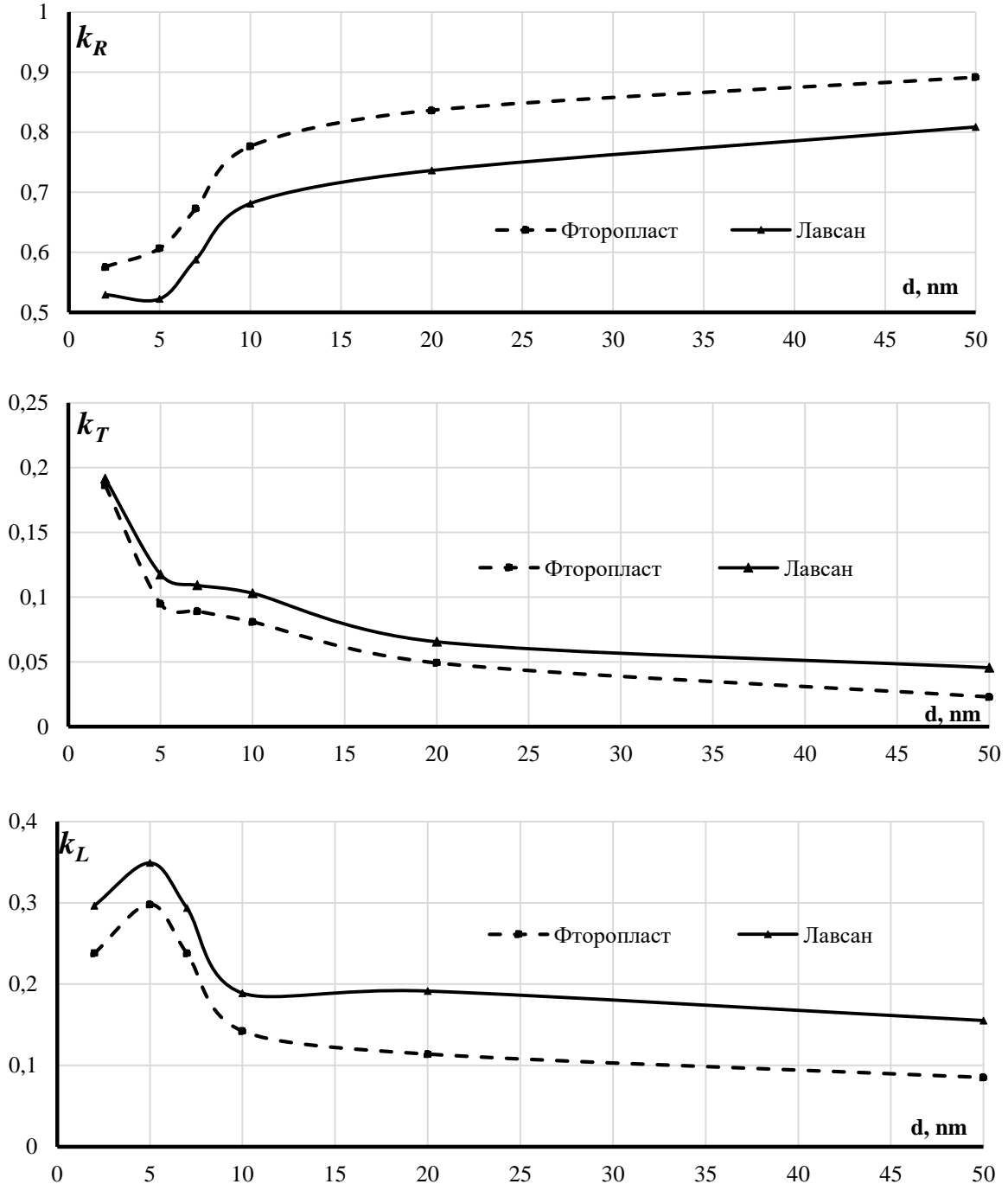


Рис. 3.5. Зависимости $k_R = k_R(d)$, $k_T = k_T(d)$ и $k_L = k_L(d)$ от толщины алюминиевой пленки на подложках из лавсана и фторопласта, измеренные на частоте 20 ГГц.

Анализ результатов измерений показывает, что волноводные данные и данные свободного пространства достаточно хорошо коррелируются.

Информация о дифракционных характеристиках в виде относительных отраженной, прошедшей и поглощенной мощностей для МДС в волноводе с нанометровыми пленками из алюминия толщиной от 5 до 20 нм, где наиболее проявляется явление аномально высокого поглощения показана на Рис. 3.6.

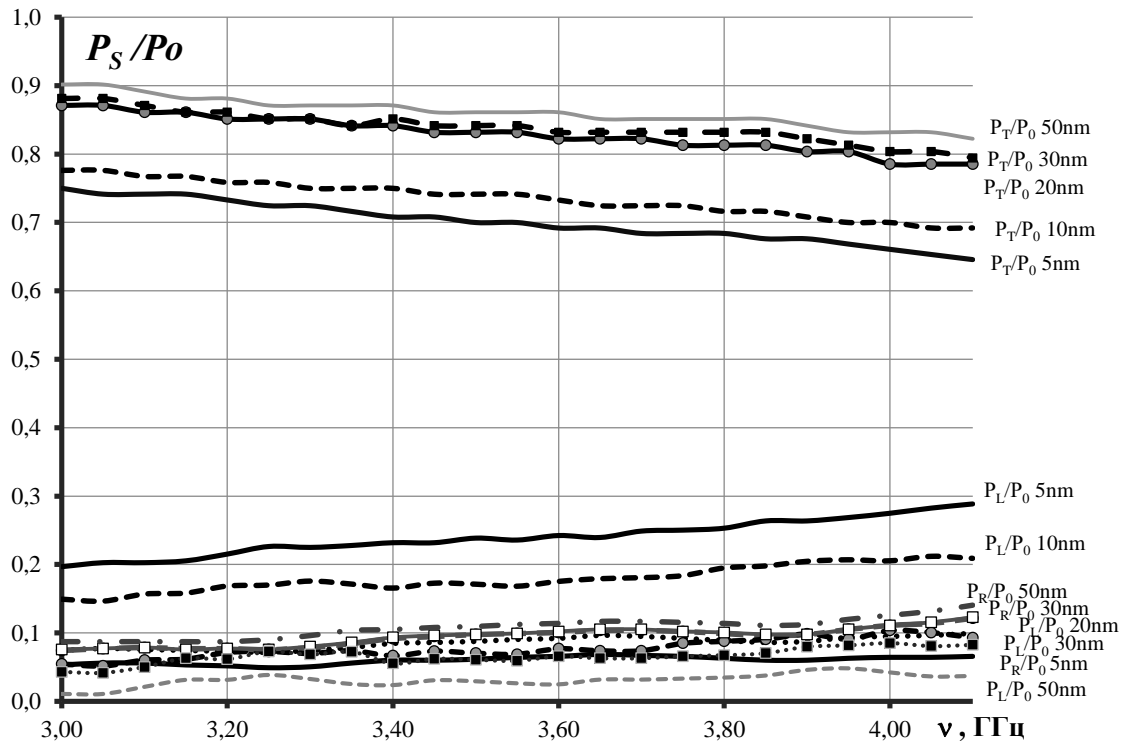


Рис. 3.6. Зависимости относительных мощностей P_S/P_0 для пленок из алюминия от частоты: $P_R/P_0 = P_R/P_0(\nu)$, $P_T/P_0 = P_T/P_0(\nu)$ и $P_L/P_0 = P_L/P_0(\nu)$.

Явление аномально высокого поглощения наноразмерных проводящих структур показано на Рис. 3.7, где приведены зависимости коэффициента ослабления $k_a = k_a(d)$ от толщины пленки на частоте 3,5 ГГц и коэффициента поглощения $k_L = P_L/P_0(\nu)$ от частоты. Как следует из Рис. 3.7, максимум поглощения находится при толщине пленки порядка 5 нм. Экспериментальные исследования показали, что для подложки без пленки ослабление практически отсутствует.

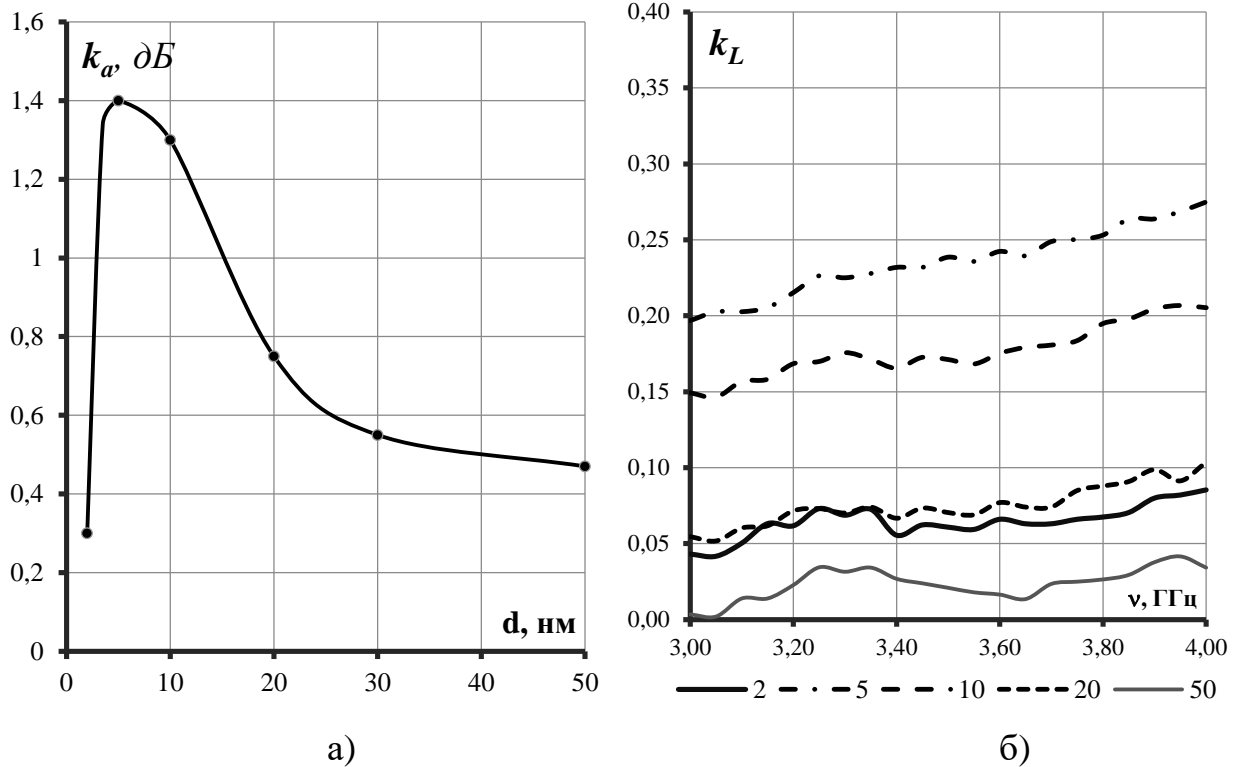


Рис. 3.7. Зависимость коэффициента ослабления пленки из алюминия от толщины $k_a = k_a(d)$ на $\nu = 3.5$ ГГц (а) и зависимости $k_L = P_L/P_0(\nu)$ для пленок из алюминия толщиной от 2 до 50 нм (б).

В случае рассмотрения динамики изменения взаимодействия электромагнитных волн в полосе 3-25 ГГц, в зависимости от толщины проводящего слоя, были выделены два участка толщин. Первый, чисто условно, можно охарактеризовать как сверхтонкие плёнки. К ним стоит отнести размеры металлодиэлектрических образцов с толщинами проводящих слоёв от одного до десяти нанометров. Второй поддиапазон включает в себя условно толстые плёнки, с толщинами металлизации от десятков нанометров до микрометра.

Из приведённого выше описания зависимости коэффициентов стоячей волны и ослабления от толщины металлизированной среды в диапазоне от 1 до 10 нанометров, стоит выделить относительно несимметричное изменение их значений для толщин 5 нм. Детальные исследования, для данного отрезка толщин, коэффициентов отражения и пропускания также дали несимметричную картину, Рис. 3.8. При этом, использовалась схема с подключением датчиков напрямую к

внешним направленным ответвителям волноводной схемы на частотах 2-4 ГГц. Частичное перекрытие волновода, согласно постановочной методике главы 2, обеспечивало уровни отраженной мощности для прошедшей, отраженной и поглощенной мощностей порядка микроватт, при падающей мощности порядка 1 мВт.

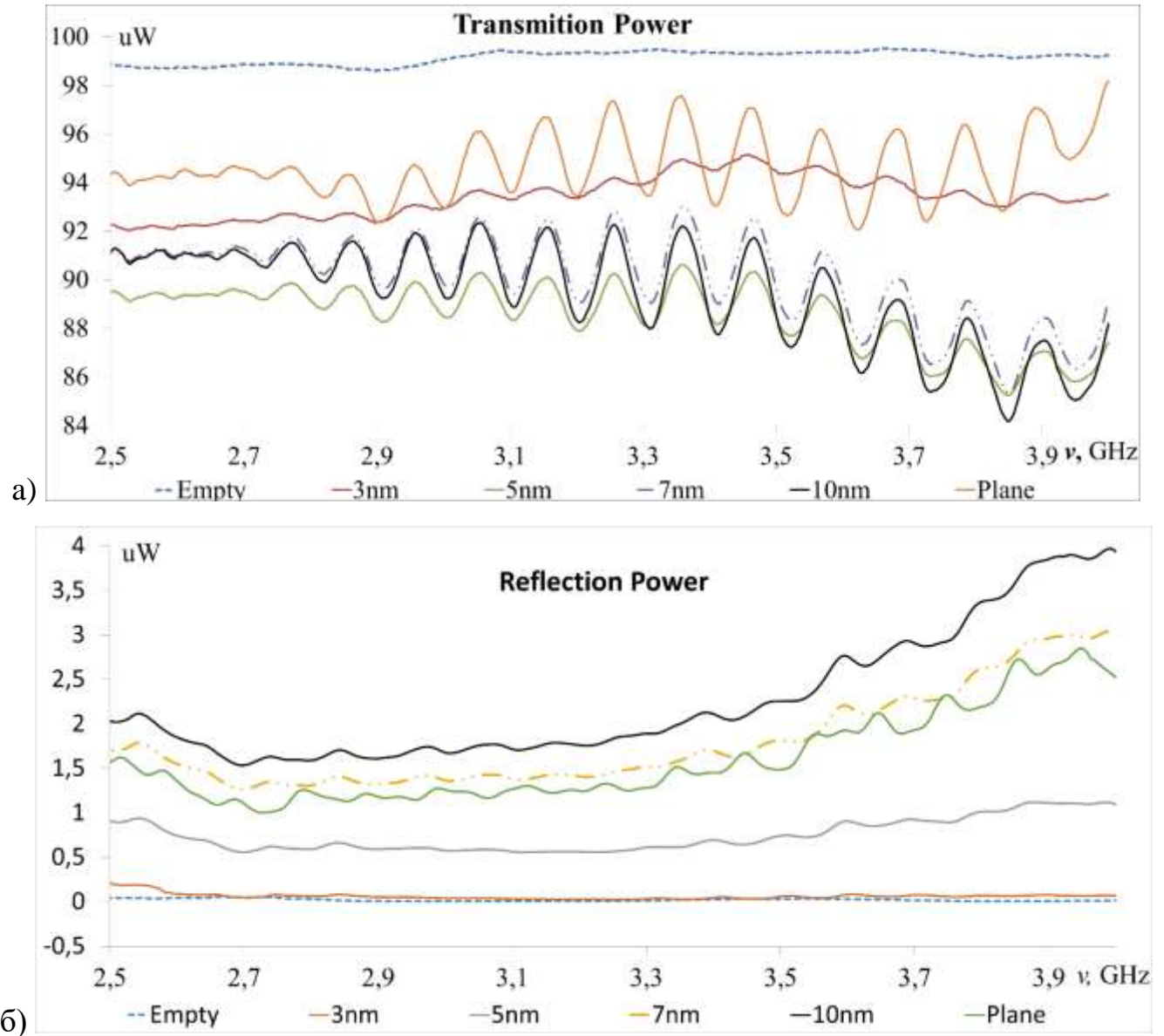


Рис. 3.8. Сравнение пропускания и отражения при взаимодействии ЭМП и плёнок алюминия на лавсановых подложках с Al зеркалом и пустым волноводом, при падающей мощности: а) пропускание б) отражение.

Рассчитанный, согласно (2.3) главы 2, коэффициент поглощения из исходных характеристик, Рис. 3.8, показал максимум на толщинах 5-7 нанометров, Рис. 3.9.

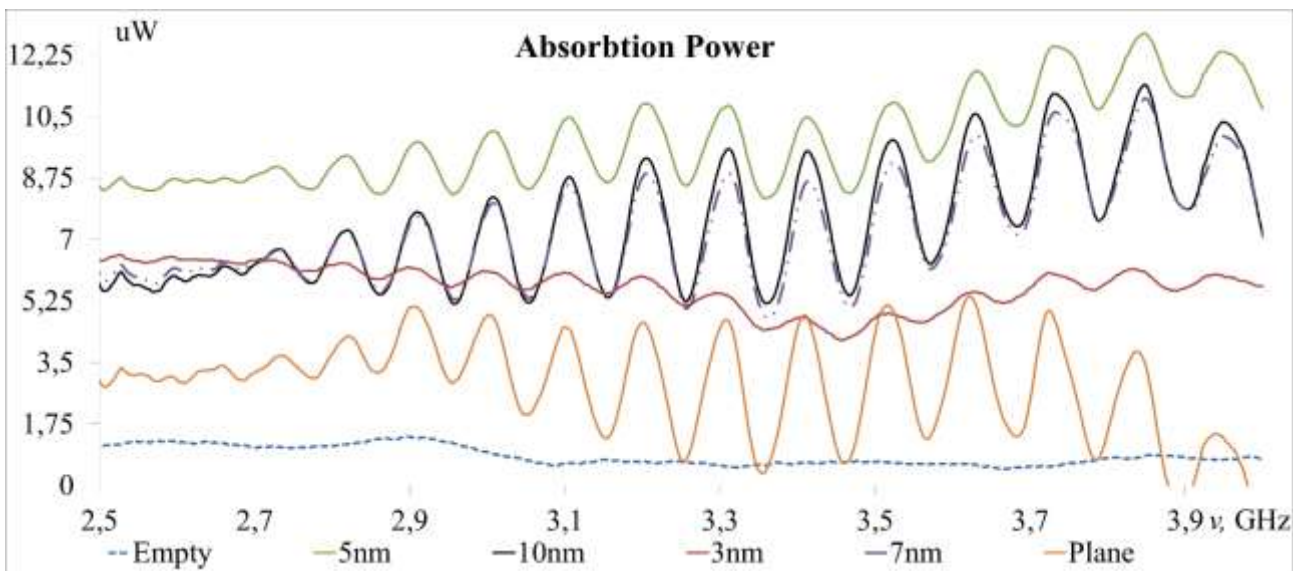
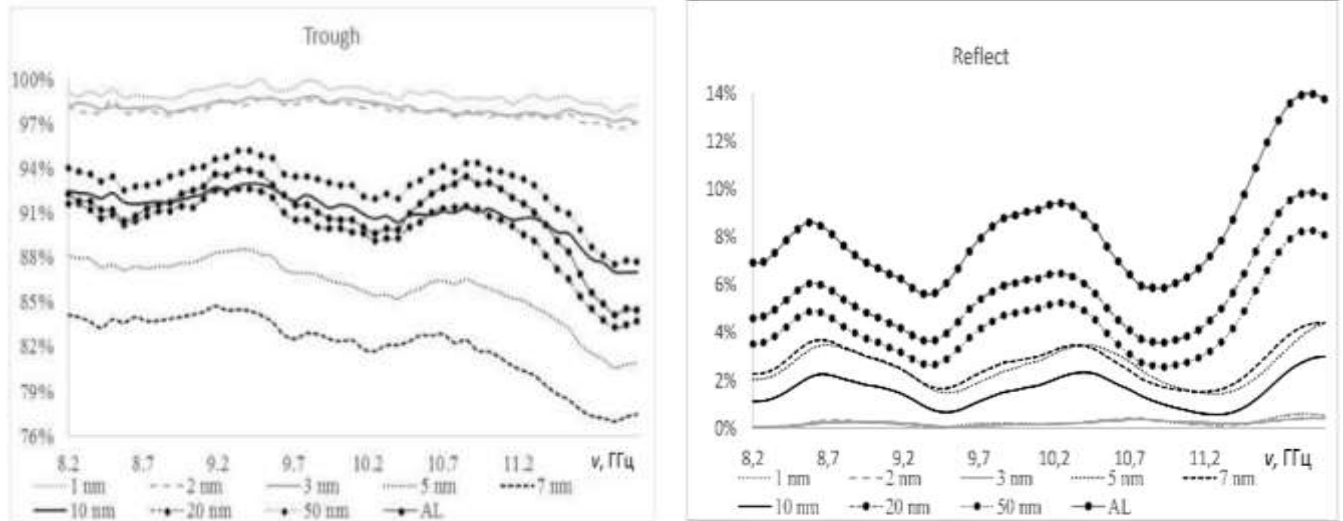


Рис. 3.9. Частотная зависимость коэффициента поглощения A_1 .

Данная тенденция продолжается и для металлизации, осаждённой на гибкие фторопластовые и лавсановые подложки. Также, как и с твердотельными, в серии с гибкими основаниями, для ухода от «закорачивания» между стенками волноводной линии, использовалась методика 10%-го отношения площадей проводящей среды и волновода, глава 2. Естественным образом, чувствительный к дифракционным явлениям метод дает то, что при постепенном уменьшении значения коэффициента пропускания k_T , Рис. 3.10 а, и увеличения коэффициента отражения k_R , Рис. 3.10 б, при соответственном поглощении, Рис. 3.10 в, [228, 265].

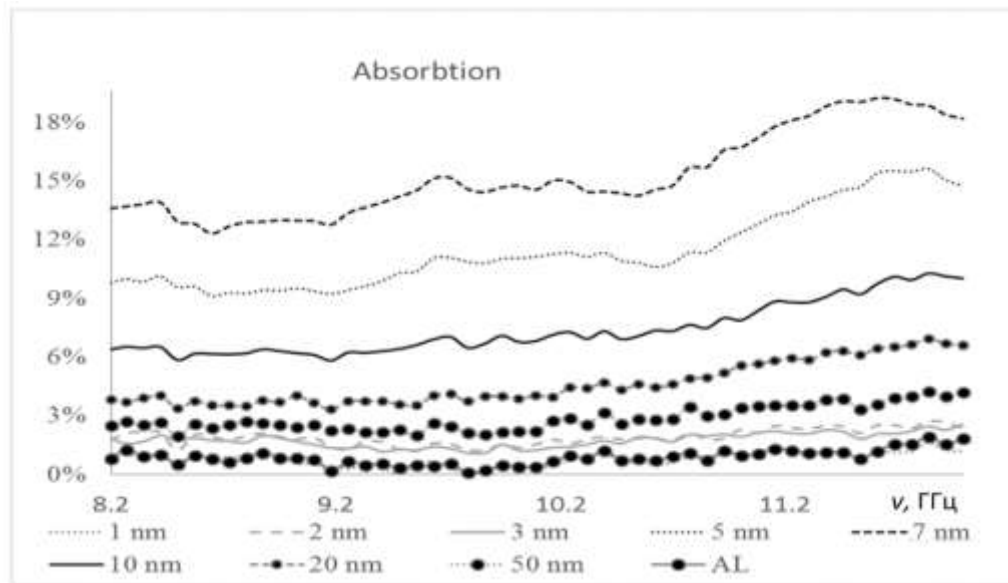
Самые общие закономерности, для коэффициента отражения, подразумевают возрастание его показателей от нулевых значений, при отсутствии металлизации, до максимальных величин, получаемых при сплошном металлическом покрытии, толщиной близкой к значениям скин-слоя. В случае наших экспериментальных исследований, при толщинах от 5 нм до 10 нм, наблюдалось нарушение

монотонного увеличения k_R , обусловленного спецификой формирования геометрии поверхности растущей плёнки.



а)

б)



в)

Рис. 3.10. Зависимости коэффициентов: а) пропускания k_T ; б) отражения k_R ; в) поглощения k_L для алюминия, осаждённого на лавсановые подложки, от частоты ЭМП.

Для выявления радиофизических закономерностей, в представляемой серии экспериментов, параллельно исследованиям зависимостей отражения и пропускания, рассматривалась морфология среды взаимодействия. Сканирование поверхности осуществлялось оптической и атомно-силовой микроскопией согласно методикам, представленным в главе 2. Параллельный анализ изображений показал более разветвлённую геометрию поверхности металлодиэлектрических структур на гибких подложках относительно твердотельных аналогов [74, 228].

Из общей базы снятых профилограмм можно сделать вывод о том, что поверхность лавсановой подложки обладает большими перепадами высот в сравнении со стеклянными и ситалловыми. К тому же стоит отметить, что в сравнении с жёсткими подложками, их перепады высот достаточно плавны и относительно равномерны. На относительно малых площадях, поверхность достаточно гладкая. Эти утверждения можно отнести и к морфологии плёнок фторопласта (тефлона), которые были задействованы как более высокотемпературные аналоги лавсана.

Пик поглощения, для образцов с металлизацией в 7 нанометров, хорошо сопоставим с пиком среднеквадратичной шероховатости, Рис. 3.11. Заметное увеличение параметра Zq говорит о переходных трансформациях, локализованных нано- и микрообъектов в непрерывную проводящую среду. Промежуточным этапом данного слияния является формирование мостиков между металлическими образованиями, которые и обуславливают увеличения значений Zq [39]. На этапе, от 3 до 5 нм, проводимость мостиковых каналов мала в силу малого количества носителей заряда, обусловленного малым объёмом материала. Дальнейший рост приводит к увеличению канальной проводимости [74], в которой несовершенство атомной решётки значительно препятствует движению носителей заряда, преобразуя их столкновения в тепловую энергию.

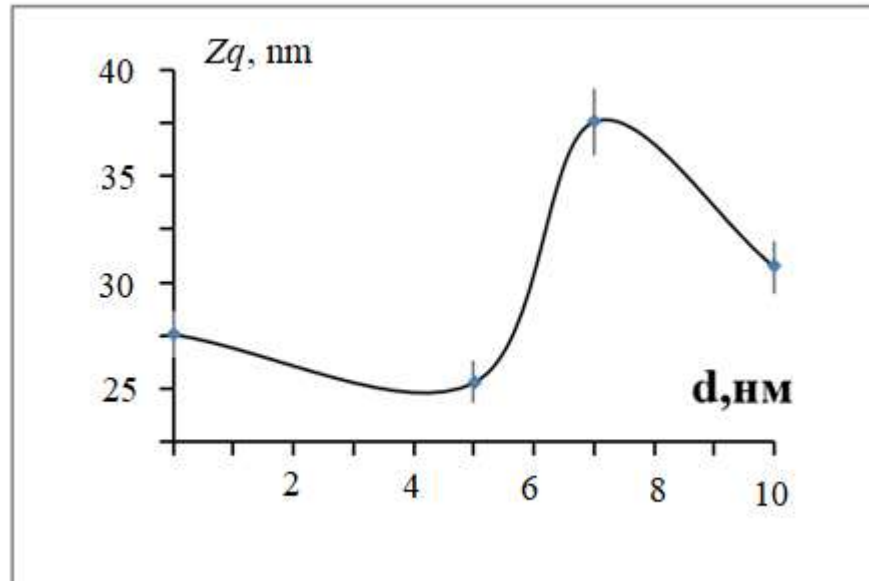


Рис. 3.11. Пик шероховатости плёнок алюминия, взаимодействующих с электромагнитными волнами.

Рост коэффициента отражения, при толщинах более 10 нм, Рис. 3.12. б, объясняемый выше увеличением наведенных токов по разветвлённой канальной сети между отдельными проводящими островками, подтверждается падением среднеквадратичной шероховатости, Рис. 3.11.

В спектрах взаимодействия с плёнками, толщины которых свыше 15 нанометров [255], такое аномальное поглощение электромагнитных волн не наблюдается. В этом случае коэффициенты стоячей волны и ослабления растут в зависимости от увеличения толщины плёнки, хотя рост коэффициентов при этом нелинейный. При достижении толщин, определяемых атомной структурой материала (проводник, полупроводник, диэлектрик), коэффициент отражения плёнок сильно возрастает, при уменьшении коэффициентов пропускания и поглощения.

Так же, как и в случае сверхтонких плёнок, на зависимости коэффициентов отражения и пропускания от толщины для более толстых металлических сред оказывают влияния тип материала и методы нанесения. Исходя из описанного

выше анализа коэффициентов стоячей волны и ослабления, для различных методов осаждения из различных твердотельных материалов, ниже приведены зависимости коэффициентов пропускания при толщинах металлизации более 10 нм.

В частности, для металл-диэлектрических структур с медными плёнками, для образцов 18×18 мм, осаждённых магнетронным распылением, при взаимодействии с электромагнитным излучением на частотах 3 – 4 ГГц в волноводном пространстве 34×72 мм, полученные спектры отражения k_w , Рис. 3.12 слева, имели устойчивый рост с увеличением толщины проводящего слоя от 10 нм (сплошная линия) до 700 нм, Рис. 3.12 (крупные точки), слева. При этом частотные зависимости для толщин 50 нм (мелкие точки) и 100 нм, (пунктир-квадратная линия) Рис. 3.12, незначительно возрастают и лежат ближе к 700 нм. Пересчитанные частотные зависимости в коэффициент отражения k_R , Рис. 3.12 справа, наиболее наглядно демонстрируют достижения практически максимального отражения уже на толщинах 50 нм, которое ограничено линейными размерами образца менее 10% от площади волновода.

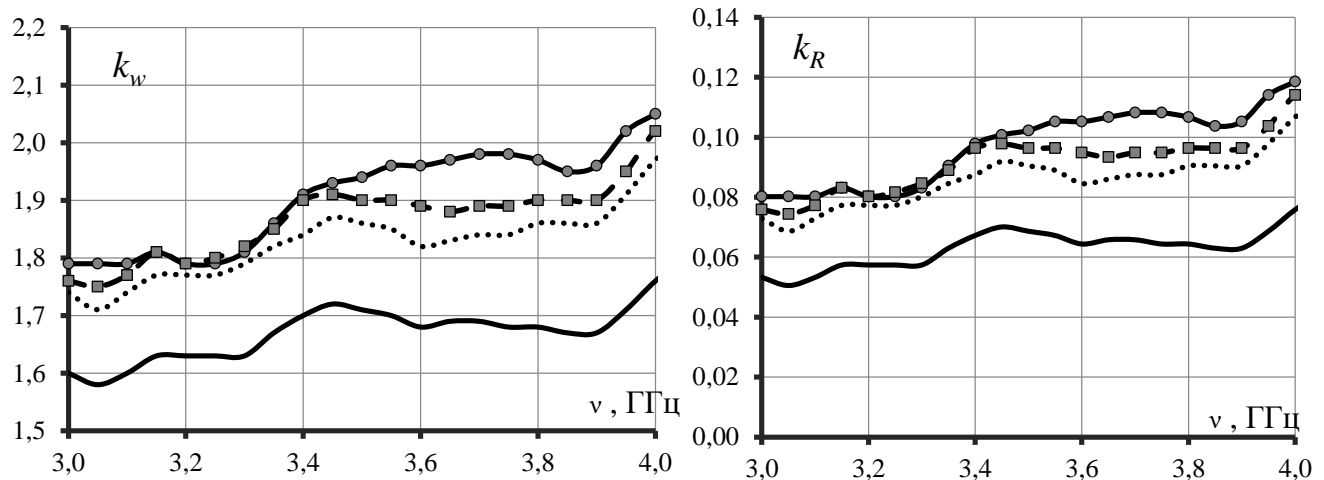


Рис. 3.12. Изменение коэффициентов стоячей волны и отражения при увеличении толщины плёнки в металлдиэлектрических структурах; — - 10 нм; - 50 нм; ■ ■ ■ - 100 нм; • • • - 700 нм.

Объяснение увеличения отражающих свойств растущих плёнок посредством упорядоченности атомной решётки наноразмерного покрытия и, следовательно, улучшения его проводящих свойств при увеличении объёма, также можно отнести и к частотным зависимостям пропускания. Как один из многих примеров динамика изменения коэффициента потерь k_L для образцов с медной металлизацией, пересчитанный из коэффициентов отражения и пропускания, представлена на Рис. 3.13. Так, увеличение k_T от значений для плёнок толщиной 10 нм (сплошная линия) до значений при 50 нм (точки), наглядно демонстрирует, что уменьшение проходящей мощности для плёнок толщинами свыше 50 нм практически прекращается и не изменяется для 100 нм (квадрат-пунктирная линия) и 700 нм, (сплошная линия с точками).

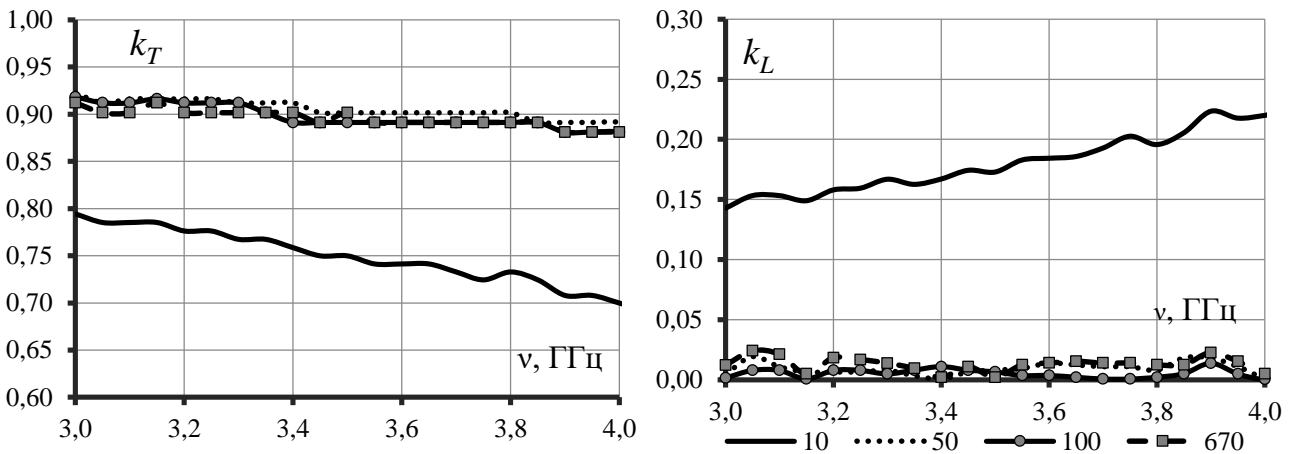


Рис. 3.13. Зависимости коэффициента пропускания от частоты, слева, и рассчитанного коэффициента поглощения образцов с медной металлизацией от 10 нм до 70 нм, справа.

Частотные зависимости коэффициента поглощения, характеризующего количество поглощенной мощности, рассчитанного из соответствующих k_R и k_T для образцов меди площадью менее десяти процентов от поперечного сечения волновода на частотах 3 – 4 ГГц, Рис. 3.13 справа, показывают стабилизацию поглощаемой мощности при толщинах более 50 нм (точки) Рис. 3.13 справа. При

этом, в сравнении с поглощённой энергией на 10 нм (сплошная линия) её значение уменьшается более чем на 5 %.

Как заключение рассмотрения зависимости оптических коэффициентов толстых металлических плёнок от толщины стоит привести сводные характеристики коэффициентов стоячей волны и ослабления для нихрома, алюминия и рассмотренной выше меди. При этом как плёнки Al, так и плёнки NiCr подтверждают полученные для Cu зависимости. Также, приведенные выше характеристики демонстрируют зависимость коэффициентов k_w и k_a от резистивных свойств материала. Так, для образцов нихрома, осаждённого на стеклянные подложки после ионного травления, Рис. 3.14 сплошная линия, устойчивые значения коэффициента отражения и минимальные значения пропускания достигаются при больших толщинах в сравнении с более низкоомными алюминием, пунктирная линия, и меди, точка-пунктир Рис. 3.14. При этом, градиент роста более медленный. В общем же стоит заметить, что взаимодействия МДС для каждого металла [30, 23] отличаются и определяются его атомной структурой [255].

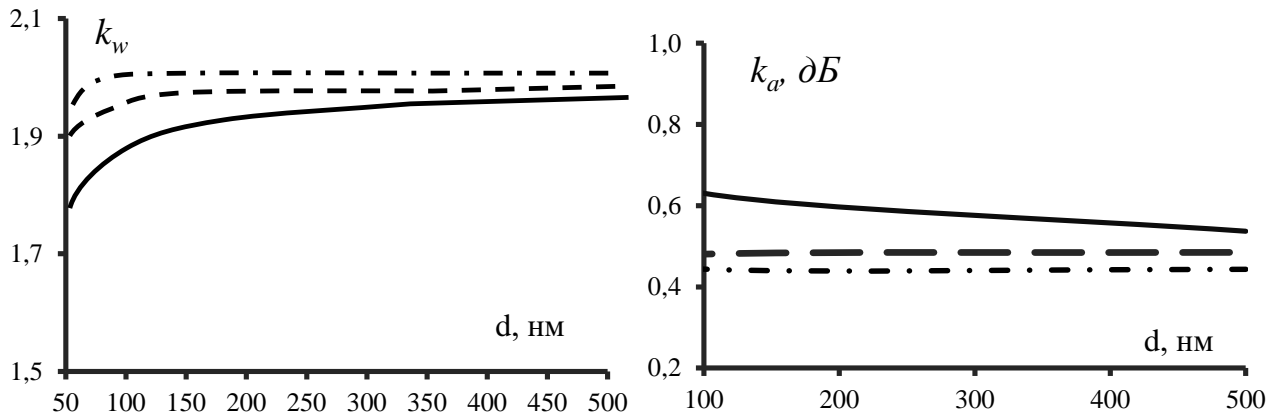


Рис. 3.14. Сравнение зависимостей коэффициентов стоячей волны и ослабления от толщины металлизации, детерминированных из экспериментальной серии образцов размером 18 x 18 мм, исследуемых в волноводном пространстве 34×72 мм.

3.2. Влияние особенностей наноразмерных сред на коэффициенты отражения и прохождения

Именно степень совершенства атомной структуры материала определяет природу электромагнитного взаимодействия. Подтверждением тому являются эксперименты, проведённые по измерению частотных зависимостей взаимодействия для металлизированных сред: меди, алюминия, титана и нихрома, осаждённых на твердотельные подложки магнетронным и ионным методами.

Ранее были рассмотрены зависимости дифракционных характеристик наноструктур с пленками из алюминия. На Рис. 3.15 приведены зависимости $k_w = k_w(\nu)$ для МДС с пленками из меди и нихрома в диапазоне частот панорамного измерителя Р2-56. Во многом эти зависимости аналогичны рассмотренным ранее для МДС с пленками из алюминия.

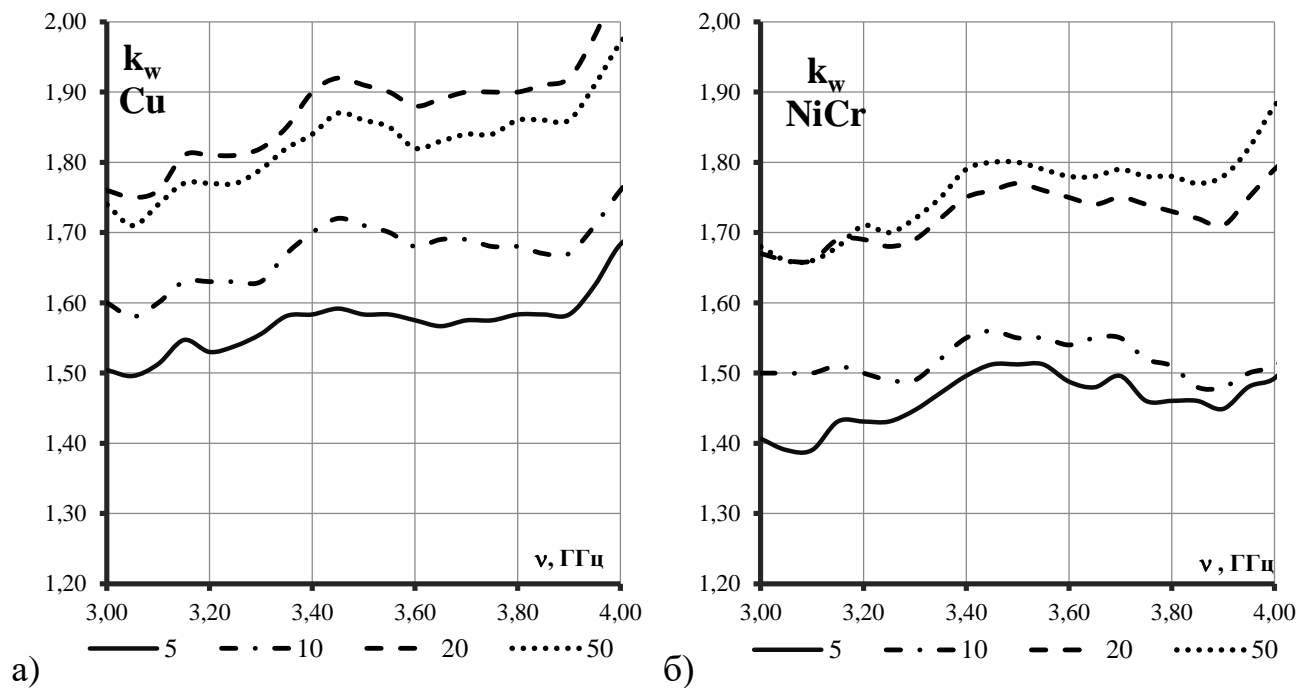


Рис. 3.15. Зависимости $k_w = k_w(\nu)$ для пленок толщиной от 5 нм до 50 нм: а – Cu; б – NiCr.

Сравнение зависимостей $k_w = k_w(\nu)$ для различных проводящих структур с толщиной 50 нм показано на Рис. 3.16.

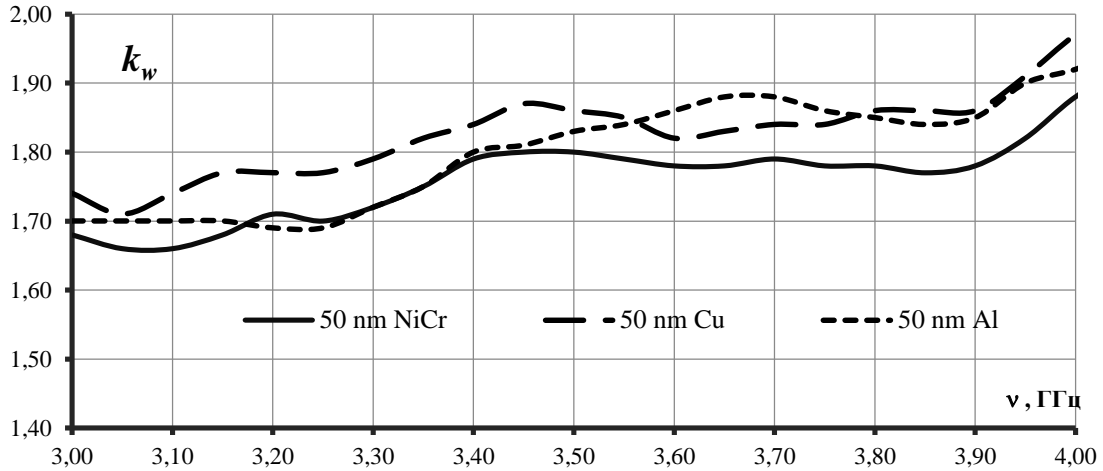


Рис. 3.16. Зависимости $k_w = k_w(\nu)$ для пленок из Al, Cu, NiCr при толщине пленки 50 нм.

Значения k_w однозначно связаны с отражением волны от пленки МДС и в значительной мере определяются удельной проводимостью пленок. Устойчивая проводящая структура практически сформирована у пленок толщиной более 50 нм. Как следует из зависимостей, Рис. 3.16, вид материала исследуемых пленок МДС незначительно влияет на дифракционные коэффициенты, связанные с отражением. На Рис. 3.17 приведены зависимости $k_R = P_R/P_0(\nu)$ для МДС с пленками из нихрома и меди для толщин пленок от 5 до 50 нм.

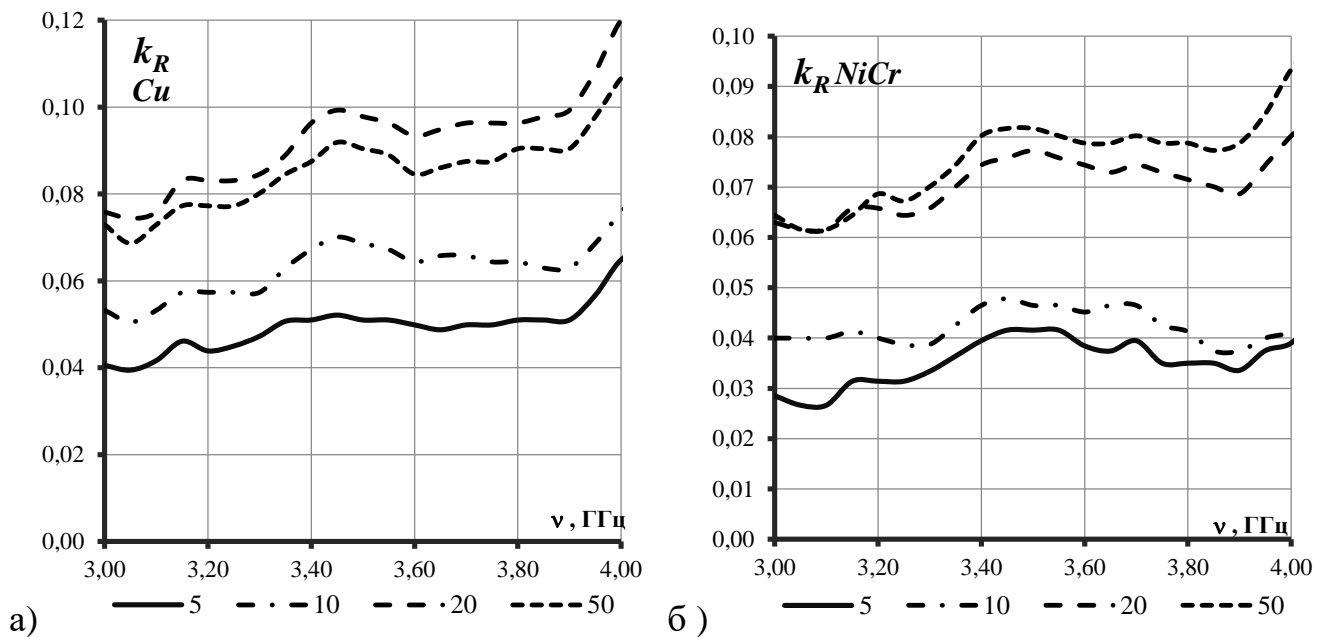


Рис. 3.17. Зависимости $k_R = P_R/P_0(\nu)$ для пленок толщиной от 5 нм до 50 нм: а – Cu; б – NiCr.

На Рис. 3.18 приведены зависимости $k_a = k_a(\nu)$ для МДС с пленками из меди и нихрома, которые во многом аналогичны подобным зависимостям для алюминия.

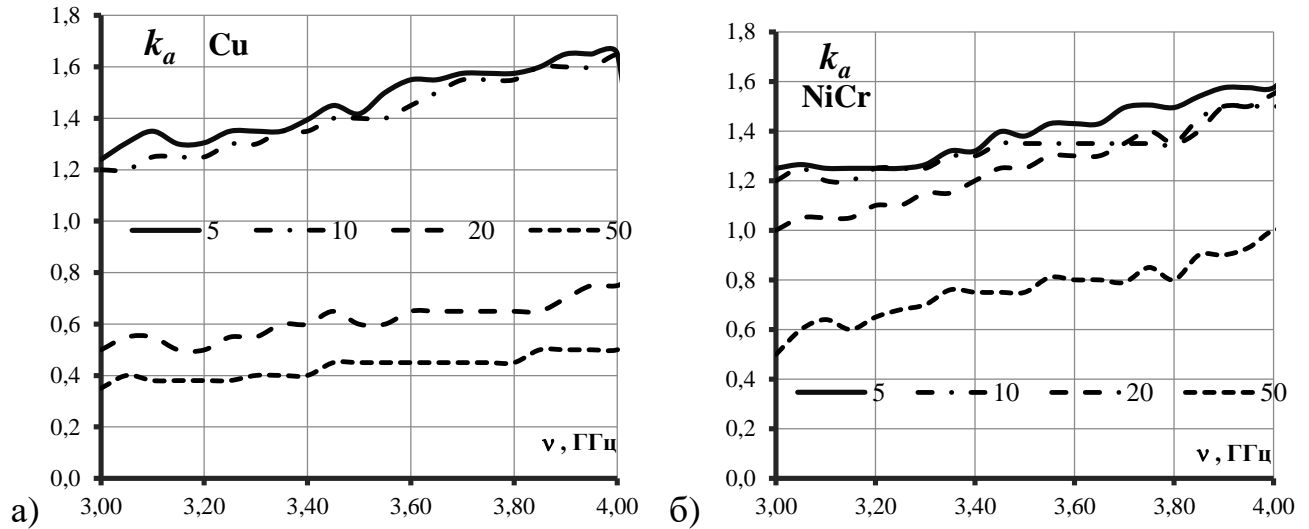


Рис. 3.18. Зависимости $k_a(\nu)$ для пленок толщиной от 5 нм до 50 нм: а – Cu; б – NiCr.

Графики, дающие представление об относительных величинах прошедших мощностей $k_T = P_T/P_0(\nu)$ для пленок из меди и нихрома в диапазоне частот от 3 до 4 ГГц, приведены на Рис. 3.19.

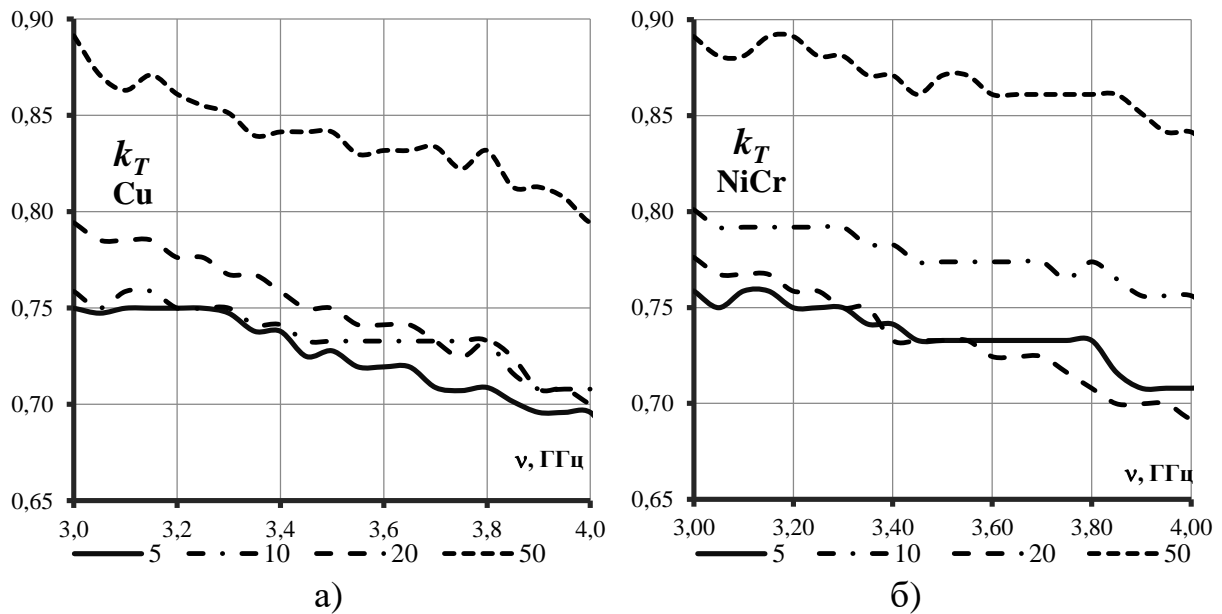


Рис. 3.19. Зависимости $k_T = P_T/P_0(\nu)$ для пленок толщиной от 5 нм до 50 нм: а – Cu; б – NiCr.

Из графиков можно сделать вывод о слабой зависимости коэффициента ослабления от материала проводящих пленок, когда их толщина 50 нм и более.

На Рис. 3.20 представлены зависимости относительной поглощенной мощности $k_L = P_L/P_0(\nu)$ для МДС с пленками из меди и никрома при различных толщинах пленок.

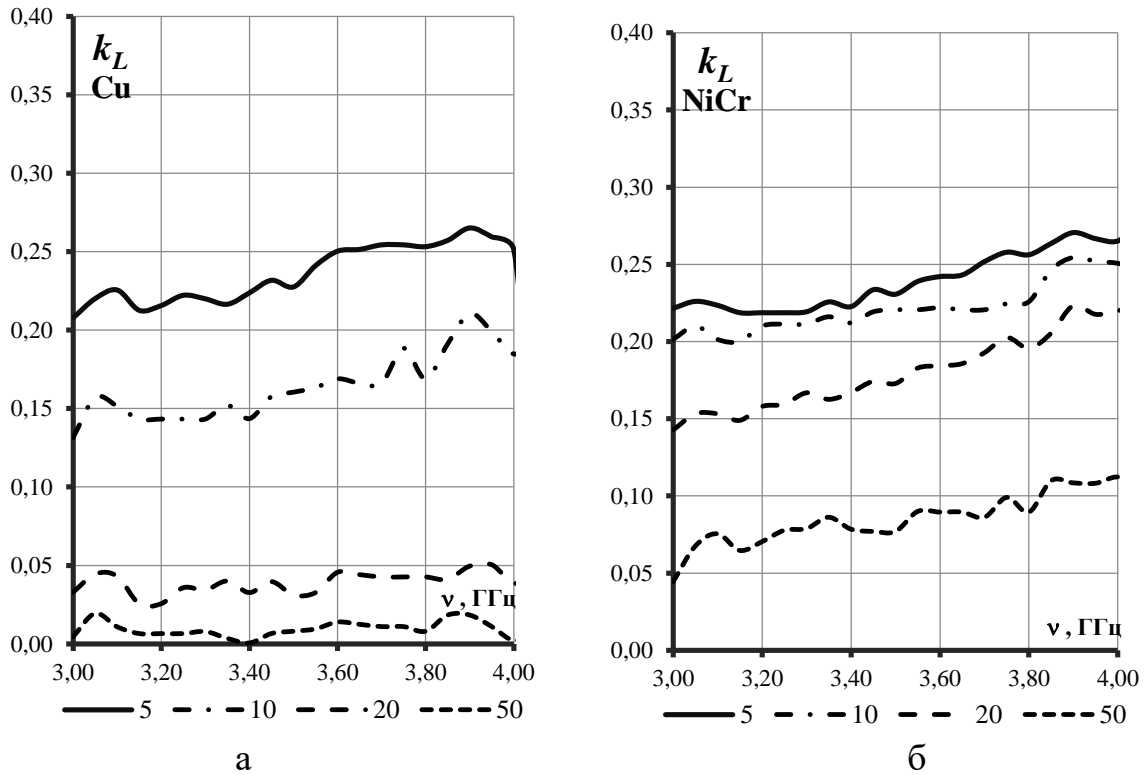


Рис. 3.20. Зависимости $k_L = P_L/P_0(\nu)$ для пленок толщиной от 5 нм до 50 нм: а – Cu; б – NiCr.

Для МДС с пленками из меди и никрома, также, как и для пленок из алюминия, относительная поглощенная мощность при пленках толщиной менее 20 нм больше, чем для пленок толщиной более 50 нм. Можно сделать вывод, что для МДС с пленками толщиной 50 нм и более материал пленок слабо сказывается на значениях относительной поглощенной мощности.

На Рис. 3.21 приведены зависимости ослабления $k_a = k_a(\nu)$ для МДС с пленками из меди, алюминия и никрома толщиной от 5 до 50 нм.

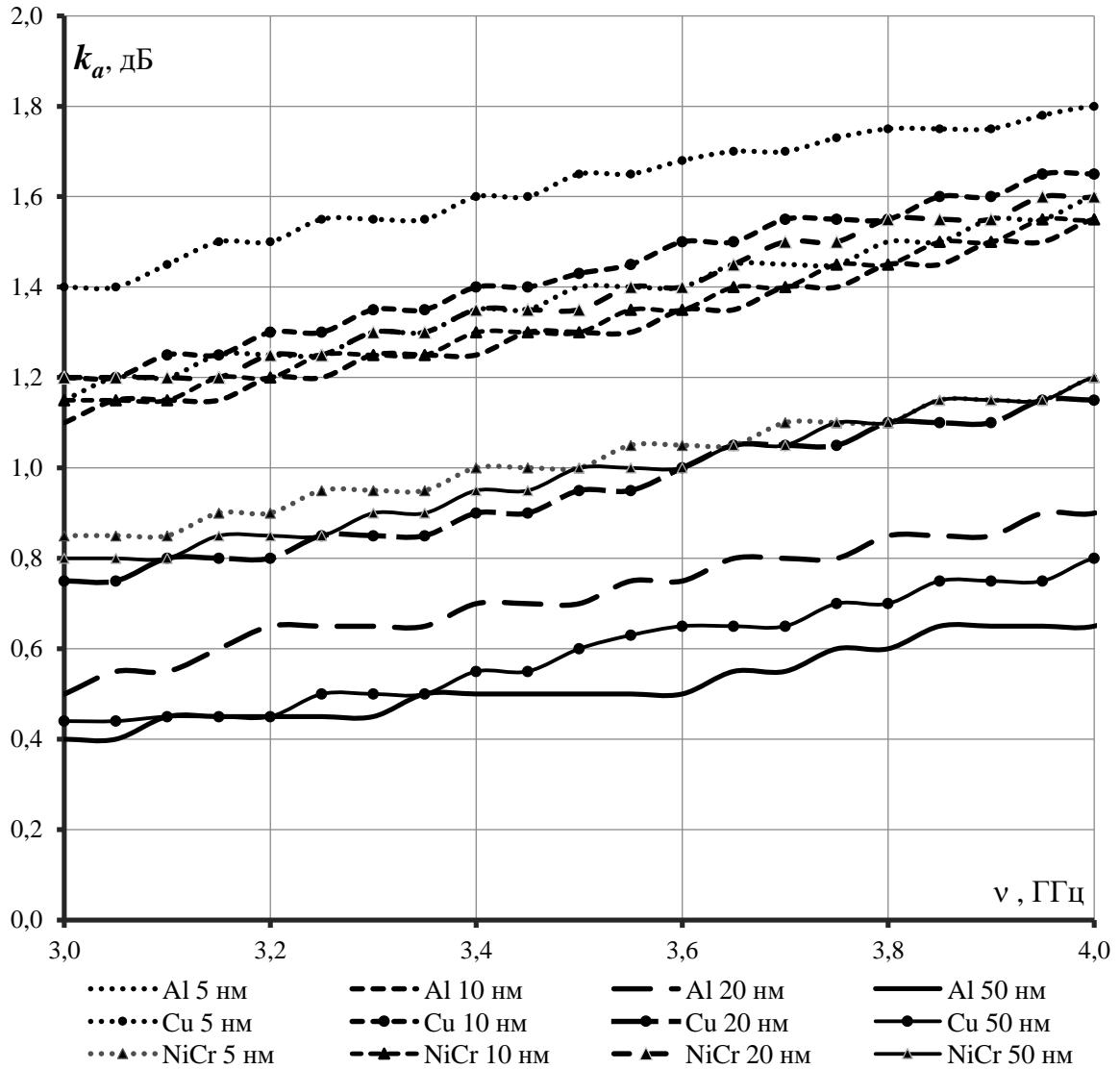


Рис. 3.21. Зависимости $k_a = k_a(\nu)$ для пленок толщин напыления от 5 до 50 нм из Al, Cu и NiCr.

Представленные результаты измерений ослабления для тонких пленок из меди, алюминия и никрома позволили установить зависимость $k_a = k_a(d)$, которая показана на Рис. 3.22. Видно, что в наибольшей степени аномально высокое поглощение энергии электромагнитной волны присуще пленкам из меди и алюминия и достигает максимума при толщине порядка 5 нм. Анализируя зависимости $k_a = k_a(d)$, можно констатировать, что максимум поглощения связан со свойствами материала пленки и структурой пленки на подложке.

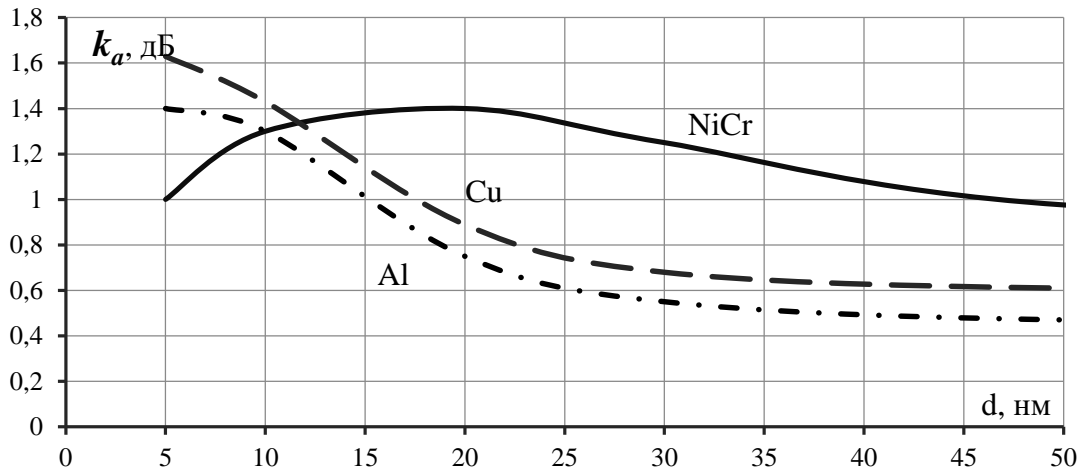


Рис. 3.22. Зависимости $k_a = k_a(d)$ для различных толщин напыления пленок из Al, Cu, NiCr при $\nu = 3.5$ ГГц.

Так, коэффициент стоячей волны плёнок меди толщиной 10 нм, полученный при исследованиях в волноводном пространстве с частичным перекрытием, заметно выше аналогичных плёночных покрытий из алюминия и титана, Рис. 3.23 а. Обладая большей проводимостью, сверхтонкие плёнки меди, как и объёмные образцы, также лучше отражают падающую волну.

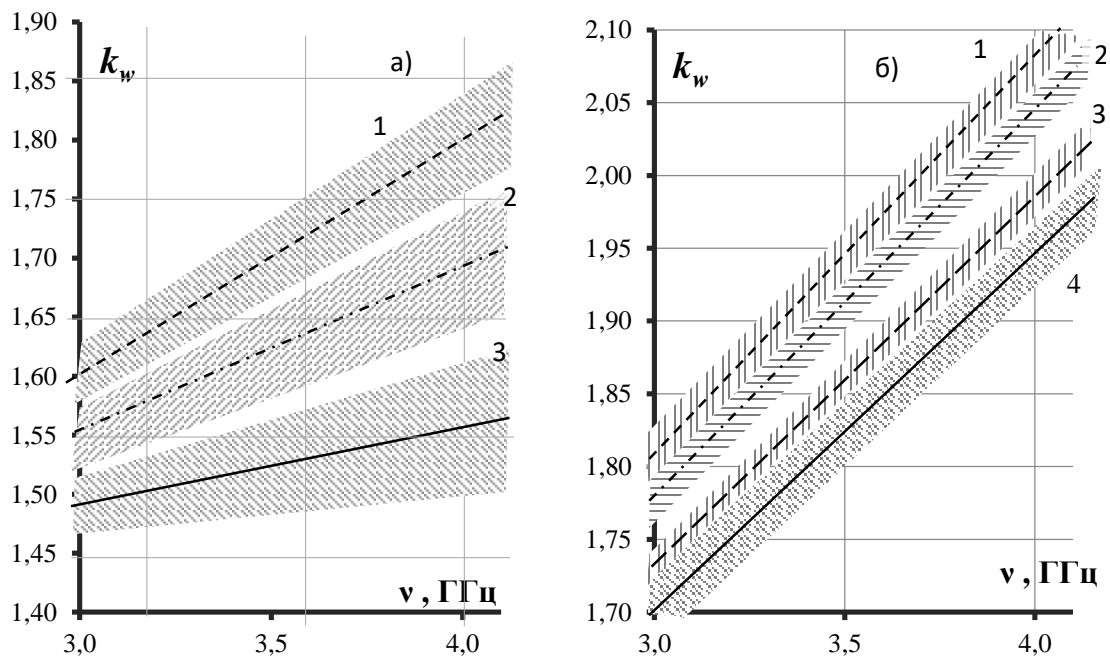


Рис. 3.23. Сравнительная выборка коэффициентов стоячей волны в пределах доверительного интервала: а) металлизированная среда 10 нм (1-Cu; 2-Al, 3-Ti); б) 100 нм (1-Cu, 3-Ti), 50 нм (2-Cu, 4-Ti).

Подобную зависимость, хоть и с меньшим размахом, демонстрируют и тонкие плёнки, толщинами более 10 нм. Причём, плёнки меди, толщинами 50 нм, отражают больше, чем 100 нм титана, Рис. 3.23 б.

На более высоких частотах изменения электромагнитного излучения при взаимодействии с различными материалами аналогичны. Как пример, на Рис. 3.24 собраны спектральные зависимости коэффициентов стоячей волны и ослабления для сверхтонких плёнок меди, алюминия и титана.

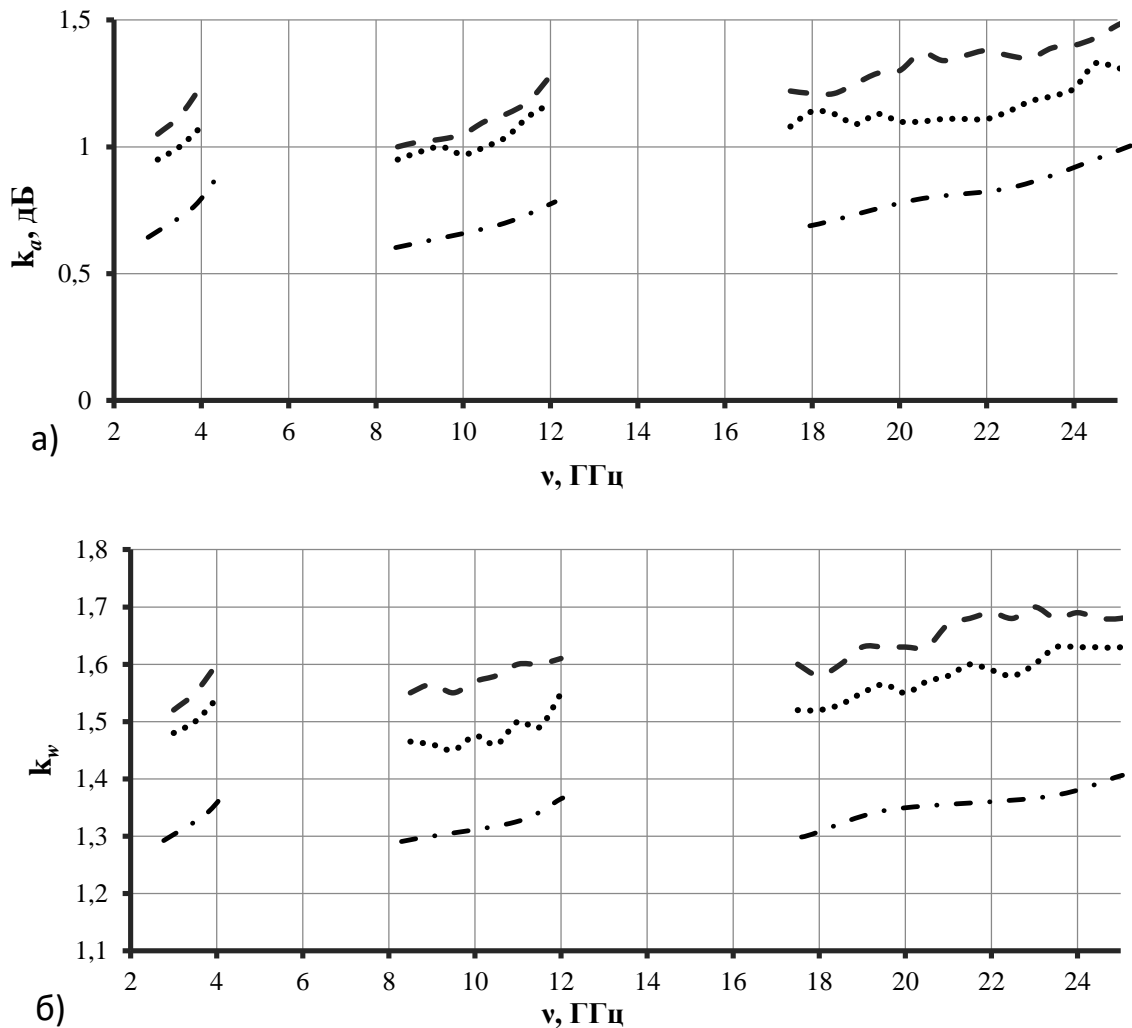


Рис. 3.24. Объединённые частотные зависимости коэффициентов ослабления (а) и стоячей волны (б) для меди, алюминия и титана толщинами 5 нм, полученные в трех волноводных измерительных системах. Обозначения: Cu – пунктирные линии; Al – точки; Ti – точка - тире линии.

Измерения осуществлялись в соответствующих волноводных системах при соблюдении условия равенства отношений площади облучаемых образцов к площади распространения электромагнитной волны.

Плѐнки меди, полученные ионным (магнетронным) методом на всех толщинах, как пример на Рис. 3.24 б k_w для 5 нм, в закрытом волноводе, с задействованием трех панорамных измерителей (P2-56, P2-61, P2-66), показали большие значения коэффициента стоячей волны и ослабления, чем остальные исследуемые материалы. Наименьшие значения k_a и k_w имели пятинанометровые плѐнки титана, Рис. 3.24. Также, как и в случае сравнения методов осаждения плѐнок, в спектральных характеристиках всего исследуемого диапазона 3 – 25 ГГц отсутствует видимая зависимость коэффициентов от частоты падающего излучения. Повторяющийся рост k_a и k_w для каждого из рабочих поддиапазонов обусловлен увеличением отношения линейных размеров рабочих образцов в сравнении с длиной волны падающего излучения.

Отдельно стоит выделить исследования влияния морфологии поверхности подложки на частотные зависимости взаимодействия проводящих плѐнок с электромагнитным излучением, в интервале частот от 2 ГГц до 25 ГГц. При этом использовались как твёрдые, так и гибкие основания, глава 1, [74, 228]. Микро- и наноразмерные толщины плѐнок не позволяют проводить исследования без вспомогательных опорных подложек, в качестве которых использовались различные типы стекол с диэлектрической проницаемостью от 4,7 до 5,2. При этом, применялись различные уровни шлифовки. Первичный анализ шероховатости поверхности [39], осуществлённый по методике, представленной в главе 2, показал, что для различных стѐкол и уровня шлифовки средняя шероховатость составляет 10 – 25 нм. Для ситаллов, диэлектрическая проницаемость которых лежит в диапазоне 6,8 – 8,2, изначальные шероховатости составляли 5 – 10 нм. Используя различную геометрию поверхности подложек, удалось исследовать разницу спектральных зависимостей.

На Рис. 3.25 представлены зависимости $k_w = k_w(\nu)$ и $k_a = k_a(\nu)$ для МДС с подложками из различных материалов с пленками из алюминия толщиной 50 нм. Как видно из соответствующих зависимостей материал подложек, при небольших отличиях по своим электродинамическим и физико-химическим свойствам, мало сказывается на дифракционных характеристиках МДС в волноводе.

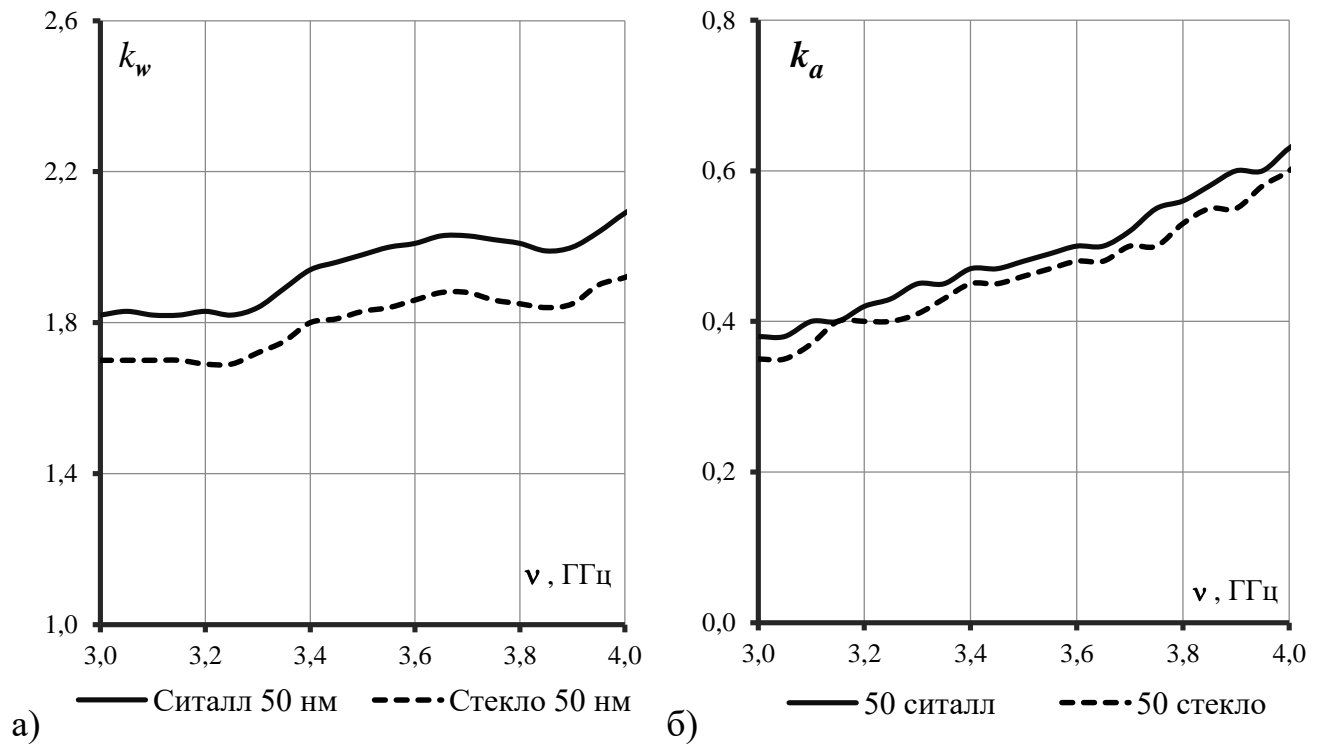


Рис. 3.25. Зависимость $k_w = k_w(\nu)$, (а) и $k_a = k_a(\nu)$, (б) для МДС из Al с различными подложками.

В основном, ощутимое изменение зависимостей отражения и прохождения от вида подложки было заметно на тонких плёнках, толщинами до 15 нм, Рис. 3.26 а. В ходе рефлектометрических измерений было выявлено заметное увеличение отражающих свойств плёнок, толщиной до 10 нм, при использовании ситалла в качестве подложки, по сравнению с тем же материалом плёнки, но при использовании подложек из стекла с полированной и неполированной поверхностью. Это обусловлено малой шероховатостью ситалловых подложек, что обеспечивает более равномерное наращивание проводящего слоя при напылении

металла. Заметное увеличение отражающих свойств плёнок, до 10 нм, на ситалловых подложках, Рис. 3.26 (штрихпунктирная линия), в сравнении с полированной (сплошная линия) и неполированной (пунктирная линия) поверхностями стёкол, обусловлено их малой шероховатостью. Однако, с увеличением толщины эта разница становится менее заметной. Так, например, для плёнок толщиной, равной 50 нм, Рис. 3.26 б (точка-сплошная линия), разница k_w осаждённых на неполированные стеклянные подложки, даже с ситалловыми металл-диэлектрическими образцами, Рис. 3.26 б (точка-пунктирная линия), составляла сотые доли процента. При достижении толщин 100 нм, Рис. 3.26 б (сплошная линия) разница практически стремилась к нулю, в сравнении с металл-ситалл структурами, Рис. 3.26 б (пунктирная линия).

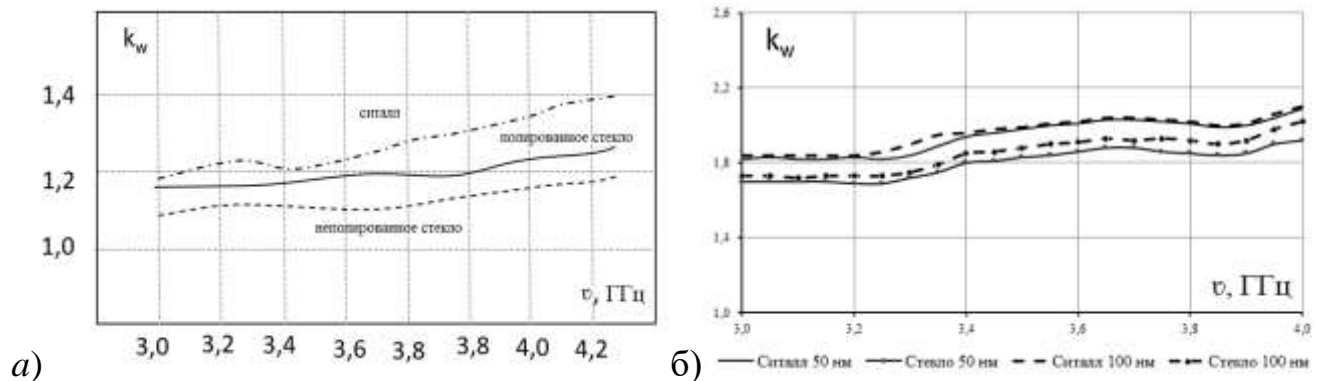


Рис. 3.26. Рабочие зависимости коэффициента стоячей волны при неполном перекрытии волновода для металлизации на подложках различного типа: а) – для сверхтонкой плёнки, 7 нм; б) – для тонких плёнок, 50 и 100 нм.

Сравнение зависимостей взаимодействия ЭМ волн от частоты с образцами на основе твёрдых [255] и гибких [228] подложках, в серии экспериментальных исследований на векторном анализаторе P4226, глава 2, показало сложные отличия характеристик. При этом, стоит отметить, что рабочие характеристики на Рис. 3.27 не учитывают влияние направленных ответвителей. Так, коэффициент стоячей волны для металл-диэлектрических структур на ситалловых подложках, Рис. 3.27 а,

в большинстве частотного отрезка выше КСВН для МДС соответствующих толщин металлизации, осаждённых на лавсановых подложках.

Коэффициент пропускания имел более сложную зависимость от типа подложки, Рис. 3.27 б. Рассчитан коэффициент поглощения на основании закона сохранения энергии.



| Маркеры | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------|--------------|--------------|----------------|--------------|
| Позиция | 2,400000 ГГц | 3,000000 ГГц | 3,700000 ГГц | 4,000000 ГГц |
| Tr5Si | -21,719 дБ | -23,885 дБ | -24,331 дБ (r) | -23,232 дБ |
| Tr10L | -21,781 дБ | -23,915 дБ | -24,367 дБ (r) | -23,278 дБ |
| Tr10Si | -21,595 дБ | -23,563 дБ | -24,503 дБ (r) | -23,430 дБ |
| Tr10L | -21,722 дБ | -23,849 дБ | -24,296 дБ (r) | -23,190 дБ |

Рис. 3.27. Исходные зависимости коэффициентов отражения и пропускания в измерительной схеме с направленными ответвителями, при взаимодействии с металло-диэлектрическими структурами, осаждёнными на твёрдых (графики Tr5Si и Tr10Si) и гибких (графики Tr5L и Tr10L) подложках.

Максимум поглощения для металлизации, осаждённой на гибкие лавсановые подложки [228], смещается в сторону больших толщин, в сравнении с металлизацией на подложках из ситалла [74], и лежит на уровне 7-8 нм, Рис. 3.28. Стоит отметить, что при увеличении частоты, разница между частотными зависимостями уменьшалась.

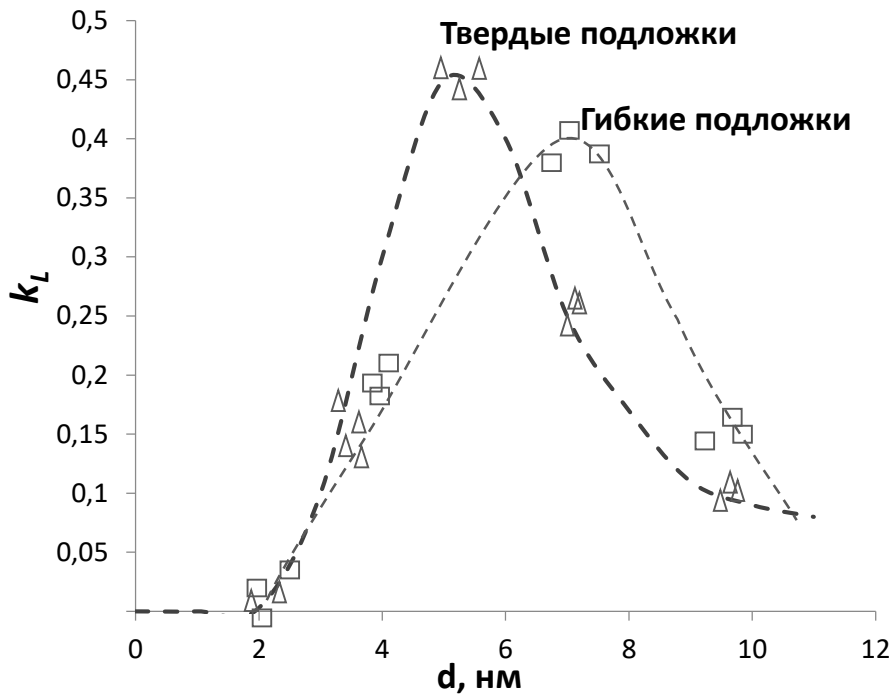


Рис. 3.28. Сводные значения коэффициента поглощения k_L , рассчитанные из сравнительной серии зависимостей пропускания и отражения, полученной на ВАЦ Р4226 на ситалловых (Δ) и лавсановых (\square) подложках.

На предельных экспериментальных частотах 24 – 25 ГГц, отличие между металлами, осаждёнными на ситалл и стёкла, практически отсутствовало, даже для сверхтонких плёнок. Спектры ослабления, отвечающие за прошедшую мощность, имели аналогичную тенденцию.

Влияние типа подложки на спектры отражения и пропускания электромагнитного излучения в случае с углеродными [225, 254] и органическими [227, 253] плёнками, осаждаемыми методом полива, практически не наблюдалось,

за счёт общего слабого взаимодействия последних с излучением гигагерцового диапазона.

Если же рассматривать отличия частотных зависимостей взаимодействия с наноразмерными проводящими плёнками, полученными различными методами нанесения, то стоит отметить, что при взаимодействии электромагнитного излучения со сверхтонкими плёнками, образцы, полученные ионным методом осаждения, имели меньшие коэффициенты ослабления при больших толщинах,

Рис. 3.29.

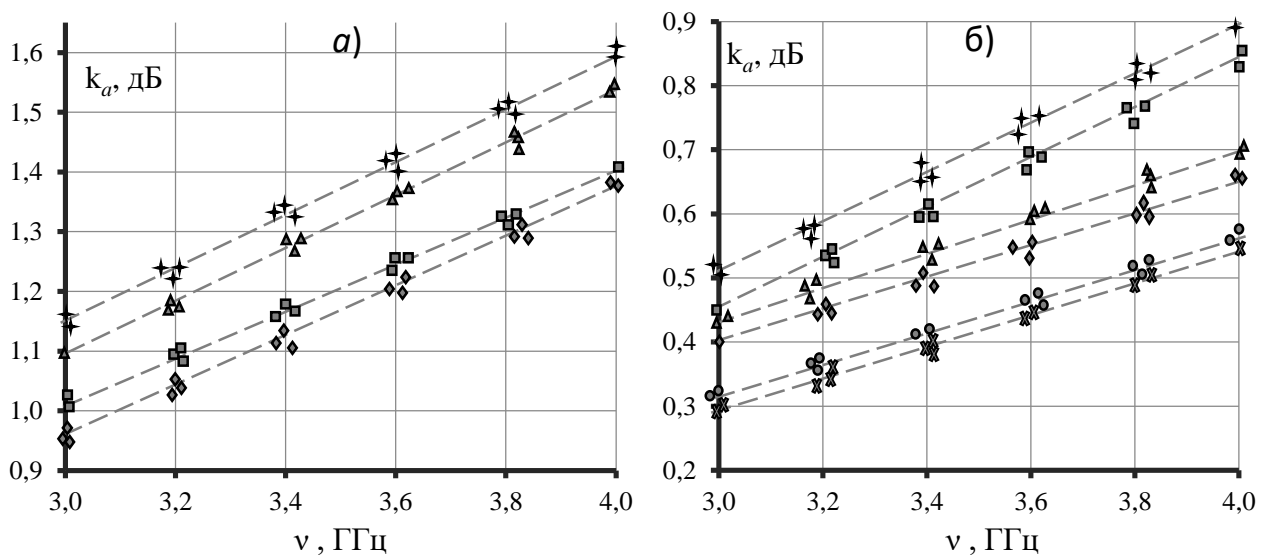


Рис. 3.29. Коэффициенты ослабления в волноводном пространстве при частичном его перекрытии образцами 15×15 мм, полученных ионным ($\square, \diamond, \times$) и магнетронным ($+, \Delta, \circ$) методами осаждения: а) металлизированная среда толщиной 5 нм ($+, \square$) и 10 нм (\diamond, Δ); б) проводящая среда 20 нм ($+, \square$), 30 нм (\diamond, Δ) и 50 нм (\circ, \times).

В общем, стоит отметить, что наиболее чувствительными к технологии получения среды взаимодействия оказались сверхтонкие плёнки металла. Так, например, при измерениях спектров прохождения в волноводном пространстве 34×72 мм, с частичным его перекрытием образцами площадью 15×15 мм, для плёнок алюминия толщинами 10 нм, напылённых магнетронным методом [255],

коэффициент ослабления больше, чем у плёнок, полученных ионным методом [254] толщинами 5 нм, Рис. 3.29 а.

Для относительно массивных плёнок, при толщинах более 20 нм в сравнении с меньшими, роль методов в частотных зависимостях не столь значительна. В большей степени представляют интерес зависимости, связанные с поглощением ЭМП. На Рис. 3.30 приведены зависимости $k_a = k_a(\nu)$ для пленок из алюминия различной толщины при магнетронном и ионном напылении в полосе частот панорамного измерителя Р2-56.

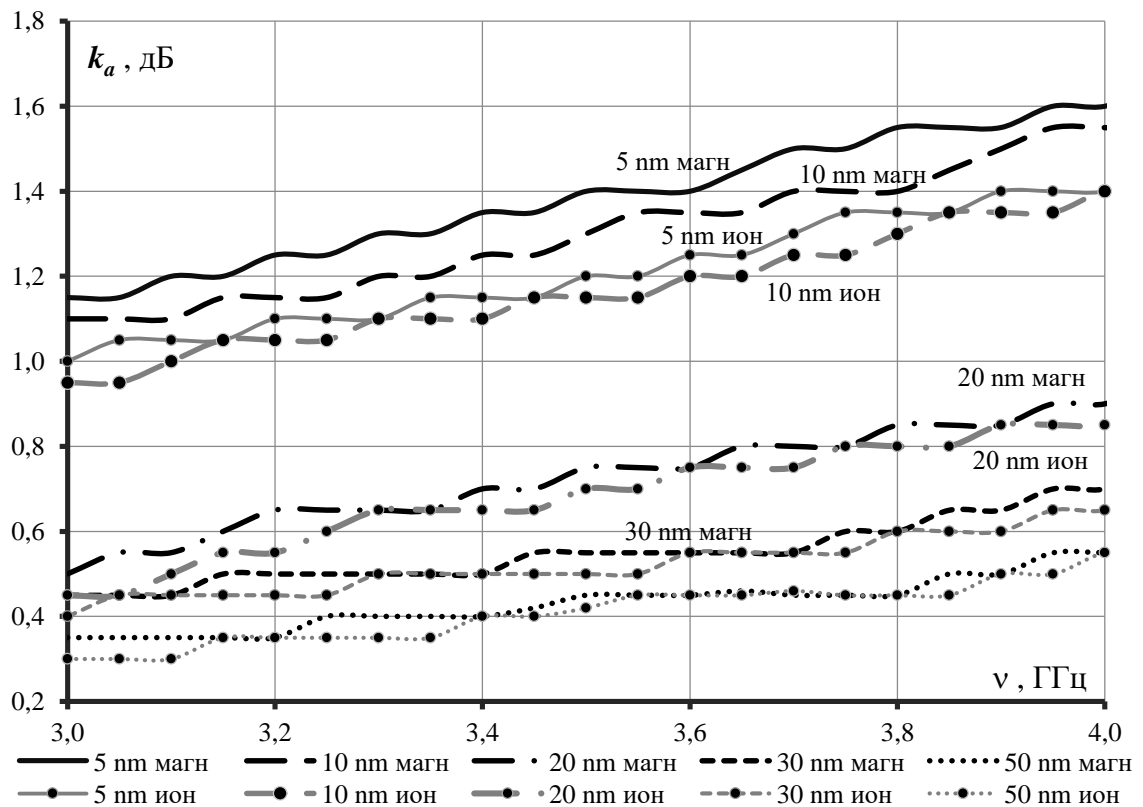


Рис. 3.30. Зависимости ослабления от частоты для пленок из алюминия толщиной от 5 до 50 нм при магнетронном и ионном напылении.

На Рис. 3.31 приведены зависимости $k_a = k_a(d)$ для пленок из алюминия и меди при магнетронном и ионном напылении.

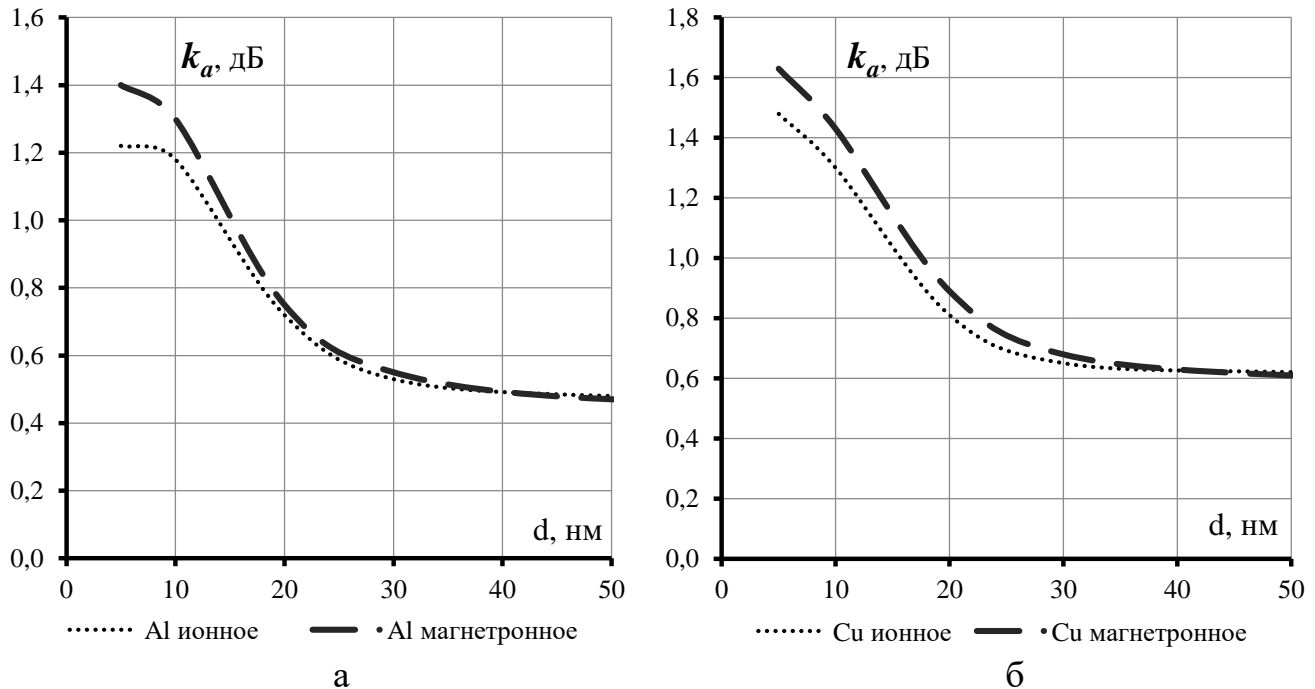


Рис. 3.31. Зависимости $k_a = k_a(d)$ на $\nu = 3.5$ ГГц для пленок при магнетронном и ионном напылении: а - из алюминия; б - из меди.

Из зависимостей, приведенных на Рис. 3.31, следует, что при ионном напылении anomalously высокое поглощение менее ярко выражено, а влияние подложки на дифракционные характеристики пленок в этой области незначительно. Как подтверждение, можно рассмотреть частотную зависимость коэффициента ослабления падающей волны алюминиевыми плёнками из технологической партии образцов [228], описанных в предыдущем абзаце для сверхтонких плёнок, Рис. 3.29 а. Коэффициенты прохождения и отражения образцов с металлизацией 20, 30 и 50 нм, полученных двумя методами, лежат в пределах 1% – 5%. Как пример, на Рис. 3.29 б представлено равномерное уменьшение прохождения ЭМ, при увеличении нанесённого алюминия.

По аналогии с частотными зависимостями пропускания, отражение электромагнитных волн для ионного метода лежит выше значений метода распыления магнетроном. Данное различие прослеживается для плёнок с толщинами более 50 нм, Рис. 3.32.

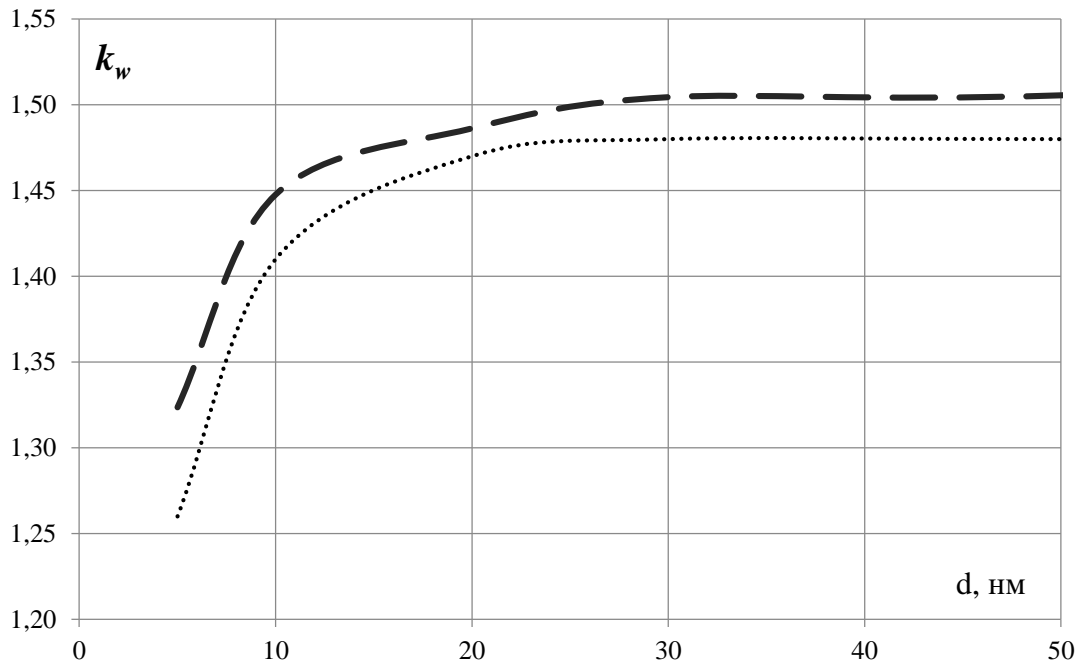


Рис. 3.32. Влияние метода осаждения на коэффициент стоячей волны при увеличении толщин металлизации: метод ионного (пунктир) и магнетронного (точки) распыления мишени.

Анализируя общую картину экспериментальных зависимостей изменения спектров взаимодействия с образцами, полученных двумя методами, можно утверждать, что ионное осаждение обеспечивает более равномерную структуру металлического слоя, который обладает лучшими оптическими характеристиками. Это обусловлено тем, что равномерное, медленное осаждение атомов, выбиваемых посредством ионного пучка, позволяет получить более равномерную атомную структуру растущей плёнки.

Так, приведённые ниже зависимости коэффициентов стоячей волны и ослабления от длины падающей электромагнитной волны, полученных при измерениях в закрытом волноводном тракте для образцов алюминия на ситалле, осаждённого ионным и магнетронным методами, доказывают это утверждение, Рис. 3.33.

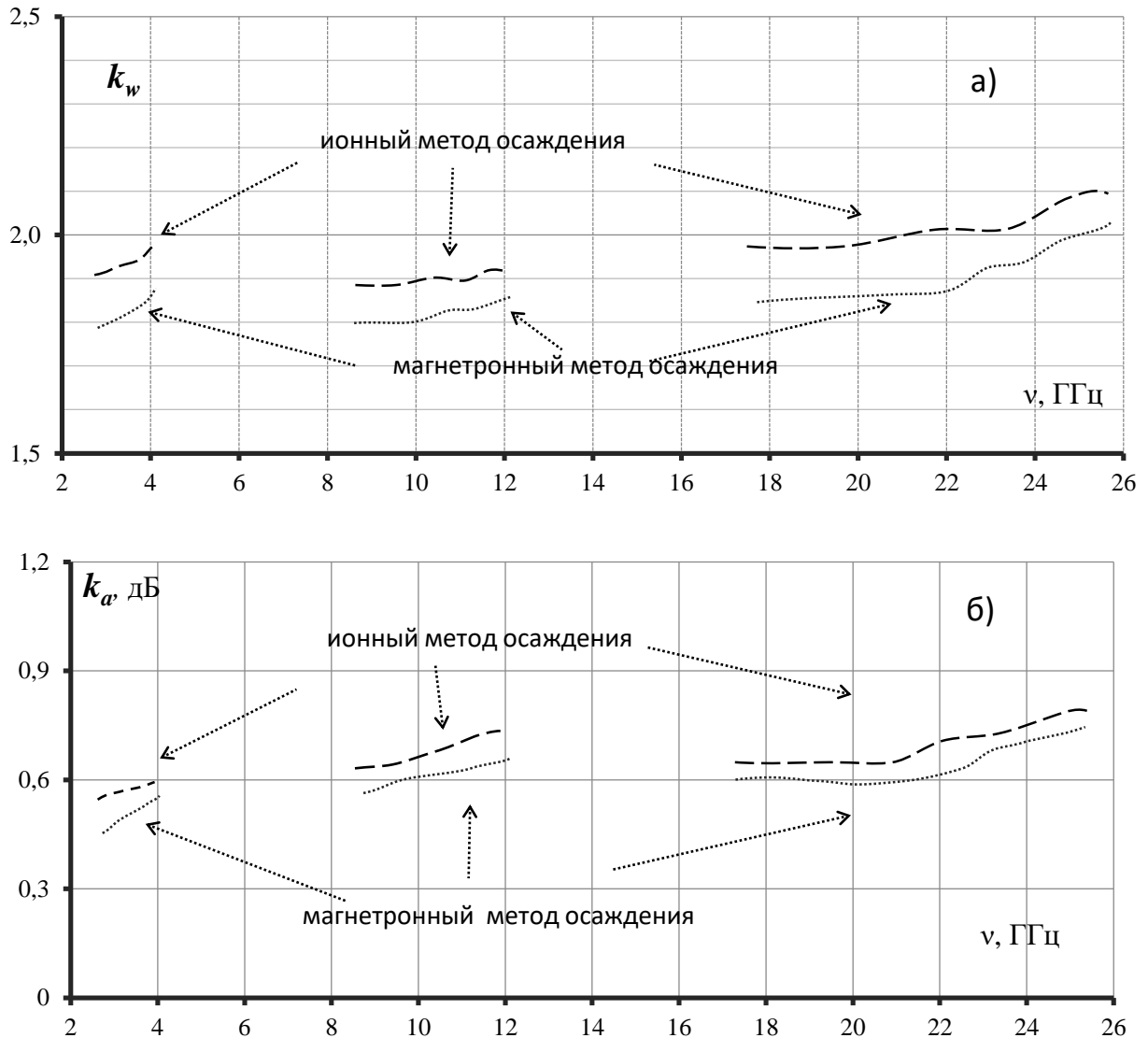


Рис. 3.33. Сравнительная компиляция в трёх рабочих поддиапазонах коэффициентов стоячей волны k_w и ослабления k_a при взаимодействии с металлизацией, полученной ионным и магнетронным методами осаждения.

Как замечание, для характеристик взаимодействия радиофизического излучения, представленных на Рис. 3.33, с образцами, имеющими отношение площади металлизации к площади поперечного сечения волновода 0,092, при толщинах до 100 нм, наблюдается рост характеристик на краях частотных поддиапазонов, ограниченных резонансными свойствами волноводных систем. Это

возрастание связано с уменьшением длины волны падающего излучения при неизменной площади образца.

Как в случае спектров отражения, так и для зависимостей прошедшей волны на отрезке частот 2 – 25 ГГц практически отсутствует явная частотная зависимость как для ионного, так и для магнетронного методов получения образцов.

Аналогичные зависимости влияния методов нанесения, также прослеживаются для других видов материалов. Например, коэффициент ослабления плёнок меди при идентичных условиях получения выше, чем у алюминия Рис. 3.34, на частоте 3,5 ГГц и тенденция меньшего ослабления сохраняется практически до толщин металлизации 20 нм.

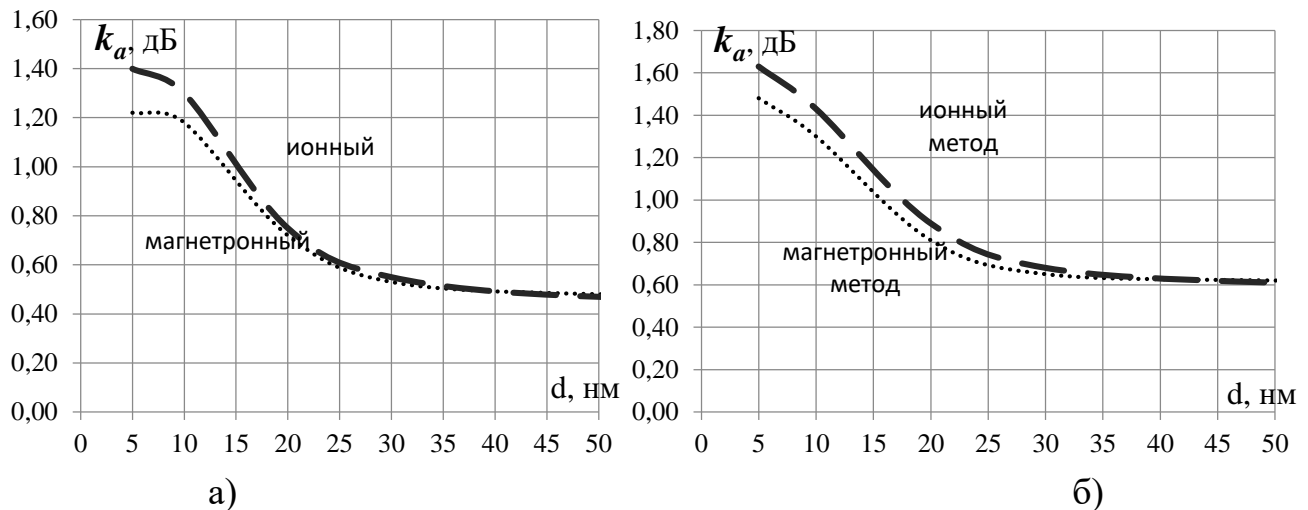


Рис. 3.34. Сравнения тенденции изменения различия в коэффициентах ослабления для плёнок алюминия (а) и меди (б), выращенных магнетронным и ионным методами на частоте 3,5 ГГц, при неполном перекрытии волновода.

3.3. Взаимодействие СВЧ излучения с кремнием и углеродными материалами

С точки зрения исследования спектров высокочастотного излучения гигагерцового диапазона, в представляемой работе можно выделить отдельную подгруппу объектов взаимодействия, в которую вошли кремний, углерод и ряд

органических материалов, имеющих свойства слабо легированных и собственных полупроводников. Основной вектор исследований был сосредоточен на изучении изменения спектра электромагнитных волн после взаимодействия с плёнками, полученными различными способами из гаммы исходных материалов. Нужно сразу заметить, что, в большинстве своем, в плёночном исполнении перечисленные выше искусственные среды слабо взаимодействуют с волновой энергией сантиметрового диапазона. Однако, в ряде случаев, спектральные характеристики были заметно изменены после пропускания и отражения. Из проведённого широкого ряда экспериментов, ниже приводятся наиболее удачные, которые и нашли свое описание в публикациях [225, 227, 253, 254].

Так же, как и исследования закономерностей взаимодействия ЭМ волн с металлическими средами, в экспериментах с полупроводниковыми средами, первичные исследования высокочастотных свойств плёнок, осаждаемых из суспензий, полученных из наноструктурированных порошков углерода и кремния, раздел 2.4 второй главы, осуществлялись в трех поддиапазонах на трех измерительных СВЧ схемах, собранных на панорамных измерителях КСВ и ослабления P2-56, P2-61, P2-66, раздел 2.1 второй главы. В качестве связывающего с предыдущими исследованиями, в углеродной серии повторялись измерения коэффициентов ослабления и стоячей волны для алюминия.

Зависимость ослабления на частотах 3 – 4,2 ГГц, Рис. 3.35, слева, показала достаточно малые значения и слабую зависимость от длины волны падающего излучения. Однако, уже на этом участке наглядно видно, что в данном частотном диапазоне взаимодействие волновой энергии с наноструктурированной фазой заметно выше. Эта разница еще более существенна на частотах от 8,5 до 11,5 ГГц. Для фуллерена C_{60} и смеси фуллеренов $C_{60}+C_{70}$ ослабление составляет 0,8 дБ, что

более чем на полпорядка больше значений низкочастотного поддиапазона измерений. Для композитных ФСМ структур ослабление осталось на прежнем уровне.

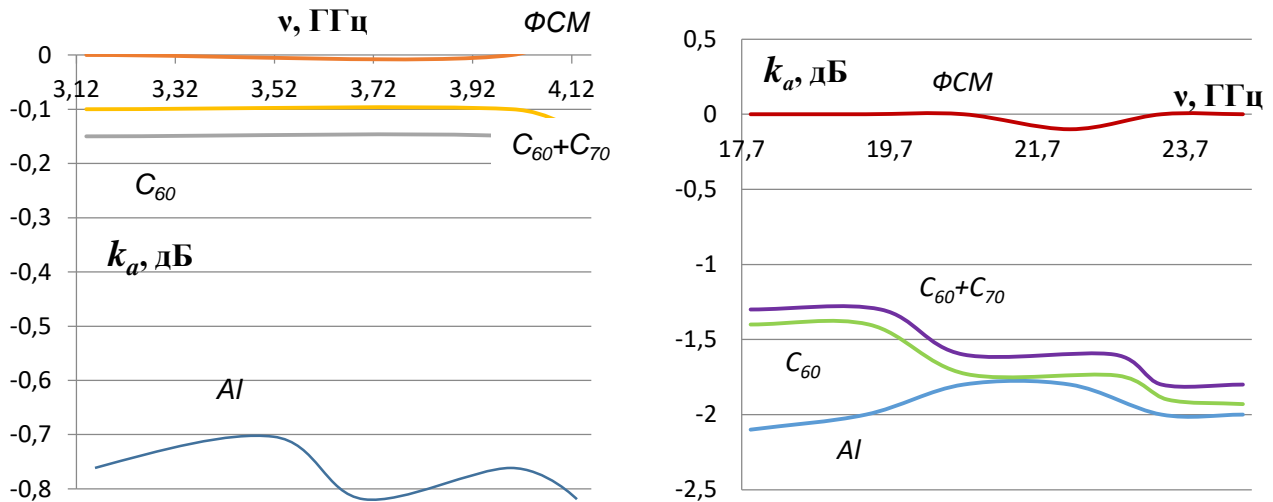


Рис. 3.35. Сравнительная частотная зависимость коэффициентов ослабления углеродных модификаций с алюминием в диапазоне частот 3 – 4,2 ГГц, слева, и 17,8 -24,5 ГГц, справа. Коэффициент ослабления приводится без модуля.

Измерения в частотном диапазоне 17,82 – 24,48 ГГц показали еще большее увеличение измеряемого параметра, как внутри данного диапазона, так и по сравнению с предыдущими диапазонами. Для фуллерена C_{60} и смеси фуллеренов $C_{60}+C_{70}$ наблюдается прирост увеличения ослабления с увеличением частоты. Так, на частоте $\nu = 17,82$ ГГц, для C_{60} , $k_a = -1,4$ дБ, а для композита $C_{60}+C_{70}$, $k_a = -1,35$ дБ. На частоте $\nu = 24,48$ ГГц, для C_{60} , $k_a = -1,9$ дБ, а для смеси $C_{60}+C_{70}$, $k_a = -1,8$ дБ. Для исходных фуллеренсодержащих материалов ослабление так и осталось без изменения, а алюминиевая пластинка дает ослабление около -2дБ.

Частотные зависимости коэффициента стоячей волны аналогичны и на низких частотах значительно отличаются от отражающих свойств алюминия. Однако отличие между фуллеренсодержащим материалом и C_{60} , $C_{60}+C_{70}$ составляло

0,2 дБ. На отрезке частот от 8,5 ГГц до 11,5 ГГц, Рис.3.19 слева, виден заметный прирост $k_w = 1,5$ дБ, для C_{60} и $C_{60}+C_{70}$, в сравнение с алюминием 2,3 дБ и фуллеренсодержащим материалом 1,1 дБ.

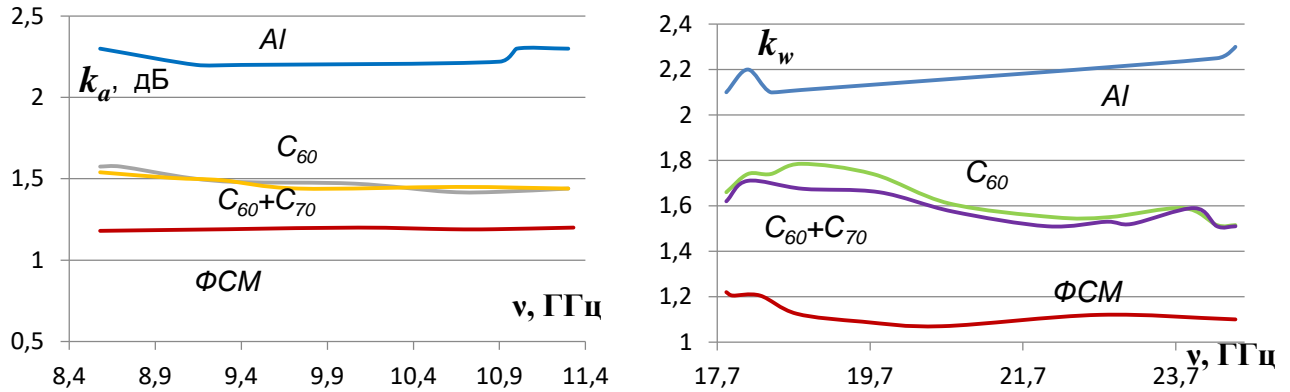


Рис. 3.36. Частотная зависимость коэффициентов стоячей волны и ослабления углеродных модификаций в сравнении с алюминием в диапазоне частот 8,5 – 11,5 ГГц, слева, и 17,8 -24,5 ГГц, справа. Коэффициент ослабления приводится по модулю.

В частотном диапазоне 17,8 – 24,5 ГГц образцы с плёнками C_{60} и $C_{60}+C_{70}$ показали первоначальный рост ослабления до 1,8 дБ, а затем спад до 1,5 дБ на частоте 20 ГГц в сравнении с относительно неизменным k_w у фуллеренсодержащих материалов, Рис. 3.36 справа.

В следующей приведенной серии спектральных исследований, в диапазонах 2,5 - 4 ГГц и 8,2-12 ГГц, были осаждены углеродные плёнки на подложки двух типоразмеров: 6×6 мм, для волноводов размером 23×10 мм, и 18×18 мм, для исследований волноводных измерительных секций соответствующего диапазона частот. Задействовался фуллерен двух типов, фуллеренсодержащий водный раствор (молекулярно-коллоидный фуллерен), имеющий чистоту 99.9 % [226], обозначающийся в международной литературе как Fullerene water system (FWS), и твердофазный порошок полученный методом распыления графита [243], имеющий чистоту 99,5%.

Плёночные образцы FWS осаждались из растворов суспензированного C_{60} , полученного из фуллерена, растворенного в 25 мл N-метилпирролидоне, при длительном перемешивании с постепенным добавлением дистиллированной воды до 100 г.

В качестве растворителей для порошкового C_{60} был задействован дихлорметан. Особенности формирования образцов описаны в Главе 2, а также рассмотрены в работе [225]. Чтобы избежать частых повторений, были введены обозначения: FFWS – образцы, осаждённые из водных растворов C_{60} ; FDCM – из суспензий из дихлорметана. При измерениях, требующих максимальную чувствительность, были задействованы две волноводные схемы, с применением TRL калибровки, Рис. 3.37 а.

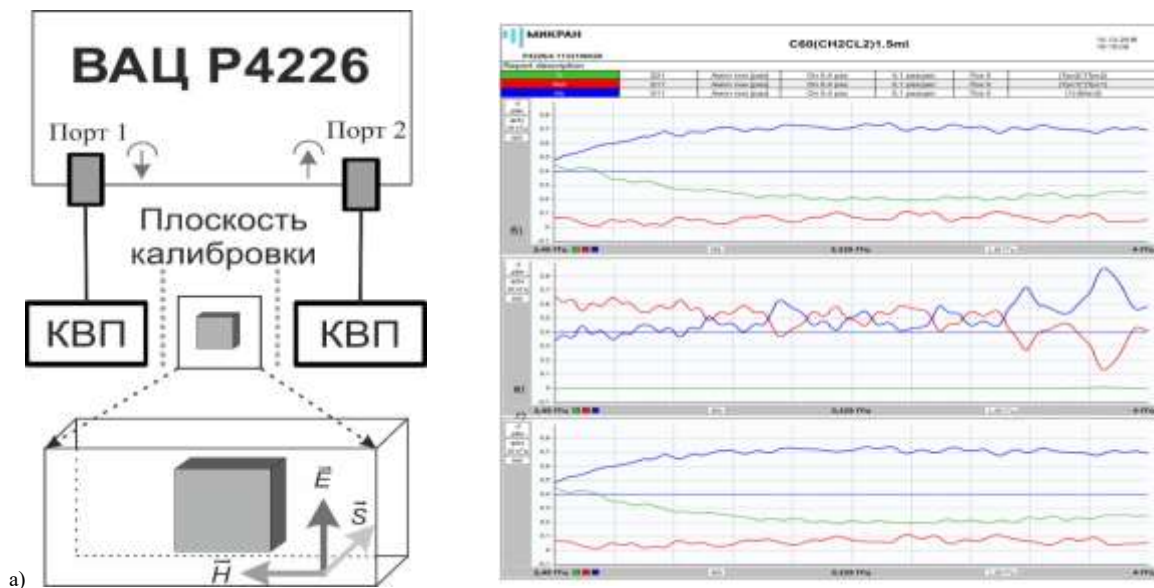


Рис. 3.37. Блок-схема на базе P4226 для измерений спектров взаимодействия с углеродными структурами (а) и рабочие спектры (б, в, г).

Размещение образцов в центре измерительной секции позволило получить максимум электрической составляющей основной моды H_{10} падающей волны. Измерительная секция представлялась в виде четырехполюсника, S-параметры

которой фиксировались анализатором спектра. Из общей матрицы, исходя из отношения соответствующих напряжений V определяющих:

$$S_{11} = \frac{V_{отр}}{V_{пад}} \text{ и } S_{21} = \frac{V_{прош}}{V_{пад}},$$

в качестве основных брались S_{21} и S_{11} , отвечающие прямому падению с первого порта. Мощность, рассчитываемая как:

$$P_{пад} = \frac{|V_{пад}|^2}{Z_B}, \quad P_{отр} = \frac{|V_{отр}|^2}{Z_B},$$

позволила вычислять коэффициенты отражения и пропускания, Рис. 3.38:

$$k_R = \frac{P_{отр}}{P_{пад}} = \frac{|V_{отр}|^2}{|V_{пад}|^2} = |S_{11}|^2 \text{ и } k_T = \frac{P_{прош}}{P_{пад}} = \frac{|V_{прош}|^2}{|V_{пад}|^2} = |S_{21}|^2.$$

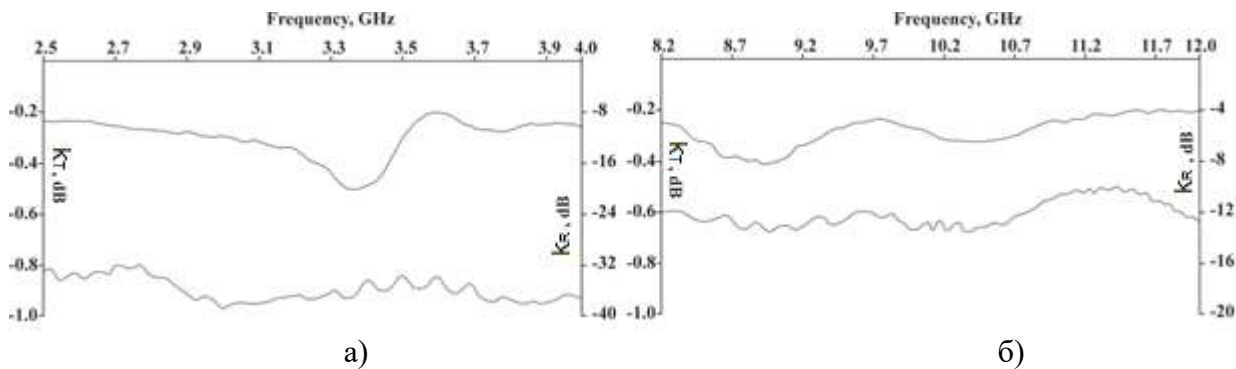


Рис. 3.38. Рабочие СВЧ спектры ЭМИ на 2.5-4 ГГц (а) и 8.2-12 ГГц (б) образцов: 1 – FFWS; 2 – FDCM.

Из соответствующего закона сохранения рассчитывался коэффициент поглощения:

$$k_L = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2.$$

Для сопоставления высокочастотных свойств углерода и органических соединений, Рис. 3.39, в данной серии эксперимента дополнительно исследовался органический прекурсор, изготовленный по аналогичной методике [226], раздел 2.4 второй главы, из 2 молей 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, который растворяли при перемешивании и нагревании в 25 мл 96%-ного этанола. Также

проводились непосредственные измерения взаимодействия СВЧ излучения с плёночными образцами, осаждаемых из раствора хлороформа [225].

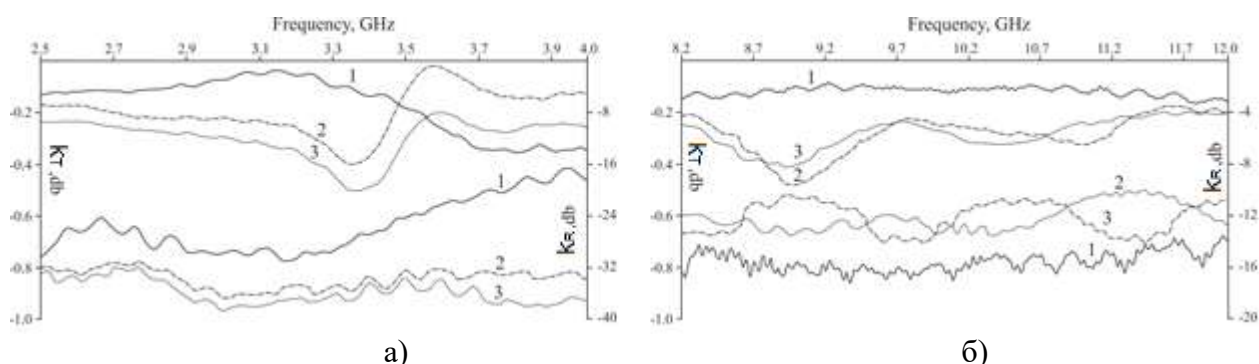


Рис. 3.39. Сравнительная серия углеродных и органических материалов на 2.5-4 ГГц (а) и 8.2-12 ГГц (б) образцов: 1 – FFWS; 2 – IMPH; 3 – FDCM.

Неоднозначность частотных характеристик коэффициентов пропускания и отражения, Рис. 3.39, подтверждает выше упомянутое утверждение о сложности природы взаимодействия излучения с тонкими углеродными и органическими плёнками. Однако, полученные зависимости позволяют в первом приближении определить специфику влияния внутренней структуры плёнок на электромагнитную волну. Поэтому для детального описания каждого из спектральных поддиапазонов были выбраны характерные частоты 3.4 ГГц и 9.1 ГГц, на которых наблюдается «провал» в графике зависимости коэффициента пропускания.

Взаимодействие с органическими средами. Исследование взаимодействия ЭМП с органическими материалами является многовекторной задачей, которая не имеет однозначных подходов и решений. Ниже представлена серия исследований взаимодействия электромагнитного излучения в диапазоне от 17 ГГц до 26 ГГц. Чтобы избежать физического контакта с исследуемыми образцами был задействован метод свободного пространства. Это также позволило частично уйти от проблематики геометрических размеров образца. В дополнение к описанным во второй главе схем на базе векторного анализатора цепей, Рис. 3.40 VNA, серии

“Панорама” Р4226, посредством фазостабильных коаксиальных кабелей КСФ26-13РН-13Н-700 к входному и выходному портам векторного анализатора подключались приёмная и передающая антенны типа П6-40/1.

Для частичной компенсации переотражённой мощности, при измерении S-параметров, в начале и в конце измерений проводились поверки с использованием TRL калибровки в свободном пространстве [253]. Органические структуры на молекулярной основе изатин- β -анил $C_{14}H_{10}N_2O$ (I β A), модифицированные посредством добавления группы NH - фенилгидразон изатина $C_{14}H_{11}N_3O$ (PHI) описанные в главе 2, осаждённые на стеклянные подложки, размещались на диэлектрических держателях в дальней зоне.

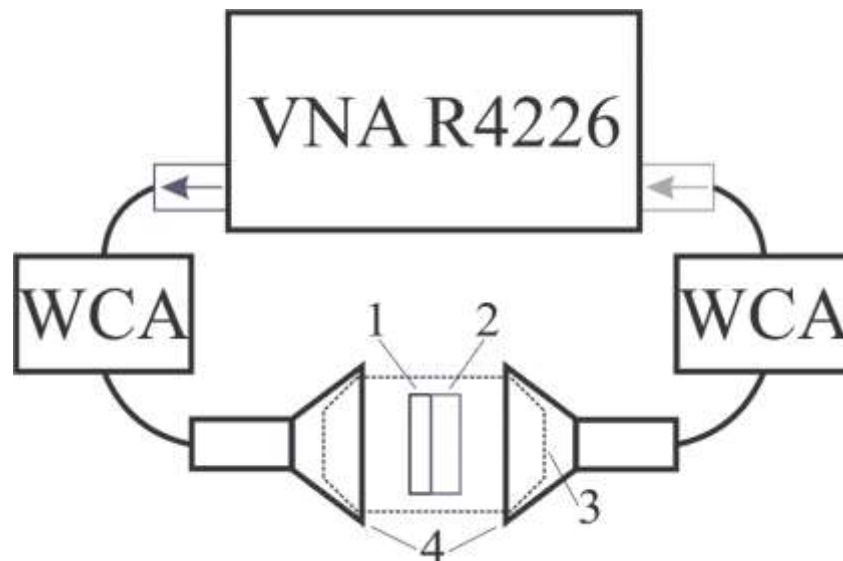


Рис. 3.40. Структурная схема для измерения органических структур системы: 1 - исследуемый образец; 2 - диэлектрическая подложка; 3 - диэлектрическая линза; 4 - рупорные антенны.

Особенность природы высокоомной резистивности модифицированных изатин- β -анилов потребовала увеличения чувствительности измерительной аппаратуры и точности калибровки высокочастотной схемы. Из большого набора параметров, которые способен измерить векторный анализатор, были выбраны S-параметры, с помощью которых можно получить значения отношений прошедшей

и отраженной мощности к падающей. Из пересчитанных S -параметров, коэффициенты отражения и пропускания, Рис. 3.41. а, б, позволили вычислить коэффициент потерь, Рис. 3.41. с.

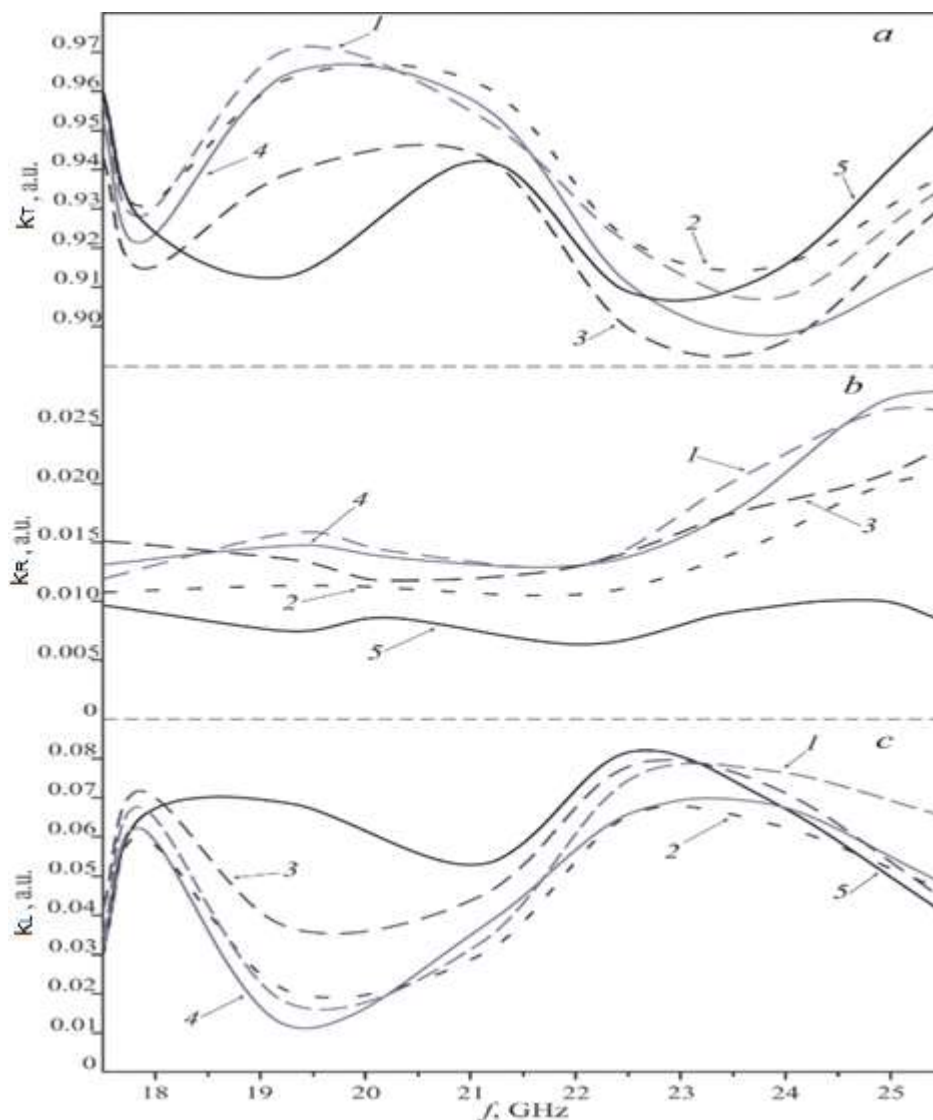


Рис. 3.41. Спектральные зависимости серии модернизированных изатин- β -анилов: 1) I β A, 2) PNI, 3) PNVI, 4) PNFI, 5) чистое стекло. а) – пропускание, б) – отражение, с) – потери.

Общий массив частотных зависимостей показал [227, 253], что механизм взаимодействия достаточно сложен и обусловлен нетривиальной природой проводимости в органических плёнках. Полученные коэффициенты пропускания

электромагнитной волны показали, что в промежутке до 24 ГГц у большинства исследуемых образцов этот параметр выше, чем у чистой подложки без какого-либо покрытия. Данное явление может объясняться тем, что фронт падающей волны неидеально плоский, а комбинация изатин- β -анил $C_{14}H_{10}N_2O$ и группы NH - фенилгидразон изатина совместно со стеклянной подложкой образует линзу, способной фокусировать падающее излучение и направлять дополнительную энергию в приемную антенну.

Коэффициент пропускания показал, что производные исходной составляющей органического вещества могут менять частотные зависимости. Так на частоте 24 ГГц коэффициент k_T у ИВА уменьшается практически до девяноста пяти процентов. Этот же материал показывает и минимальное ослабление, при пропускании 97 % падающей мощности, на частоте 19,5 ГГц. Наибольшее ослабление из всей серии синтезированных материалов зафиксировано у органической структуры РНВІ, которая имела коэффициент пропускания $k_T = 89\%$ на частоте в 23,4 ГГц.

3.4. Разрушающие воздействия ЭМП на проводящие структуры

Как было отмечено в главе 1, одним из важных вопросов взаимодействия электромагнитного поля с объектами является внесение структурных изменений в неоднородные среды. В начале данного подраздела стоит сразу оговориться, что понятие предельного взаимодействия электромагнитного излучения с тонкими плёнками подразумевает необратимое их разрушение. Также, следует отметить, что чёткого параметра, определяющего степень изменения структуры материала, подобрать достаточно сложно.

На ранних этапах исследования по изучению взаимодействию ЭМП с электронными приборами, [256, 10, 17], мерой деградации был отказ интегральных микросхем при длительном воздействии излучения на работающую схему.

Трудности, в этом случае, возникали с четкой оценкой геометрических параметров плёнок, которые осаждались в смешанном технологическом цикле с другими компонентами радиоэлектронной промышленности: полупроводниковые слои, изолирующие диэлектрики и так далее. Поэтому, учёт взаимного влияния представляется задачей, которая решается неоднозначно.

Первоначально, при проведении серии экспериментов по непосредственному воздействию импульсных электромагнитных полей, исследовалась стойкость группы приборов бытового назначения [257, 14, 16]. Собранная на базе магнетрона МИ-387 испытательная установка включала в себя также аттенуатор и волноводную секцию, см. глава 2, раздел 2.1.

Импульсная мощность достигала 25...28 кВт, с напряжённостью электрического поля порядка 120...130 кВ/м, при скважности в 10^4 и длительности импульса в 1 мкс. При проведении исследований измерялись крутизна переднего и заднего фронтов импульса. Количество импульсов задавалось с блока управления от 1 до 10^4 или задавалось время воздействия до 30 минут. Частота СВЧ генератора 3,05 ГГц. Испытательные секции волноводов имели поперечные сечения 34×72 мм или 45×90 мм. В качестве объекта исследований использовались микросхемы 155, 555, 561, 174 серий, биполярной и КМОП технологий с размерами чипа от 1×1 до $2,5 \times 2,5$ мм, количеством элементов на чипе $10^3 \dots 10^4$, с 14 или 16 выводами, в пластмассовом корпусе. По своему функциональному назначению исследуемые микросхемы представляют собой триггеры, различные логические элементы, счетчики, дешифраторы. Эти исследования были проведены более 20 лет назад [16, 256] и др. В то время доминировал имитационный подход и в качестве меры стойкости использовалась удельная энергия, выделяемая проходящим током через прибор – так называемый критерий Вунша-Белла [256]. Результаты исследований по воздействию на электронные компоненты, в основном с имитационным

подходом к данному вопросу, наиболее полно, на то время, представлены в монографии [9]. Проведенные испытания в волноводе на микросхемы относятся к непосредственному воздействию на ИМС [257] и достаточно хорошо соотносятся с результатами по имитационному воздействию [9].

Важным аспектом при воздействии электромагнитной волны на работающую микросхему являлся поляризационный фактор. Это утверждение подтверждается статистикой сбоев в экспериментах, когда грань микросхемы была параллельна вектору напряженности электрической компоненты воздействующего поля. При данной ориентации сбой в работе и выход приборов из строя происходили при меньших значениях импульсной мощности и при меньшем количестве импульсов в пачке импульсов. Как основное заключение, было высказано, наличие антенного эффекта, обусловленного совпадением грани ИМС с элементарными излучателями Герца или Гюйгенса [12, 16].

Снятие защитных слоев микросхем, для визуального контроля топологии микросхемы, подтвердило деградацию как рабочих шин, так и контактных площадок микросхем, путем выгорания металлизации, Рис. 3.42.

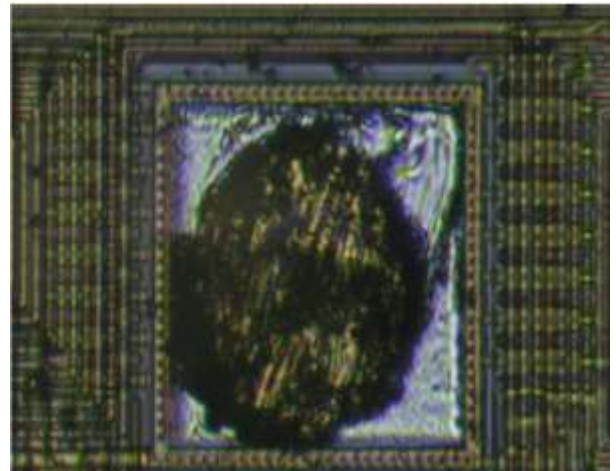
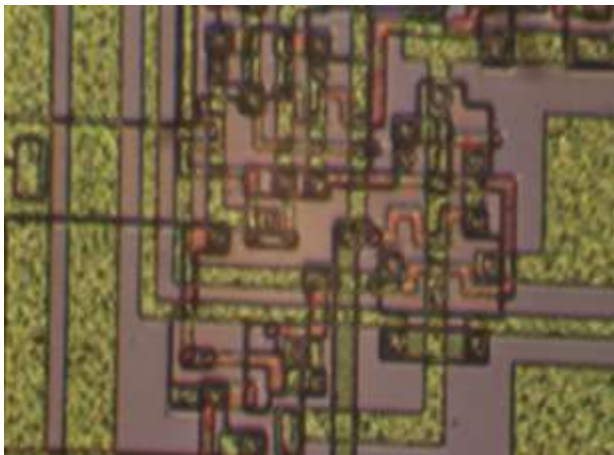


Рис. 3.42. Деградация проводящих шин, слева, и контактных площадок, справа, интегральных микросхем.

В дальнейшем были проведены исследования с ИМС с более высокой степенью интеграции: ATtiny15 и PIC16F628 – микроконтроллеры, RX6xxx/TH6xxx – приемники и передатчики, TLC549IP и AD7243 – АЦП и ЦАП, 24LC16, 27C256-20FA флеш память.

Из работ по воздействию на электронную аппаратуру следует отметить оригинальные исследования по воздействию на электронную аппаратуру с жидкокристаллическим экранами (ЖКЭ), которые позволяли дистанционно анализировать работу устройств при воздействии ЭМП без дополнительных искажений подводными линиями сигналов – это электронные часы, калькуляторы и мобильные телефоны. Размеры данных устройств не позволяли проводить исследования в волноводе, поэтому они размещались возле открытого конца волновода. Каждый из приборов помещался на собственные специализированные держатели в открытом пространстве на расстоянии 5 - 7 см от выхода волновода 72 x 34 мм. Средняя мощность излучения составляла более 2 Вт при максимальной импульсной мощности 20 кВт. Электронные устройства помещались под различным углом к вектору падающей волны. Однако, наиболее характерными были две ориентации. Первая - плоскость основной микросхемы, отвечающая за общую работу, была параллельна вектору напряженности электрической компоненты падающей волны. Вторая - при которой плоскость интегральной микросхемы была перпендикулярна этому вектору.

Начальная статистика наработки устройств на отказ, была проведена на малых приборах, единичных микросхемах. Так, зависимость сбоя и выхода устройства из строя, для ориентации плоскости управляющей микросхемы и жидкокристаллического экрана, перпендикулярна вектору напряженности падающей волны, приведена ниже, Таблица 3.1. При этом, работоспособность самого экрана оставалась неизменной, а нарушения фиксировались в работе микросхемы.

Таблица 3.1.

| | | | | | | | |
|----------------------------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|------------|
| <i>Импульсная мощность, Вт</i> | 200 | 630 | 2000 | 6300 | 20000 | 20000 | 20000 |
| <i>Напряженность, В/см</i> | 120 | 230 | 400 | 730 | 1300 | 1300 | 1300 |
| <i>Количество импульсов, шт.</i> | 10000 | 1000 | 100 | 10 | 10 | 50 | 5000 |
| <i>Работа схемы</i> | Стабильная работа | Сбой работы | Сбой работы | Сбой работы | Стабильная работа | Сбой работы | Деградация |

Работоспособность систем визуализации обусловлена тем, что питающее напряжение элементарной ячейки составляло единицы вольт при потребляемой мощности 1 – 10 мВт. Эквивалентное сопротивление каждого сегмента составляло МОм, а это значительно превышало рабочие сопротивления входных и выходных цепей микросхем.

Статистики разрушающего воздействия ЭМ поля в зависимости от вектора напряженности, показала, что большинство сбоев и пробоев интегральных схем происходит при совпадении ее грани с вектором напряженности электрической компоненты Таблица 3.2

Таблица 3.2.

| | | | | | | | |
|----------------------------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <i>Импульсная мощность, Вт</i> | 10 | 20 | 200 | 200 | 2000 | 20000 | 20000 |
| <i>Напряженность, В/см</i> | 28 | 40 | 120 | 120 | 400 | 1300 | 1300 |
| <i>Количество импульсов, шт.</i> | 10000 | 500 | 1 | 100 | 10 | 1 | 10 |
| <i>Работа схемы</i> | Стабильная работа | Сбой работы | Стабильная работа | Сбой работы | Сбой работы | Сбой работы | Деградация |

Как подтверждение антенного эффекта, проведённая серия воздействий мощных импульсов на приборы, имеющие большие размеры (калькуляторы и мобильные телефоны), которые сопоставимы с длиной волны заполняющей радиоимпульса, показала аналогичные закономерности в сбое работоспособности, а общая статистика продемонстрировала, что отказ в данных устройствах происходит при меньших значениях падающей мощности, которая обеспечивала большую разность потенциалов за счет больших размеров самих приборов [257].

Воздействие на функциональные слои. Логическим завершающим этапом исследования разрушающего воздействия электромагнитного излучения на электронные компоненты, было изучение непосредственной имитации функциональных элементов микросхем [13, 33]. То есть, элементы токоведущих шин и контактных площадок отдельно имитировались процессами осаждения металлических плёнок ионным и магнетронным методами, раздел 2.4 главы 2. Первично, предельные значения воздействия волновой энергии определялись посредством визуального контроля поверхности материала. При этом, были задействованы методики, описанные в главе 2, с привлечением длиннофокусного поляризационного и интерференционного микроскопов, а также атомно-силовой и электронной микроскопии.

Для исследования динамики развития физических процессов в проводящих структурах МДС при воздействии мощных электромагнитных полей были проведены температурные измерения. Зависимости изменения температуры МДС с подложкой из ситалла от времени воздействия СВЧ-излучения и от толщины проводящей пленки показаны на Рис. 3.43.

Измерения температуры МДС, Рис. 3.43, с 5 нм плёнками были проведены только при воздействии 1 и 2 с., т.к. на третьей секунде МДС разрушилась.

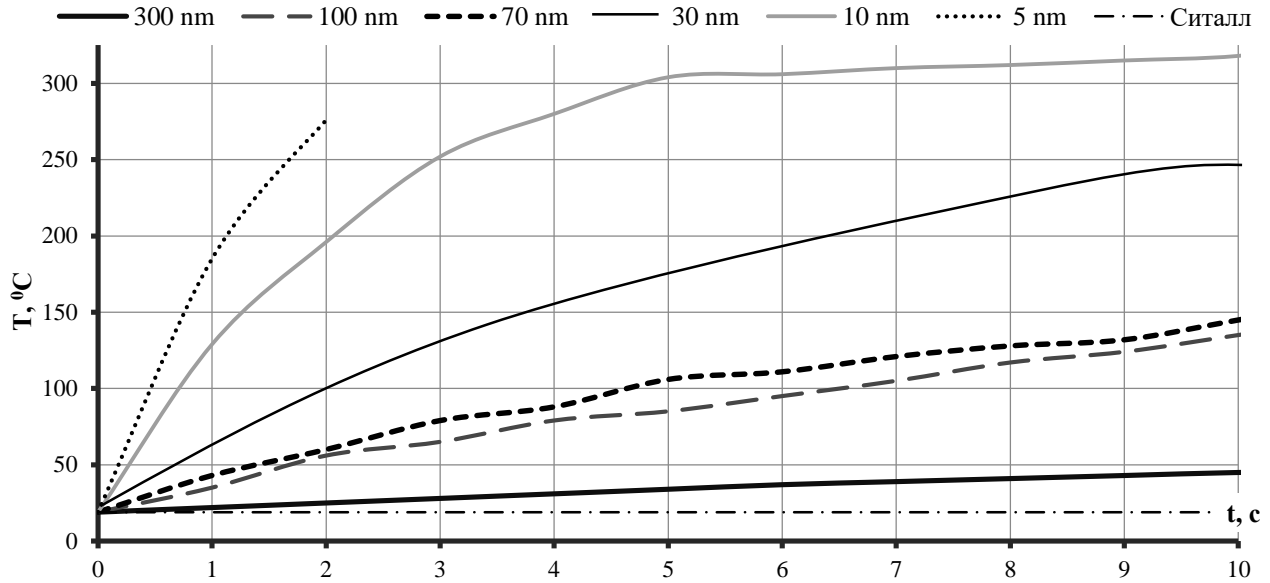


Рис. 3.43. Зависимости температуры МДС с подложкой из ситалла от времени воздействия СВЧ-излучения для различных толщин алюминиевой пленки.

Зависимости изменения температуры МДС с подложкой из стекла приведены на Рис. 3.44. МДС с алюминиевой пленкой толщиной 5 нм разрушилась после первой секунды.

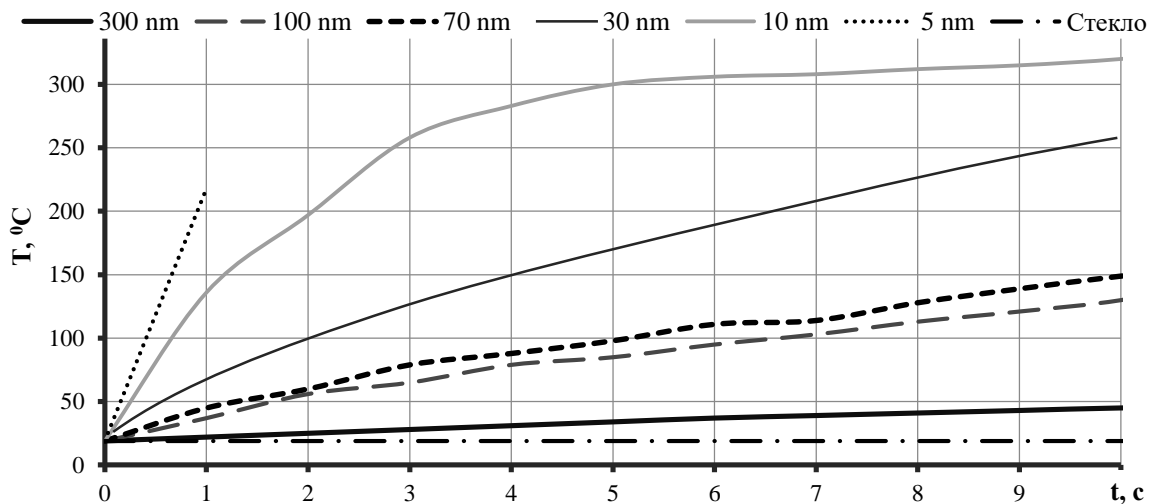


Рис. 3.44. Зависимость температуры МДС с подложкой из стекла от времени воздействия СВЧ-излучения для различных толщин алюминиевой пленки.

Измерения показали, что динамика нагрева практически не зависит от материала подложки и определяется толщиной плёнки и временем воздействия. Установлено, что самая большая скорость роста температуры у плёнки из алюминия толщиной 5 нм. Это коррелируется с тем, что проводящие пленки толщиной от 3 до 7 нм имеют самое большое значение коэффициента поглощения. Поэтому при этих толщинах преобразование энергии СВЧ-поля в тепловую энергию максимально. Показательной является зависимость температуры МДС для различных толщин плёнок алюминия за одну секунду воздействия СВЧ-излучения, Рис. 3.45. Возле экспериментальных точек обозначены их толщины и измеренная пирометром температура.

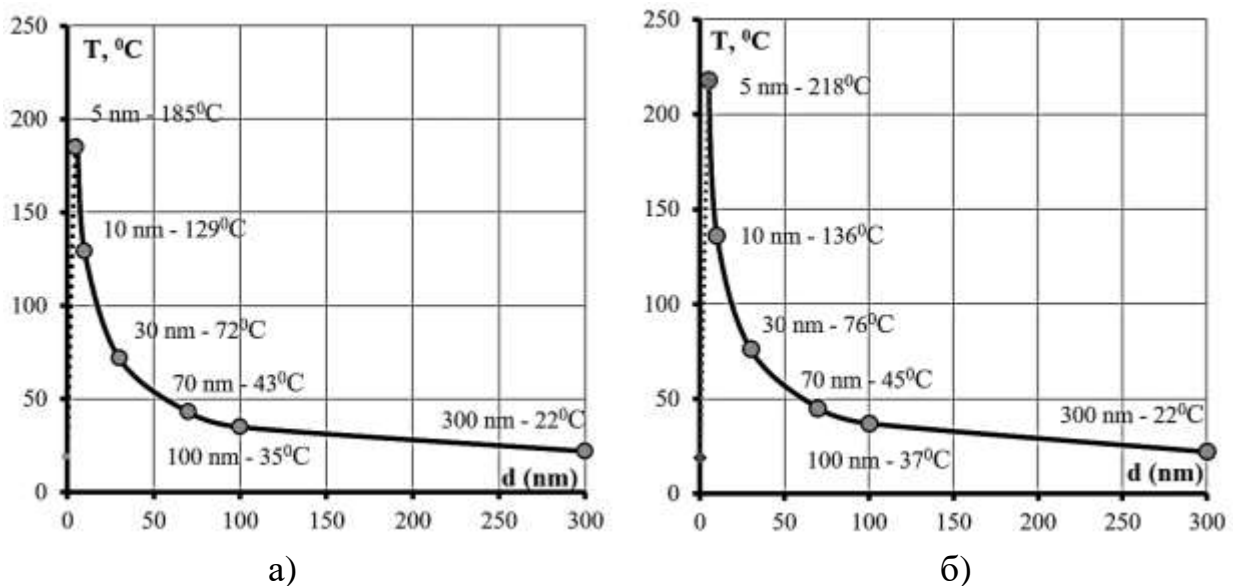


Рис. 3.45. Зависимость температуры МДС с подложкой из ситалла (а), стекла (б) для различных толщин пленок из алюминия за одну секунду воздействия.

Из Рис. 3.45 видно, что структура с 5 нм алюминиевой пленкой и подложкой из стекла разогрелась до 218°C. Такая температурная зависимость объясняется тем, что удельная проводимость проводящих пленок σ меняется в зависимости от толщины пленки d в широких пределах: при $d \rightarrow 0$ проводимость пленки также стремится к нулю и пленка не нагревается. При $d < 7$ нм пленка представляется в виде совокупности наночастиц, т.е. не является сплошной, тем не менее, усредненное значение проводимости достаточно большое $\sigma \approx 10^6$ См/м. При толщине проводящей пленки $d < 7$ нм токи проводимости при воздействии СВЧ-

полей замыкаются через токи смещения. Следует отметить, что зависимость $\sigma = \sigma(d)$ при $0 < d < 20$ нм практически линейная, глава 4, а нелинейность удельного сопротивления обусловлена переходом к сформированной пленки с табличными значениями удельной проводимости соответствующих материалов. Максимальное поглощение определяется электродинамическими факторами - перераспределением мощности падающей волны между отраженной и прошедшей волнами, при этом поглощенная мощность пропорциональна σE^2 , где E напряженность поля в пленке.

При воздействии СВЧ-полей на МДС токи проводимости могут замыкаться через токи смещения. При постоянном напряжении, приложенном к МДС, токи проводимости замыкаются по более извилистым путям, что отражается в наличии усредненного значения сопротивления МДС на постоянном и низкочастотном переменном напряжении.

На Рис. 3.46 показана зависимость от времени воздействия постоянного тока для разных толщин пленок алюминия (а) и зависимость температуры МДС от толщины пленок алюминия за 5 с воздействия постоянного тока (б).

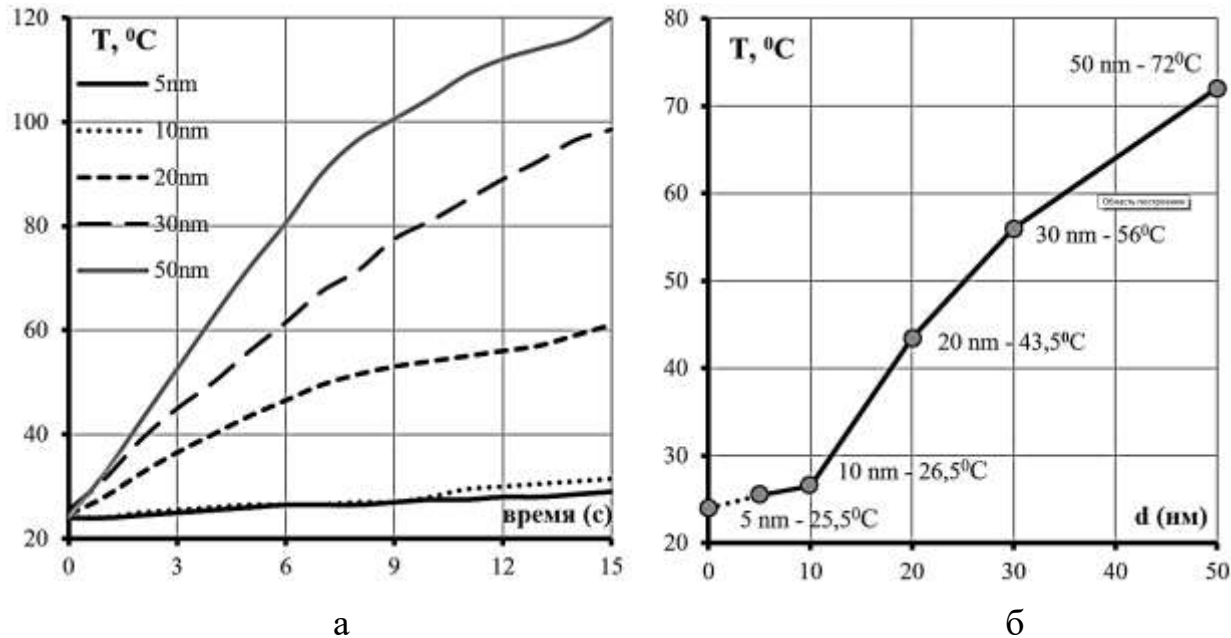


Рис. 3.46. Зависимость температуры МДС: от времени воздействия постоянного тока для разных толщин пленок алюминия (а); от толщин пленок алюминия за 5 с воздействия постоянного тока (б).

Было установлено, что тепловыделение возрастает с увеличением толщины плёнки, а зависимости температуры МДС для постоянного и переменного токов практически идентичны.

Для того, чтобы установить степень влияния материала подложки на температурные зависимости, измеренные пирометром в процессе экспериментов, был проведён расчёт количества теплоты, выделенной в алюминиевых нанометровых пленках при прохождении постоянного тока согласно сопротивлению пленок.

Зависимость расчетной тепловой энергии, выделяющейся в нанометровой алюминиевой пленке, в предположении равномерного распределения постоянного тока, за время 1 с, приведена на Рис. 3.47.

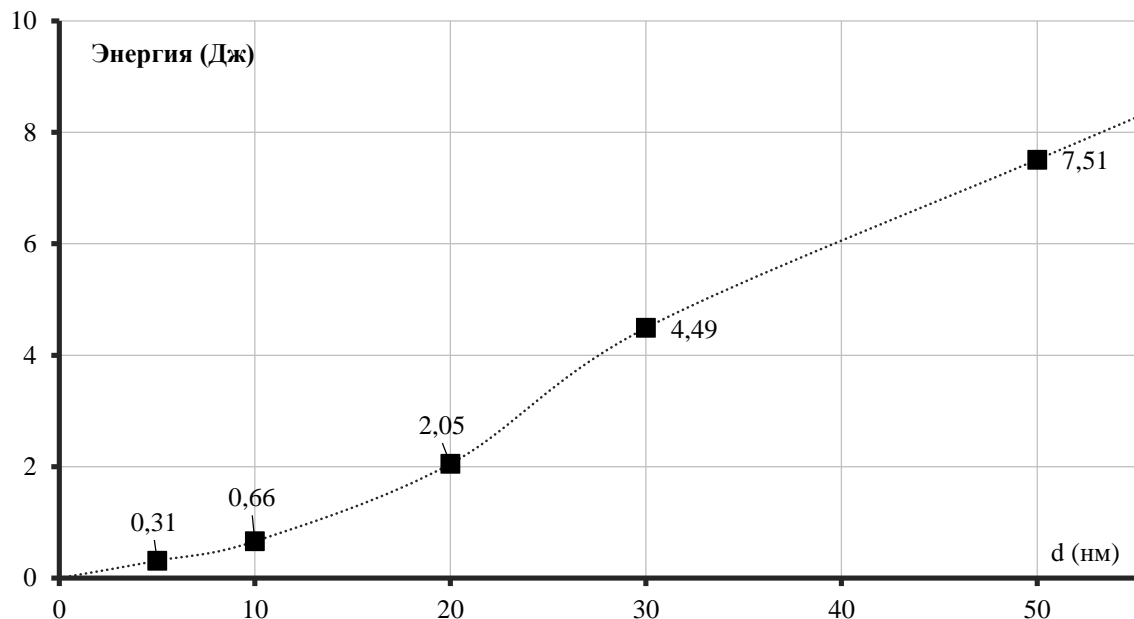


Рис. 3.47. Зависимость количества теплоты, выделяющейся в алюминиевых пленках, от их толщины, при прохождении постоянного тока в течении 1 с.

Полученная расчетная зависимость динамики нагрева алюминиевых плёнок достаточно хорошо коррелируются с экспериментальными данными и показывает, что степень влияния подложек, близких по своим характеристикам, на температурные зависимости незначительна.

Сравнительный анализ показал, что при воздействии СВЧ-полей температурные зависимости от толщины проводящей пленки и времени воздействия значительно отличаются от подобных зависимостей на постоянном или переменном токах. На графике Рис. 3.46 отсутствует участок аномально высокого роста температуры для плёнок толщиной 5 - 10 нм, имеющий место при воздействии СВЧ-полей. Это можно объяснить тем, что при воздействии СВЧ-поля токи проводимости замыкаются через токи смещения, а на низких частотах и постоянном токе должны иметь место устойчивые проводящие участки между электродами для нагрева пленки.

В дальнейших исследованиях, в качестве меры деградации плёнки, было принято отношение площади деградирующей части образца к площади, которая сохраняла свои физические формы, а также деформация и разрушение несущей подложки. Подсчёт общих площадей осуществлялся при помощи оптических методов усиления с разбиением образцов по площади на элементарные участки. Для ухода от субъективного решения, при анализе, привлекались не менее трех исследователей, которые оценивали степень деградации. Средняя статистическая оценка, по более чем 3-5 образцам, давала относительно точный характер уровня воздействия электромагнитного излучения на металлические среды.

Воздействие электромагнитного излучения на тонкие плёнки осуществлялось в закрытом волноводном тракте, сечением 34×72 мм, на фиксированных частотах не выше 3,05 ГГц, с задействованием различных магнетронов, по схемам, представленным в главе 2. Аналогично исследованиям взаимодействия малой мощности, представленных выше, излучения импульсного воздействия рассматривались для серии образцов, полученных на различных подложках, различными методами, из различных материалов с различными толщинами

проводящих слоёв [228, 255]. Также было рассмотрено влияние морфологии поверхности гибкой и твердой подложек. В твердотельных подложках особое внимание уделяется сравнению ситаллов со стеклянными подложками [39, 74]. Закономерности, полученные в предыдущих исследованиях взаимодействий на низких мощностях, подтвердились и в данном случае.

На плёнках, осаждённых на высококачественную керамику, деградиационные процессы, Рис. 3.48, начинались с 2 - 3 нм. Процессы трансформации структуры металлизации на стеклянных подложках, в основном, имели первые проявления деградации при толщинах 3 – 4 нанометра.

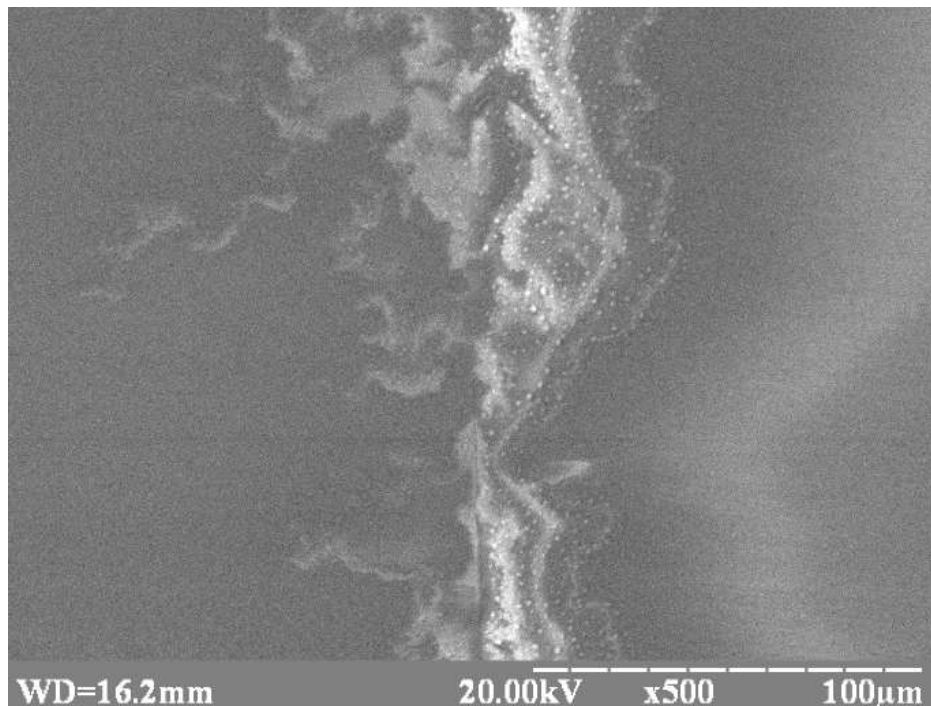


Рис. 3.48. Начальный процесс разрушающего воздействия электромагнитного поля.

Безусловно, в данных экспериментальных сериях учитывались собственные свойства подложек, которые обеспечивали большие рассеиваемые мощности, полученные в результате наведённых токов внешним электромагнитным полем.

Так, при сравнении твёрдых и гибких подложек, наблюдалось разрушение самих подложек. В случае стёкол это были трещины и отколы, Рис. 3.49, слева. Для гибких – деформации формы, Рис. 3.49, средняя и правая фотографии.

Методы осаждения практически не влияли на деградиционные свойства проводящих материалов, однако плёнки, осаждённые на ситалловые подложки ионным методом, имели большую деградиционную стойкость, тогда как процессы разрушения начинались при меньших толщинах. Образцы, полученные магнетронным способом, обладали большей устойчивостью к электромагнитному воздействию, в случае толщин более 20 нанометров. Это обусловлено неоднородностью поверхности и её разветвлённостью, что обеспечивало лучшее рассеивание тепла, в сравнении с более равномерными плёнками, полученными магнетронным методом.



Рис. 3.49. Раскол металлодиэлектрических образцов на ситалле, слева, деформация на лавсане, середина, фторопласте, справа.

Характер пробойных явлений для плёнок алюминия, меди, никрома и титана был практически идентичен, Рис. 3.50, и подтвердил утверждение о резистивном взаимодействии тонкоплёночных структур с электромагнитным излучением. При этом, пробой в проводящих слоях происходит перпендикулярно вектору электрической составляющей падающего излучения, в нашем случае, для волноводного распространения волны H_{10} [33, 13].

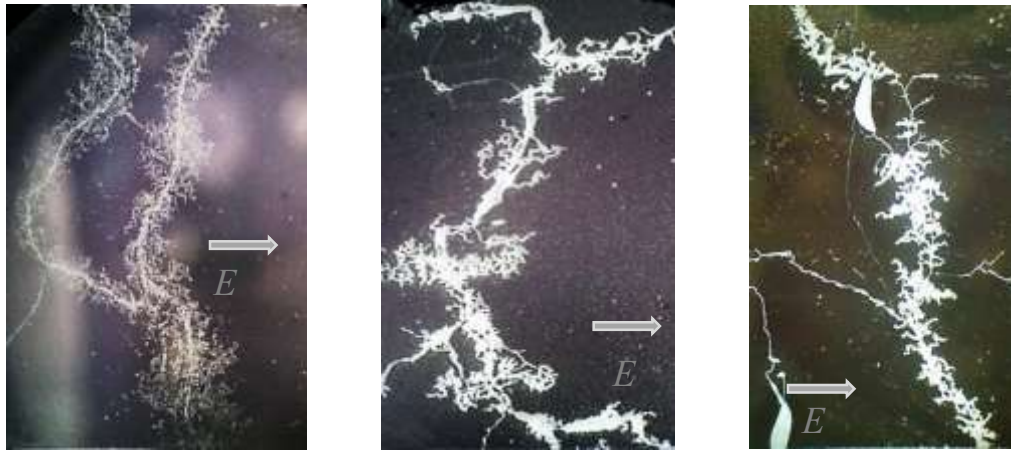


Рис. 3.50. Пробойные треки на плёнках алюминия (слева), меди (середина), никрома (справа), для плёнок толщиной 50 нм, при воздействии мощными импульсами [33].

При анализе общей картины пробойных треков не было замечено отличительных особенностей для какого-либо материала или толщины металлизации. Хотя сама специфика разрушения вещества была присуща каждому металлу, Рис. 3.51.

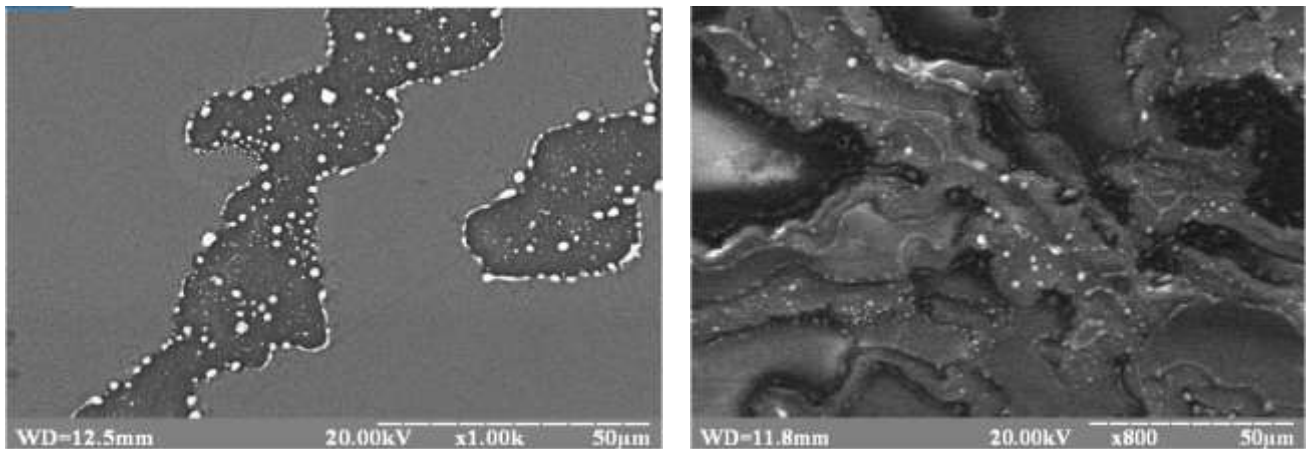


Рис. 3.51. Оплавление и формирование шариков меди при пробоях, слева, и сплавление алюминия, справа.

В общем, резюмируя пробойные явления в чистых проводящих плёнках, стоит отметить, что деградация происходит уже с плёнками толщиной один нанометр. При толщинах 5 – 7 нанометров, в зависимости от специфики получения и подстилающей поверхности, происходит максимальное тепловыделение и его локализация на отдельных участках металлизации [18]. В случае плёночных

структур с толщинами металлизации более 10 нанометров, порог пробоя определяется мощностью генератора.

3.5. Выводы третьей главы

Резюмируя совокупность представленных экспериментальных исследований взаимодействия электромагнитного излучения гигагерцового диапазона следует выделить ряд основных моментов.

Коэффициенты отражения и прохождения тонких металлических сред практически не зависят от частоты падающего поля. Частотные зависимости оптических коэффициентов обусловлены особенностями атомного построения наноразмерных проводящих сред, геометрией поверхности и структурой подложки. В сверхтонких плёнках наблюдается максимум поглощения, который достигает 50% от падающей мощности на толщинах плёнок 5 – 7 нм, в зависимости от типа проводящего материала, структуры и геометрии поверхности подложки.

Общие радиофизические закономерности, полученные в спектральных зависимостях взаимодействия электромагнитного излучения с тонкими и сверхтонкими средами, в совокупности с их размещением в волноводных трактах, можно использовать как согласованные нагрузки, аттенюаторы и фильтры в СВЧ схемотехнике.

На предельные режимы эксплуатации радиоэлектронного оборудования при воздействии сверхвысокочастотного излучения значительное влияние оказывают два фактора. Первый обусловлен антенным механизмом, при котором наводится разрушающий потенциал, создаваемый падающей электромагнитной волной. При этом пороговые значения полей, при которых начинаются сбои, в значительной степени зависят от поляризационного фактора. Второй – пробоем в проводящих плёнках, перпендикулярных электрической компоненте воздействующего поля, обусловленного высокочастотной природой, которая заключается в том, что индуцируемые переменные электрические и магнитные поля смещают носители по направлению к краям плёнки, образуя значительный градиент по току.

Глава 4. Экспериментальные исследования взаимодействия терагерцового излучения с проводящими и полупроводниковыми средами

Микро- и нанометровые длины волн, оптического диапазона, практически сняли экспериментальные сложности ограничения физических размеров подложек и образцов. Взаимодействие электромагнитных волн, длинами порядка микро- и нанометров, исследовалось практически со всеми плёночными наноразмерными средами, глава 1. Традиционно, начиная с металлических плёнок, исследования затрагивали полупроводниковые плёночные структуры на основе кремния и углерода с дальнейшей пролонгацией воздействия на органические материалы.

4.1. Частотная зависимость поглощения и отражения проводящих сред

Первичные исследования взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона были сосредоточены на исследованиях спектров пропускания и отражения металлических плёнок, осаждённых на прозрачные диэлектрические подложки. Сразу нужно заметить, что плёнки, с толщинами более 10 нанометров, обладали высокой отражающей способностью и не описаны в экспериментальной части ниже. К тому же, найденный эффект аномального поглощения в сверхвысокочастотном диапазоне, при толщинах металлизации менее 10 нанометров [255, 265], мотивировал исследования взаимодействия электромагнитных волн оптического диапазона с металлизацией от одного до десяти нанометров [266].

В представленной ниже серии оптических коэффициентов, полученных в видимом диапазоне, описаны только плёнки алюминия, осаждённые методом ионного распыления [229] твердотельной мишени чистотой 99,998. Аналогичные структуры, выращенные магнетронным методом, хоть и имели меньшие коэффициенты пропускания и зеркального отражения, обладали аналогичными зависимостями, также, как и в случае облучения плёнок меди, титана, нихрома и

т.д. В качестве основ для сверхтонких плёнок, получаемых в данной серии, были задействованы ситалловые, стеклянные и лавсановые подложки, более подробно описанные во второй главе и в подглавах 3.1, 3.2 третьей главы. Для расчётов спектров пропускания и отражения отбирались только спектры структур с металлизацией на прозрачных стеклянных подложках.

Для охвата как можно большего спектра был задействован широкополосный спектрофотометр СФ-56, позволяющий в едином цикле сканировать до пяти подложек с нанесенной металлизацией в диапазоне от ближнего ультрафиолета до ближнего инфракрасного излучения. Более детальное исследование отражающих свойств осуществлялось на оптической схеме на базе ИКС-51, глава 2.

Коэффициент пропускания, Рис. 4.1, с увеличением толщины металлизации уменьшался и на длинах волн 400-1100 нм для слоёв в один нанометр и составлял порядка 90 % с разбросом более 10%.

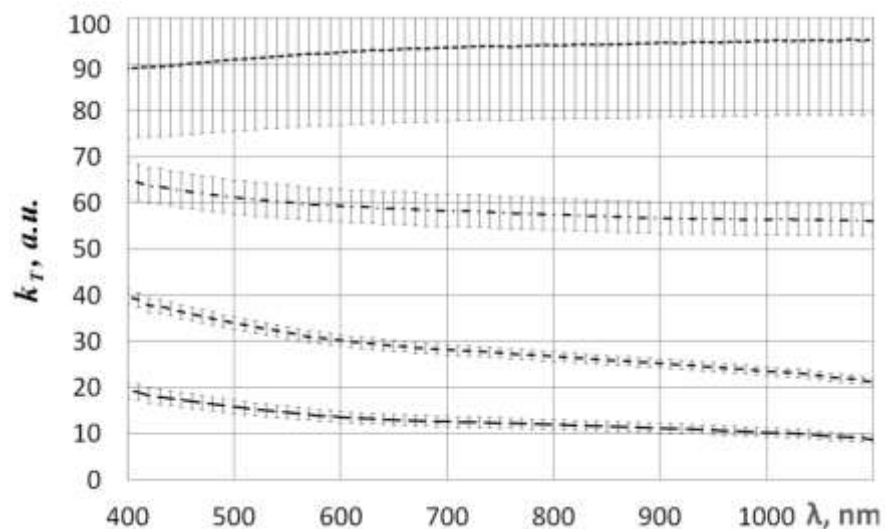


Рис. 4.1. Терагерцовый спектр пропускания алюминиевых плёнок с толщинами: 1 нм (· ·), 3 нм (· · ·), 5 нм (— ·), 7 нм (— —).

С увеличением металлизации до трёх нанометров он падал до 60% и имел заметно меньший четырёхпроцентный разброс относительно линии тренда. Особо стоит отметить отличающееся падение коэффициента пропускания при

достижении толщин 5 нм, когда электронный транспорт металлизации переходит от полупроводниковой к металлической природе. Для данных образцов спектр имеет частотную зависимость с уменьшением параметров в сторону меньших частот. Дальнейшее увеличение проводящего материала понизило коэффициент до 20% на высоких частотах и 10% на длинных волнах [267].

Сравнительно большой разброс относительного среднего значения для коэффициента пропускания, в случае плёнок алюминия толщиной 1 нм, обусловлен недостаточной однородностью получающихся алюминиевых структур. Первичная оптическая, с усилением в 1500 раз, и её пролонгированная атомно-силовая микроскопия, Рис. 4.2, показали, что начальный рельеф представляется в виде отдельных скоплений, имеющих большие перепады высот [74].

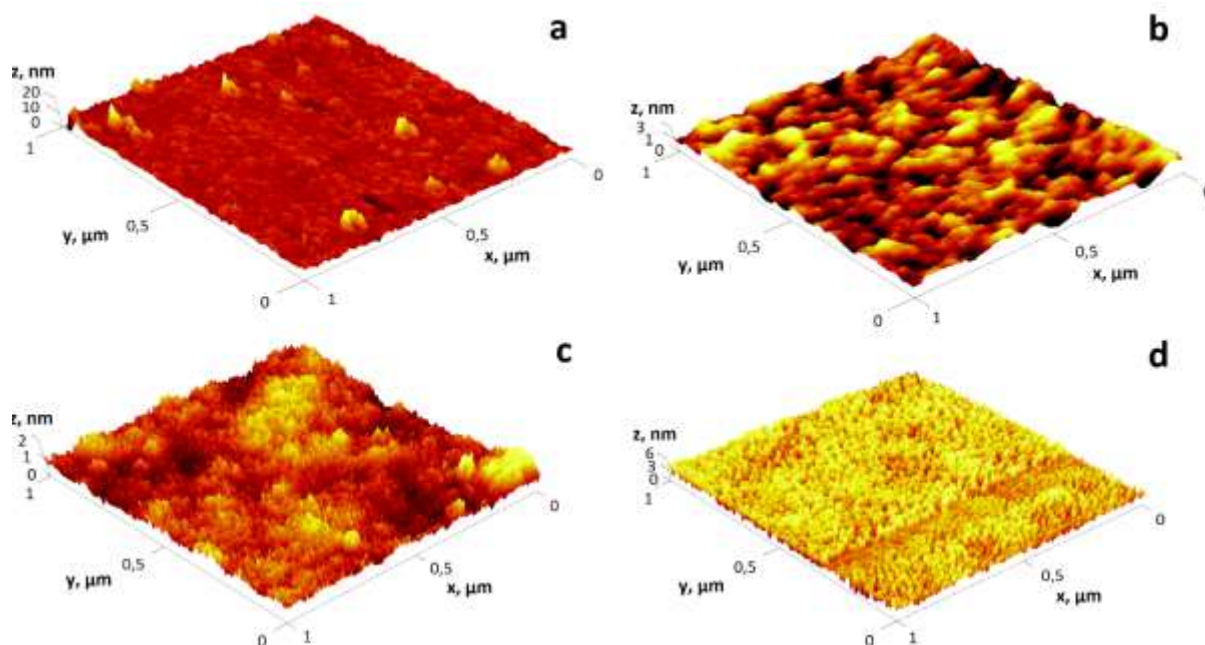


Рис. 4.2. 3D изображения металлических плёнок, задействованных в исследованиях спектров взаимодействия оптического диапазона: а) - 1 нм, б) - 3 нм, с) - 5 нм, d) - 7 нм.

При сканировании, на площади порядка одного квадратного микрометра, неоднородности выступали на несколько нанометров, а в некоторых образованиях – более чем на 20 нм, Рис. 4.2 а. Это, в первую очередь, связано с влиянием неидеальности подложки и технологическими условиями ионного осаждения,

которое хоть и относительно медленнее магнетронного, но недостаточно, в сравнении с методом жидкофазной эпитаксии. Во-вторых, при столь малых количествах материала, как было показано, металлические плёнки не представляют собой сплошные структуры [268]. Это также, можно предположить, при анализе поперечных и продольных выборочных профилограмм, Рис. 4.3.

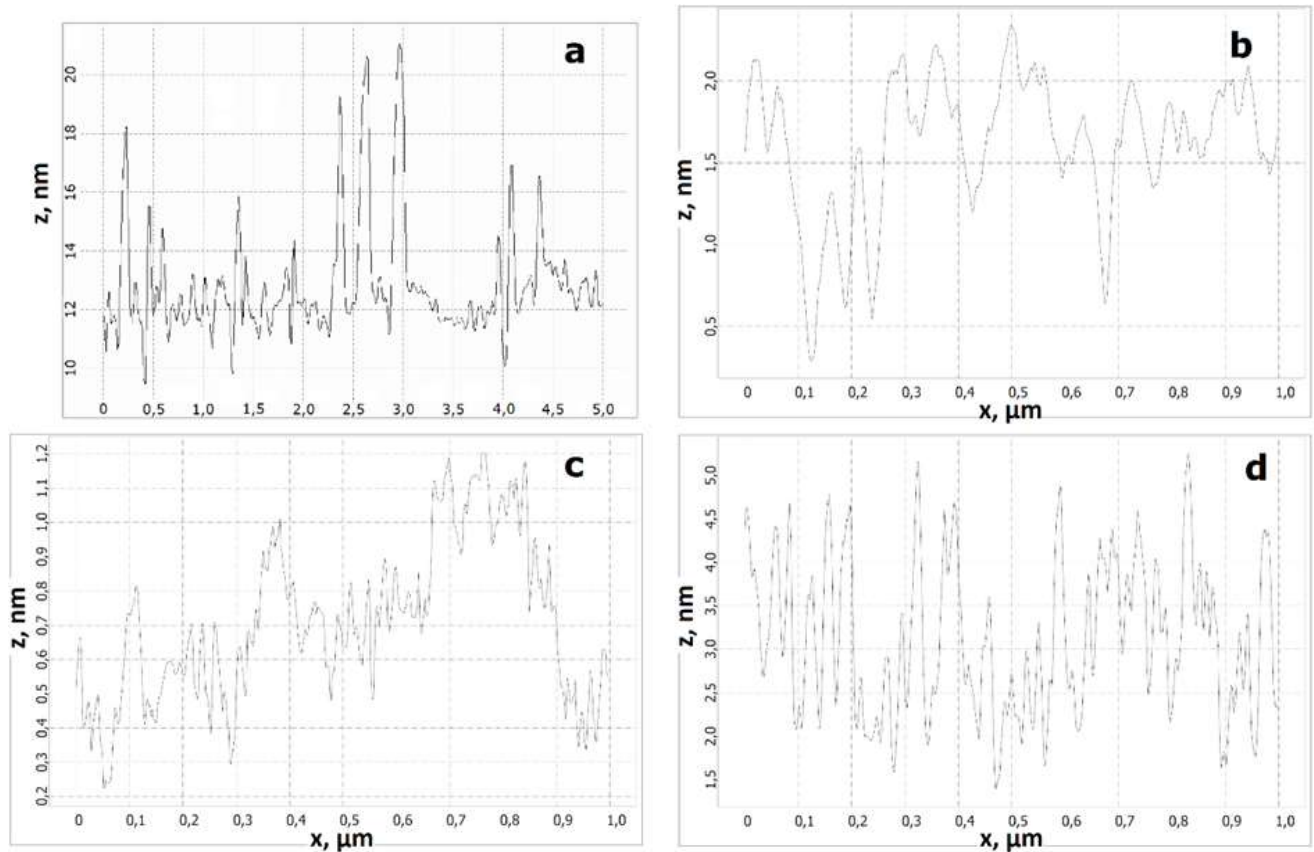


Рис. 4.3. Профилограммы для нанометровых плёнок алюминия. Толщина составляет 1 нм (а), 3 нм (b), 5 нм (c), 7 нм (d).

Закономерным фактом являлось увеличение значений коэффициента отражения для алюминиевых плёнок, Рис. 4.4, с возрастанием их толщины. Так же, как и в спектрах отражения, наблюдается слабая частотная зависимость, незначительно возрастающая при увеличении длины волны. При этом, в диапазоне 500-850 нм, для плёнок толщиной 1 нм, коэффициент отражения составляет 9-12%, 3 нм – 22-31%, 5 нм – 53-64% и 7 нм – 63-73%, [266]. Также, стоит отметить,

значительное отличие в коэффициентах, для плёнок с толщинами 5 и 7 нм, обусловленное, по-видимому, изменением строения алюминиевой структуры.

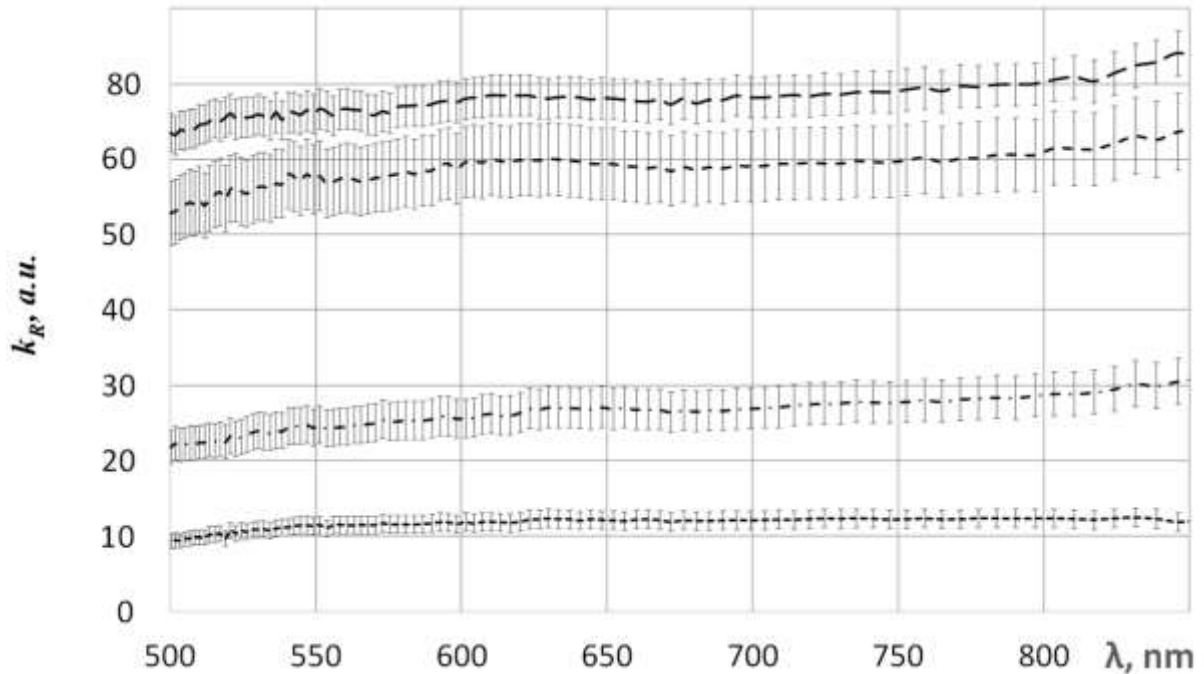


Рис. 4.4. Зависимость коэффициента отражения нанометровых плёнок алюминия при 500-850 нм от длины волны. Толщина составляет 1 нм (\cdot), 3 нм ($\cdot\cdot$), 5 нм ($\cdot\cdot\cdot$), 7 нм (—).

Сводя воедино зависимости коэффициентов отражения и пропускания с атомно-силовой микроскопией, стоит выделить особенность влияния металлизации толщиной 5 - 7 нанометров на спектры взаимодействия с электромагнитным излучением оптического диапазона. Это также можно сопоставить с изменением спектров сверхвысоких частотах.

4.2. Спектры поглощения кремниевых плёнок и гидрогенизация

Вызванные, в конце восьмидесятых годов прошлого столетия, интересом к высокому поглощению терагерцового излучения некристаллической полупроводниковой средой, нижеприводимые исследования, по взаимодействию электромагнитных волн видимого диапазона, базировались на аморфных пленках

Si, полученных магнетронным методом, [247, 234, 269] и др., первая глава. Ориентированные на большие размеры функциональных плёночных структур, размеры образцов варьировались от единиц до десятков квадратных сантиметров. Кремний осаждался из монокристаллических мишеней р- и n-типа. Управление пассивацией водорода осуществлялось посредством регулировки парциального давления в рабочей камере.

Для удобства сопоставления, полученных результатов с ведущими отечественными и зарубежными научно-исследовательскими группами, конечные спектры строились в нанометрах, терагерцах и электрон-вольтах. Сводные зависимости абсолютного коэффициента поглощения k_i , Рис. 4.5, определяемого экспоненциальной зависимостью Бугера-Лансберга, показали возможности изменения спектров посредством гидрирования кремния водородом.

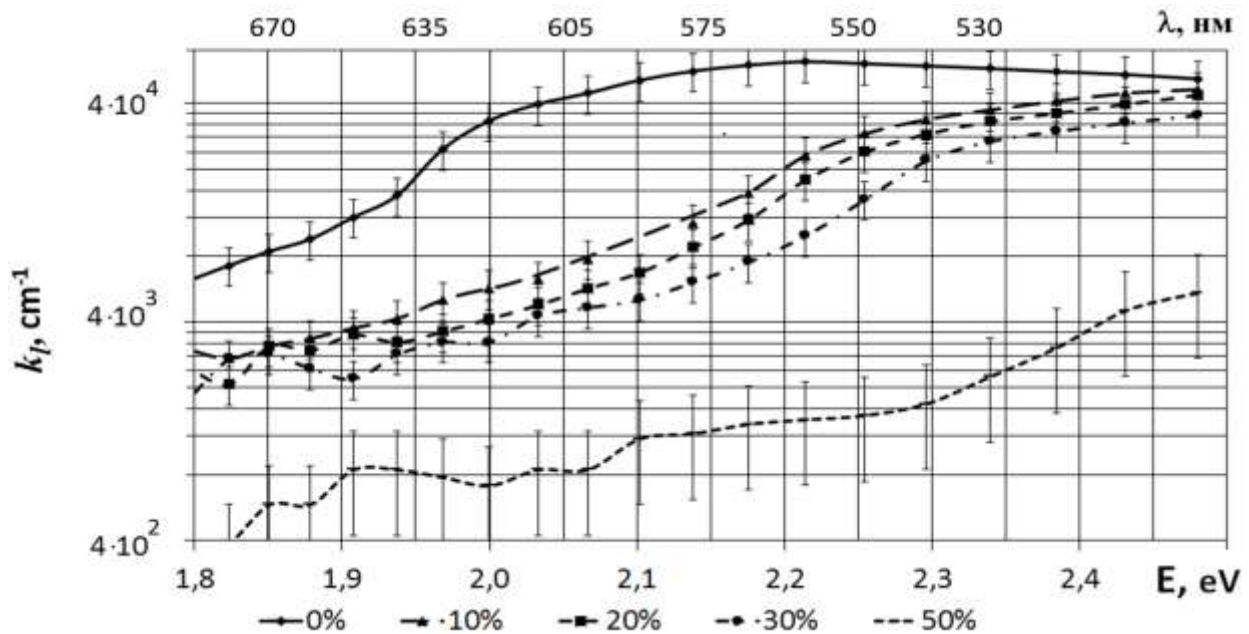


Рис. 4.5. Частотные зависимости коэффициента поглощения гидрогенизированного кремния, полученного магнетронным методом при различных парциальных давлениях водорода.

Так, с повышением давления водорода в камере и увеличения его доли в аргоноводородной плазме до 30 %, вблизи 485 нм (2 эВ), коэффициент α падает до

300 см^{-1} , что практически в десять раз меньше относительно негидрированного кремния. Хотя, с увеличением частоты падающего излучения, в области выше 580 нм (2,4 эВ), эта разница уменьшается, 35000 см^{-1} против 50000 см^{-1} . Увеличение концентрации H_2 , до предельных 50% процентов, приводит к падению коэффициента поглощения до 1200 см^{-1} на 485 нм и 5500 см^{-1} на 600 нм.

Большой разброс спектральных зависимостей, показанный на графике в виде отклонения от среднего значения коэффициента поглощения, говорит о сложности процессов дифракции нанометровых волн на некристаллических (неоднородных) структурах. Полученные на трёх различных установках и тремя различными исследовательскими группами спектральные характеристики, равно как и электрические свойства гидрогенизированного кремния, отличались. Поэтому, для поиска общих закономерностей, усреднённые значения компилировались с результатами ряда научно-исследовательских групп [148, 142, 145, 151, 149, 150], Рис. 4.6.

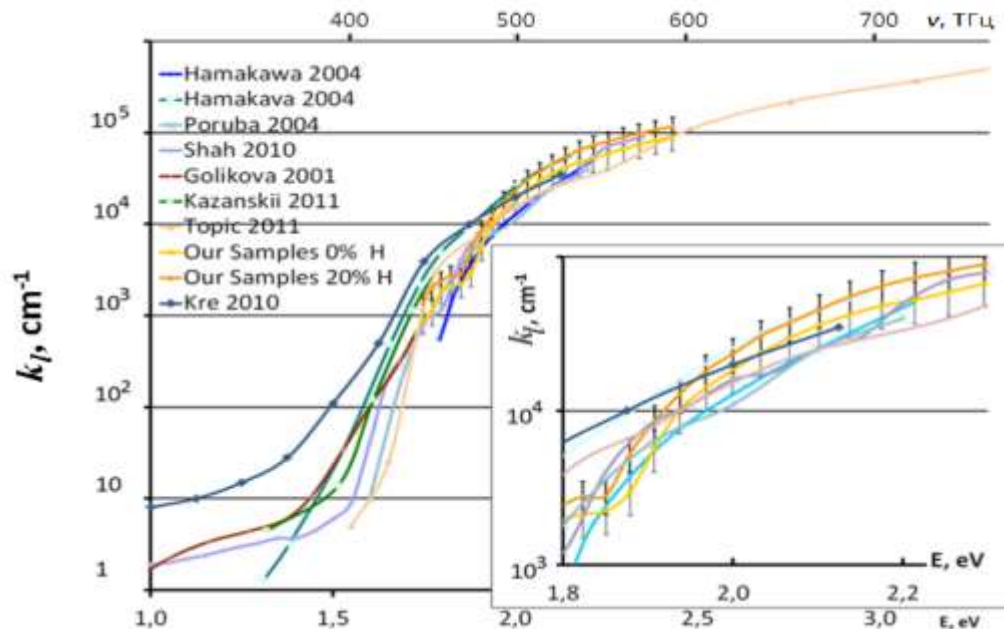


Рис. 4.6. Сравнение усреднённых экспериментальных зависимостей коэффициентов поглощения от частоты (энергии) падающего излучения.

Собственные экспериментальные зависимости, представленные на графике, приводятся для негидрированных образцов (0%) и при двадцатипроцентном уровне

водорода в плазме (20%) и коррелируются с соответствующими значениями [259, 106]. Так же, как и собственные экспериментальные значения, литературные источники показали неоднозначность спектральных зависимостей немонокристаллического кремния. Стоит отметить ощутимую разность при меньших частотах (энергиях), 250 – 430 ТГц (1 – 1,7 эВ), падающих электромагнитных волн. Данное различие обусловлено внутрикристаллической неидеальностью полупроводниковой среды, которая вследствие своей разупорядоченности имеет множество степеней свободы построения элементарных резонаторов.

Как следствие, различие атомного дисперсионного спектра даёт отличающиеся частотные свойства. Так, например, приводимые авторами [148, 145, 149], значения оптической ширины запрещённой зоны колеблются от 1,5 эВ до 1,7 эВ. К тому же, необходимо учитывать влияние дефектных уровней, которые вносят свои энергетические поправки в спектры взаимодействия. Имеющие меньшие значения резонансных частот, в сравнении с разностью между основными зонами, они вносят изменения на больших длинах волн. Для сравнения, в качестве реперных измерений были рассмотрены зависимости коэффициента поглощения микрокристаллического кремния [142, 145], Рис. 4.7.

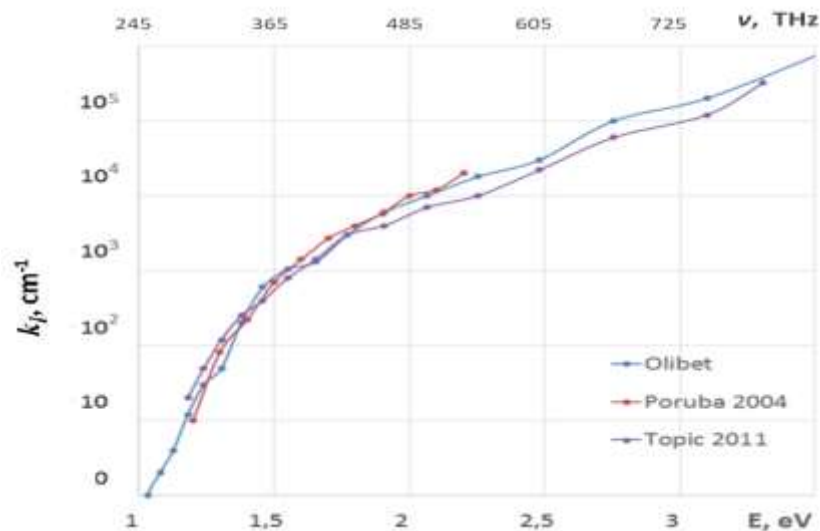


Рис. 4.7. Коэффициенты поглощения микрокристаллической среды (Si).

Оптическая щель для данного материала близка к монокристаллической. Однако, на более высоких частотах, в диапазоне энергий выше полутора электрон-

вольт, наблюдается более резкий подъём как у аморфной фазы, в отличие от более плавного α -Si. При этом, для падающих излучений, с энергиями порядка 3,2 – 3,5 эВ, коэффициент поглощения может достигать 10^6 см^{-1} , вероятно связанный с прямыми переходами [259].

Как наилучшие сравнительные зависимости, с хорошо отработанной методикой измерения оптических спектров для идеальных периодических сред, в работе были задействованы спектры поглощения кристаллического кремния, приводимые авторами: [138, 140, 148, 142, 143, 146], Рис. 4.8. В качестве сравнительных образцов брались пластины $125 \times 125 \text{ мм}$, выращенные по методу Чохральского, которые параллельно использовались для создания оптоэлектронных аморфно-кристаллических гетероструктур. Для измерения коэффициента отражения использовался ИСП-51, тогда как поглощение определялось пересчетом фототока из условий квантового выхода, равного единице.

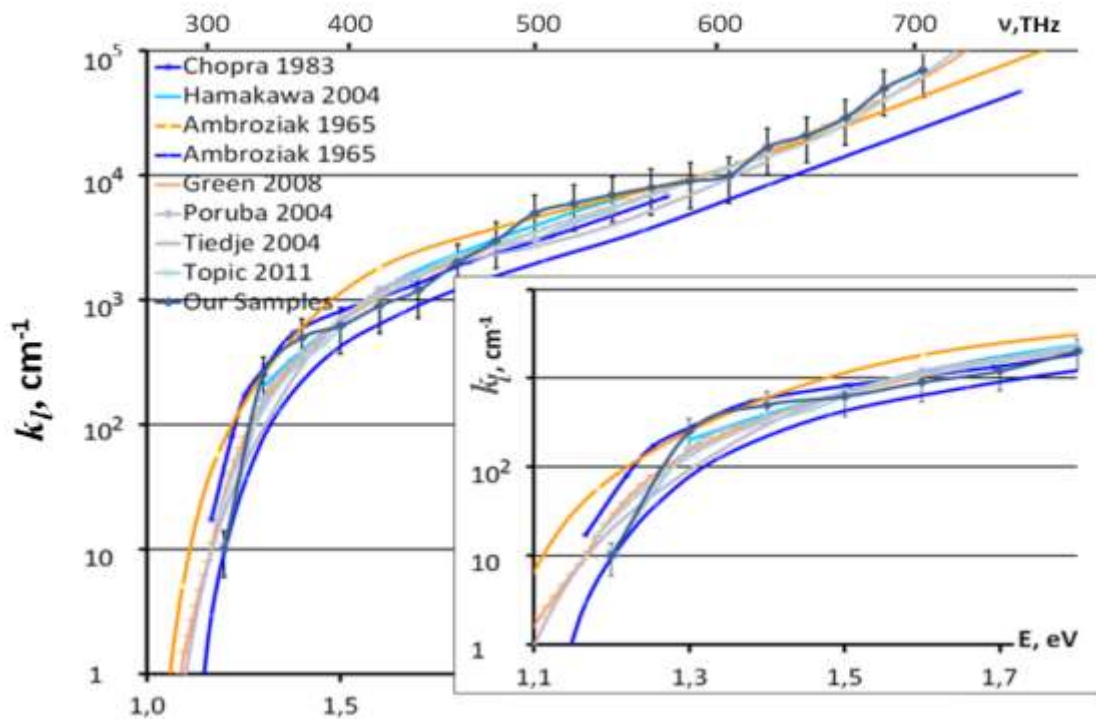


Рис. 4.8. Экспериментальные зависимости поглощения идеальных периодических сред на отрезке частот (энергий) 250–850 ТГц (1–3,5 эВ).

При анализе сводных зависимостей и сравнении их с аналогичными характеристиками для некристаллического кремния, стоит отметить, значительно

меньший разброс, как в нашей серии экспериментов, так и для других групп. Хотя монокристалл и имел идеальную решётку, спектры поглощения для различных источников всё же имели разброс около 10%. Естественным образом это связано с различием измерительных методик. Однако, основным фактором разброса может служить отличие в обработке тестируемых пластин, поверхность которых сильно влияет на отражение и, как следствие, на спектры поглощения. Более подробное рассмотрение спектров поглощения, вкладка на Рис. 4.8, показывает, что для всех характеристик ширина запрещённой зоны лежит в пределах 1,12 эВ, [106].

Общее сравнение спектров взаимодействия для аморфного и кристаллического кремния, Рис. 4.9, показывает смещение в сторону более высоких частот.

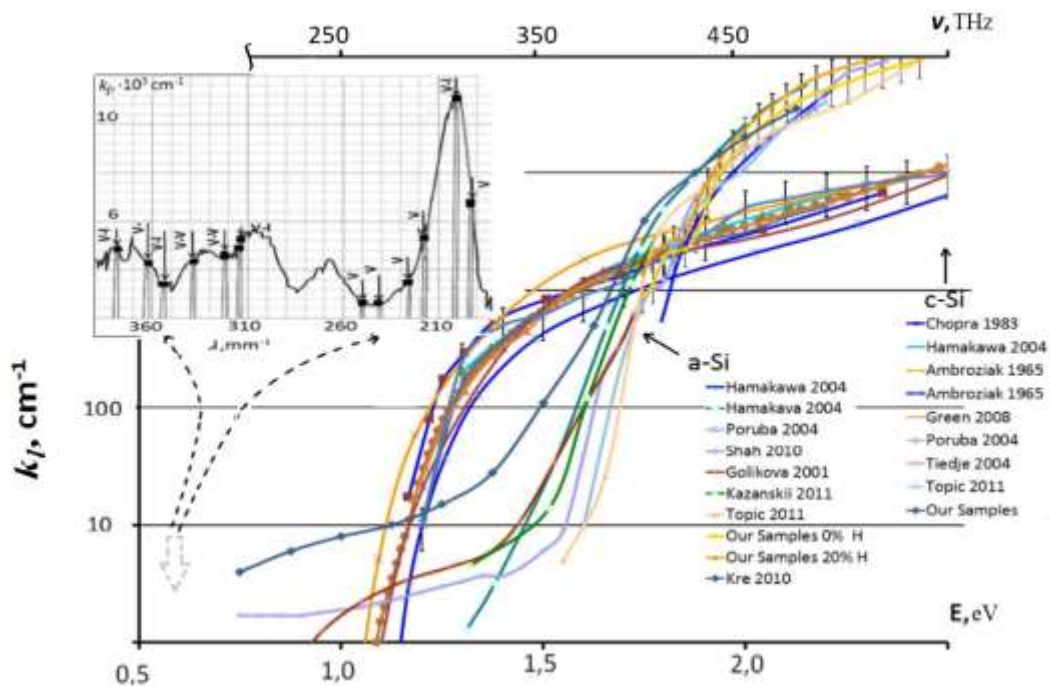


Рис. 4.9. Сравнение спектров взаимодействия терагерцового излучения с некристаллическим и кристаллическим кремнием. На вкладке - низкочастотная часть спектра поглощения с соответствующими центрами.

4.3. Взаимодействие с углеродными наноструктурированными плёнками

Исследования взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с порошковыми [262, 242, 243] и плёночными [225, 226, 279]

структурами, на основе кремния, углерода и фуллеренсодержащего материала, осуществлялись с использованием спектрографа ИСП-51 и спектрофотометра GBC Cintra-4040. Применение приборов данного типа и соответствующих источников излучения (вольфрамовой и дейтериевой лампы) позволило реализовать диапазон падающего излучения от 250 до 850 нм [225, 226] и др.

Расширение от кремниевой к углеродной оптоэлектроники является неотъемлемым процессом современности. Создание устройств, в основе которых лежит углерод, на качественном уровне, изменит современную полупроводниковую электронику, в которой электронные устройства могут согласованно работать с биологическими системами. В связи с этим, объектами исследования в данной работе выступали порошок кремний, порошок фуллеренсодержащий материал, а также плёночные структуры на основе чистого фуллерена, чистота которого составляла не менее 99.5%. Данные материалы могут выступить мостиком в процессе перехода от кремниевой к углеродной электронике.

Порошковые материалы помещались в специальную кювету, равномерность распределения порошка достигалась при помощи инфразвуковой и звуковой вибрации. В свою очередь, плёночные образцы были получены при помощи метода полива из раствора на диэлектрических подложках.

В качестве нормировочного базиса были использованы чистая подложка и оксид магния, для плёночных и порошковых образцов соответственно. Использование оксида магния обусловлено разветвленностью поверхности исследуемых кремниевых и углеродных порошковых материалов, которая не позволила реализовать зеркальное отражение при нормировке спектров.

Говоря о фуллереновых плёночных структурах, стоит отметить, что использование различных типов растворителей значительным образом влияет на морфологию поверхности. В связи со значительным разнообразием геометрии поверхности плёнок, оценка оптических свойств, в частности спектров

поглощения, является необходимым параметром, позволяющим описать свойства этих материалов. В качестве нормировочного базиса использовалось чистое стекло, кривая коэффициента поглощения, которого также отображена на графике, Рис. 4.10, [226].

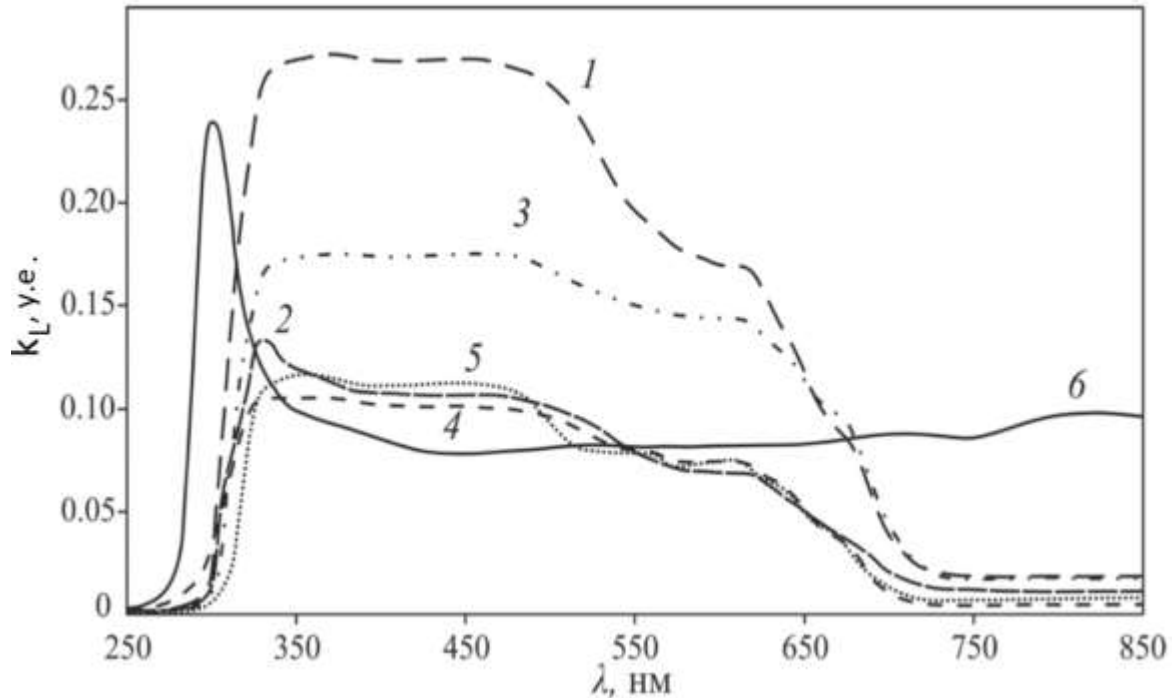


Рис. 4.10. Поглощение ЭМ излучения терагерцового диапазона плёнками фуллерена в зависимости от растворителя: 1) толуол, 2) бензол, 3) дихлорметан, 4) хлороформ, 5) тетрахлорметан, 6) стеклянная подложка.

Анализируя графики спектров поглощения плёнок фуллерена, можно отметить, что максимальное поглощение прослеживается у C_{60} , осаждённого с использованием толуола в качестве растворителя, максимум поглощения – 0.27 у.е. Пик поглощения наблюдается в диапазоне длин волн 330 – 500 нм, дальнейшее увеличение длины волны сопровождается спадом кривой, вплоть до ближнего ИК диапазона. Данная тенденция характерна всем вариациям плёнок C_{60} , исследованных в данной работе. Следующей по величине поглощающих свойств идет плёнка фуллерена, осаждённая с использованием дихлорметана в качестве растворителя. Поглощение в максимуме данной структуры составило 0,175 у.е.

Спектры поглощения вариаций фуллерена, осаждённых с использованием бензола, хлороформа и тетрахлорметана практически идентичны друг другу. Так, максимум поглощения для бензола - 0,14 у.е., для хлороформа - 0,12 у.е. и тетрахлорметана - 0,125 у.е. Говоря о спектре чистого покровного стекла, стоит отметить, значительный пик при длине волны 300 нм и линейность коэффициента поглощения, на участке 350 - 850 нм, что не наблюдается у исследуемых плёнок фуллерена.

Явное наличие частотных зависимостей спектров поглощения плёнок фуллерена, в оптическом диапазоне, и характерное изменение свойств при использовании растворителей различной природы позволяет предположить наличие оптической щели в экспериментальных образцах, Рис. 4.11, [226].

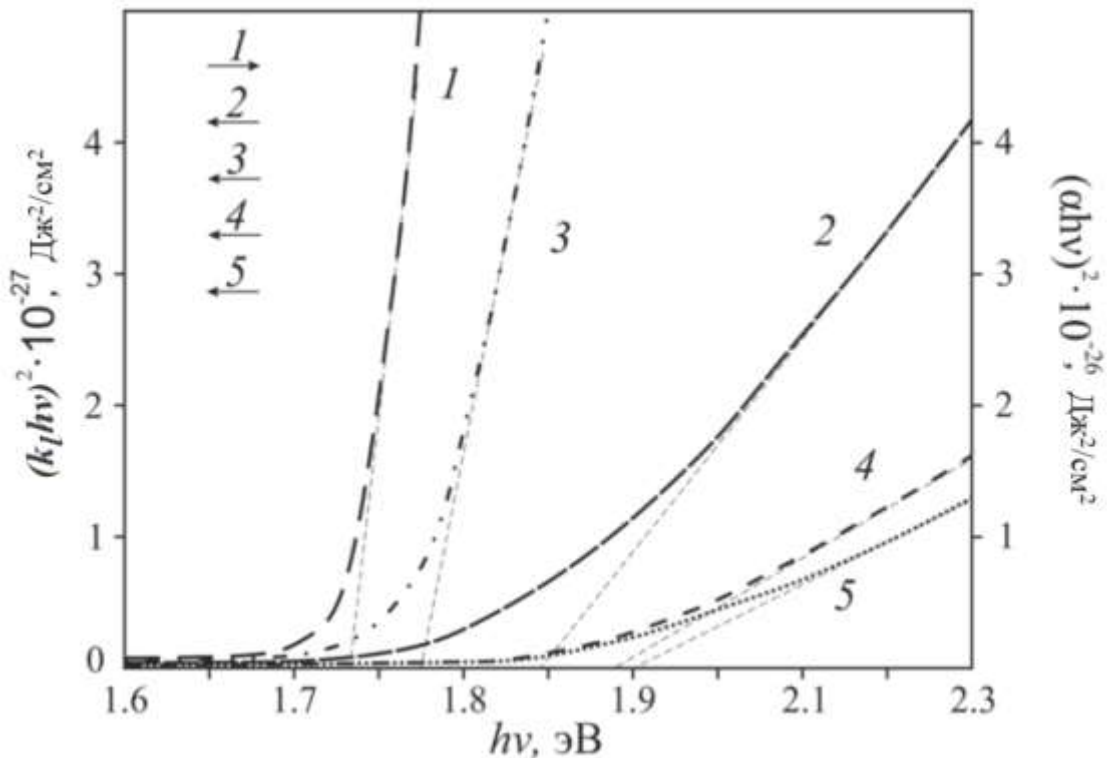


Рис. 4.11. Оптическая ширина запрещённой зоны плёнок фуллерена в зависимости от растворителя: 1) толуол, 2) бензол, 3) дихлорметан, 4) хлороформ, 5) тетрахлорметан.

Учитывая, что основными переходами между валентной зоной и зоной проводимости являются косвенные разрешённые переходы, можно принять степенной показатель равный двум, в зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего фотона:

$$k_l \sim \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_g)^m,$$

где k_l – коэффициент поглощения; $h\nu$ – энергия оптического кванта; E_g – ширина запрещённой зоны материала.

Отметим, что влияние различных типов растворителей, на молекулярную специфику стехиометрии плёнок фуллерена, показало изменение ширины запрещённой зоны: C_{60} в $C_6H_5CH_3$ – 1,74 эВ; C_{60} в C_6H_6 – 1,85 эВ; C_{60} в CH_2Cl_2 – 1,77 эВ; C_{60} в $CHCl_3$ – 1,89 эВ; C_{60} в CCl_4 – 1,91 эВ, Рис. 4.11. Увеличение оптической ширины запрещённой зоны на 0,2 эВ говорит о модернизации, перестройке структуры углеродных плёнок. Данный факт свидетельствует не только о возможности изменения свойств данного класса материалов, но и позволяет говорить о последующем задании необходимых исходных параметров тому или иному активному слою.

4.4. Оптические и переизлучающие свойства органических материалов

Нужно отметить, что, несмотря на множество современных работ по взаимодействию электромагнитного излучения с органическими структурами, исследования еще далеки от завершения. Расширение знаний, с целью получения оптических материалов с заданными частотными характеристиками, побудило к исследованию новой серии производных изатина, допированных атомами азота, брома и фтора, имеющих близкое строение. К тому же, частотные свойства органических материалов используются, как правило, в видимом диапазоне и слабо

задействованы в ИК и СВЧ диапазонах. Поэтому, представленное исследование первоначально опиралось на изучение частотных свойств исходного изатина [208] с дальнейшим переходом к его производным, в которые встраивались атомы азота, брома и фтора.

Как уже упоминалось в главе 1, в разделе, описывающего формирование и диагностику объектов взаимодействия, для исследования взаимодействия электромагнитного излучения видимого диапазона и получения коэффициентов прохождения, поглощения и отражения использовались: спектрофотометр GBC Cintra-4040 и спектрограф ИСП-51. Исследуемый диапазон находился в интервале от 250 до 850 нм. В процессе проведения эксперимента в качестве нормировочного базиса была использована чистая подложка. Поскольку, отличительной особенностью органических изатинов является возможность переизлучать ультрафиолетовый спектр в видимый диапазон [208], дополнительно проводилось исследование спектров люминесценции на приборе “FluoroMax-4”. Для выявления оптимального максимума возбуждающего излучения была задействована стандартная методика импульсного возбуждения, при которой производилось многократное облучение рабочих слоев органических плёночных сред. Учитывая параметры максимумов возбуждения, измерялись спектры люминесценции.

В качестве рабочих образцов были использованы сформированные из твердой фазы плёнки исходного материала, формирование которых осуществлялось методом полива из раствора, Глава 1, параграф 1.5. Технологические методы получения проводящих и полупроводниковых наноразмерных структур, взаимодействующих с излучением. Непосредственное нанесение осуществлялось при комнатной температуре на диэлектрические подложки.

Исследование люминесцентных свойств органических материалов проводилось при максимумах возбуждения, которые соответствовали ближнему ультрафиолетовому спектральному диапазону: ИВА – 365 нм, РНИ – 360 нм, РНВИ –

350 нм, РНFI – 360 нм, тогда как экстремумы люминесценции лежали в диапазоне 450–610 нм, Рис. 4.12 [225].

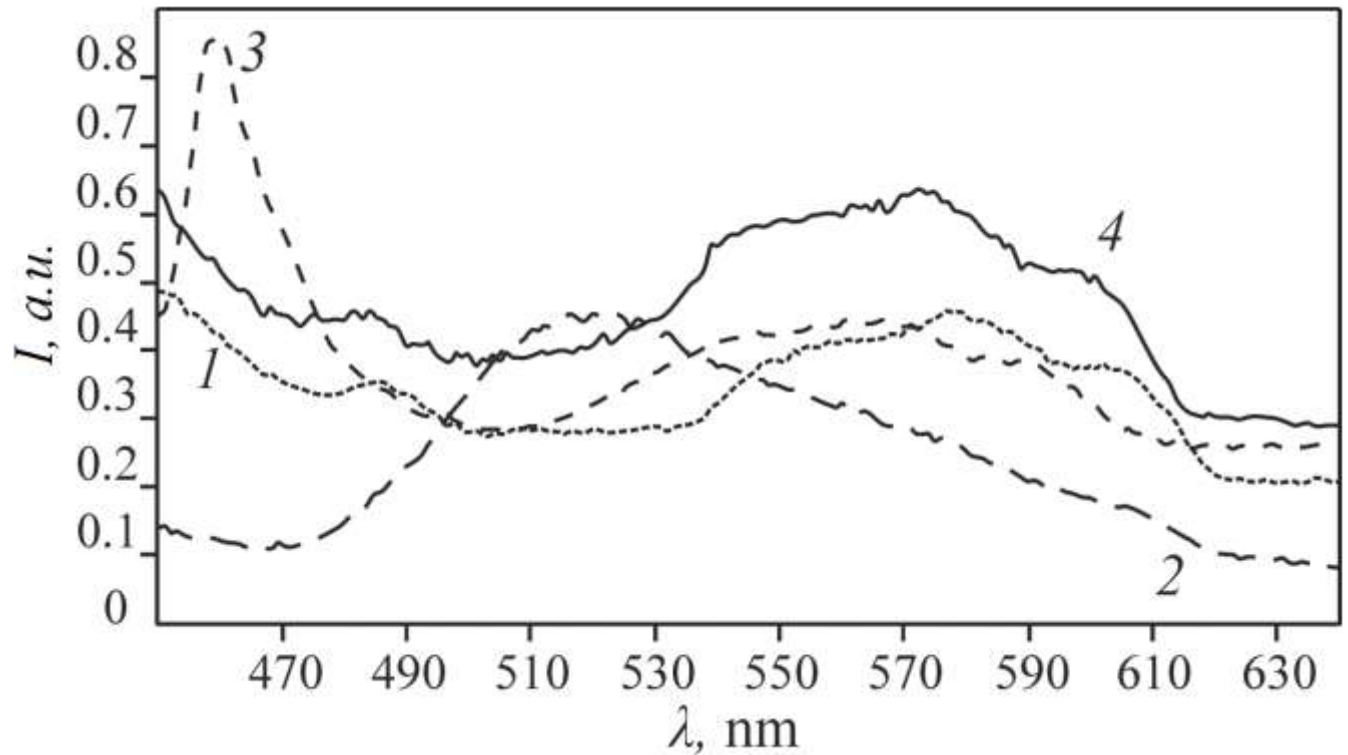


Рис. 4.12. Спектры переизлучения плёнок изатинов: 1) IβA, 2) PNI, 3) PNB1, 4) PNF1.

Исходные органические плёнки Hydrazone (3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-он) и IMPH (4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина) не обладали характерными люминесцентными свойствами, в отличие от IβA (Изатин-β-анил $C_{14}H_{10}N_2O$), PNI (фенилгидразон изатина $C_{14}H_{11}N_3O$), PNB1 (фенилгидразон 5-бромизатина $C_{14}H_{10}BrN_3O$) и PNF1 (фенилгидразон 5-фторизатина $C_{14}H_{10}FN_3O$) [227].

Молекулярную основу IβA, Рис. 4.12 кривая 1, можно охарактеризовать двумя максимумами: первый, относительно узкий пик в сине-зеленом диапазоне 475–485 нм, и второй, более широкий, в длинноволновой части 520–600 нм. Плёнка

PHI, Рис. 4.12 кривая 2, имела пик, смещенный в сине-зеленую спектральную область 490–540 нм [253]. Допирование фенилгидразона изатина атомами брома, Рис. 4.12, кривая 3, и фтора, Рис. 4.12, кривая 4, возвращает первоначальную форму спектров люминесценции, а также смещает длинноволновый пик обратно ~ 580 нм, с максимальным значением у PHFI плёнок.

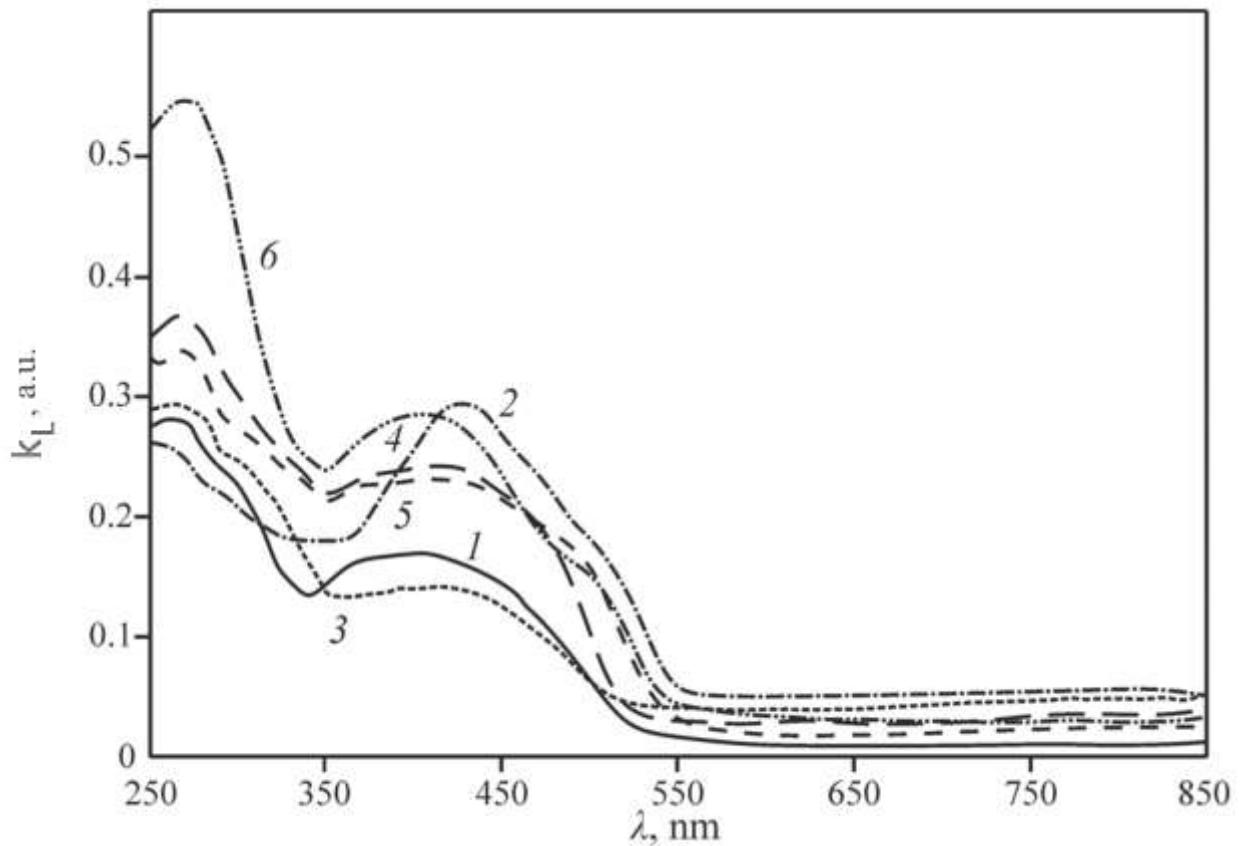


Рис. 4.13. Оптические спектры коэффициента поглощения органических плёнок: 1) Hydrazone; 2) IMPH; 3) IβA; 4) PHI; 5) PHVI; 6) PHFI.

Отдельно стоит отметить анализ оптических спектров прохождения органических материалов. Плёнки Hydrazone, Рис. 4.13, кривая 1, характеризованы наличием коротковолнового пика в сине-зеленом диапазоне. IMPH отличается появлением пика поглощения в диапазоне 440-460 нм, Рис. 4.13, кривая 2, [227, 253]. У органических плёнок PHVI, Рис. 4.13, кривая 5, аналогично с Hydrazone, наблюдается появление узкополосного коротковолнового пика в сине-зеленом

диапазоне. Кривые поглощения, в свою очередь, характеризуются двумя максимумами: на отрезке длин волн 250–350 нм и 350–450 нм. При увеличении длины волны, начиная от зеленого 550 нм и до красного спектрального диапазона прослеживается общее падение коэффициента поглощения, а спектральные зависимости носят линейный характер. Общей тенденцией, при усложнении молекулярной единицы от IβA, Рис. 4.13, кривая 3, до PНFI, Рис. 4.13, кривая 6, является увеличение интенсивности пиков поглощения. Так, например, резкое возрастание поглощения до 89 %, при добавлении фтора, наблюдается в диапазоне 270–280 нм.

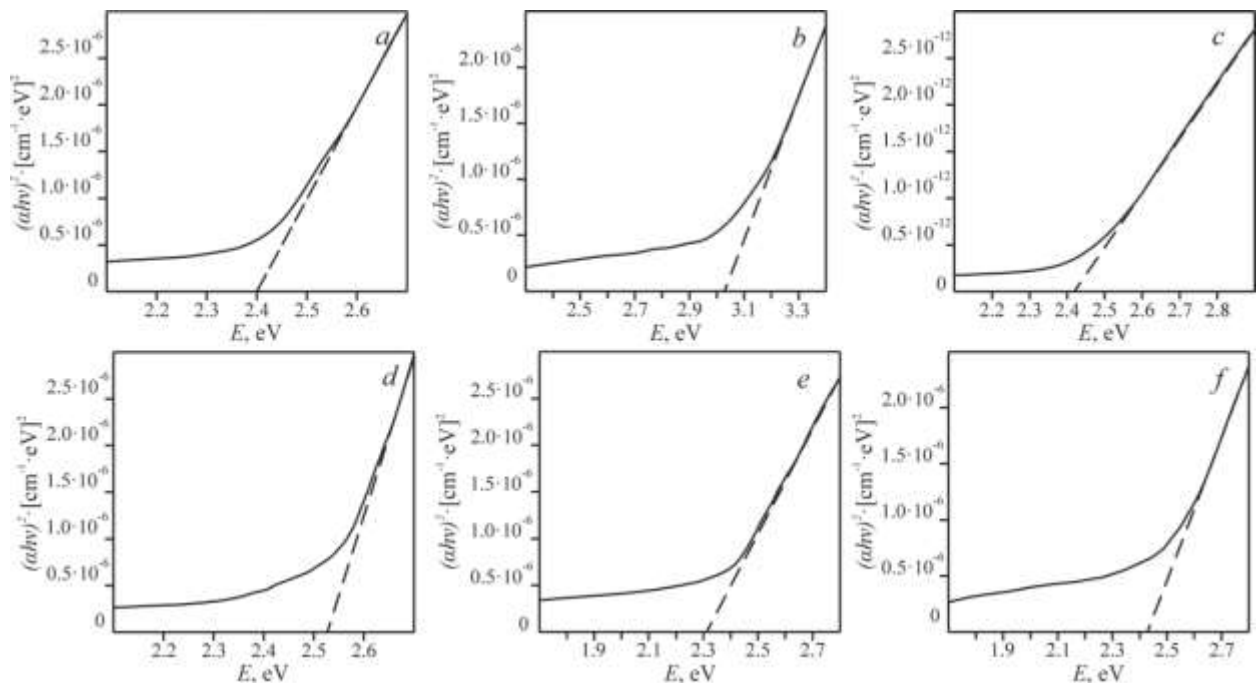


Рис. 4.14. Оптическая ширина запрещённой зоны тонких органических плёнок: а) Hydrazone; б) IMPH; в) IβA; д) PНI; е) PНVI; ф) PНFI.

Попытка предварительной оценки ширины запрещённой зоны уравнения Таука, по аналогии с [193], показала наличие энергетического барьера у органических материалов, Рис. 4.14. Было выдвинуто предположение о поглощении зона-зона, при косвенных разрешённых переходах с коэффициентом 2 [260]:

$$k_l h\nu = A(h\nu - E_g)^m,$$

где A – константа не зависящая от частоты.

Оценка влияния молекулярной структуры органических материалов на смещение края фундаментального поглощения и изменение ширины запрещённой зоны органического полупроводника показала незначительные изменения: 2.4 eV для Hydrazone; 3.05 для IMPH; 2.42 eV для IβA; 2.51 eV для PHI; 2.32 eV для PHBI; 2.43 eV для PHFI, Рис. 4.14 [225, 227].

4.5. Преобразование терагерцового ЭМИ на барьерных гетероструктурах

Воздействие электромагнитного излучения видимого поддиапазона на многослойные среды осуществлялось посредством облучения полупроводниковых гетероструктур и снятия их токовых зависимостей. Основными сборками при этом являлись: Al–a-Si<H₂%> – c-Si – Al и Al – C_{xx} – Organic – ITO, где H₂% – концентрация водорода, C_{xx} – различные модификации углерода, Organic – модификации органических плёнок, ITO – фронтальный прозрачный контакт на базе оксида индия-олова.

4.5.1. Облучение гетероструктур Al–a-Si – c-Si – Al.

Начальные исследования гетероструктур базировались на изучении оптоэлектронных свойств кристаллического и аморфного кремния, Al–a-Si<H₂%> – c-Si – Al, которые облучались широкополосным излучением. Подложками служили пластины моно- и поликристаллического кремния n- и p-типа проводимости, на которые напылялся слой аморфного кремния n-типа. В процессе получения образцов был достигнут высокий уровень адгезии. Контактная система состояла из алюминия, Рис. 4.15, [261].

Минимальные линейные размеры образцов составляли единицы миллиметров, а максимальные – около полутора сантиметров. Переходная область

находилась на глубине $100 \div 500$ нм. Использовались как точечные, так и сплошные контакты из алюминия с толщиной $100 \div 200$ нм.

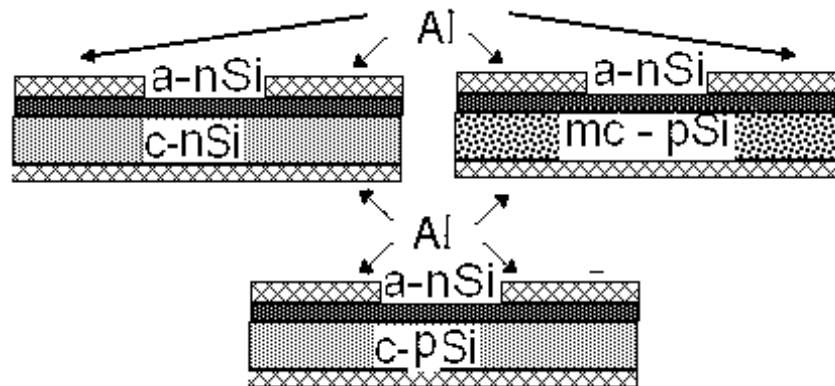


Рис. 4.15. Модификации алюминий–кремниевых сборок для исследования широкополосного облучения.

Первоначально были выполнены экспериментальные исследования линейных характеристик проводимости и её температурной зависимости для каждого полупроводникового материала по отдельности [263, 271]. Далее измерялись зависимости темновых токов от напряжения сборок в целом. Представленные вольт-амперные характеристики (ВАХ), Рис. 4.16 слева, показали влияние типов базовых кремниевых подложек. Режимы напыления плёнок аморфного кремния также влияли на вольт-амперные характеристики получаемых образцов. Совокупность данных двух факторов привела к формированию как переходов, обладающих нелинейными свойствами, кривая 1 на Рис. 4.16 слева, так и контактов, близких к омическим, кривая 3. В первом случае, в качестве подложек, применялись пластины mc-Si<P>, во втором - Si (температура формирования не превышала 370 °C), [261].

Облучение структуры широкополосным электромагнитным излучением видимого диапазона привело к возрастанию тока и фотогенерации носителей заряда, кривая 1 на Рис. 4.16 справа. Однако, в сравнении с токами диффузионных p-n-переходов, экспериментальные барьерные структуры показали меньшие значения. Это связано со сложностью формирования тыльного диффузионного

контакта для кристаллического кремния, требующего минимальных температур выше 800 °С, глава 5.

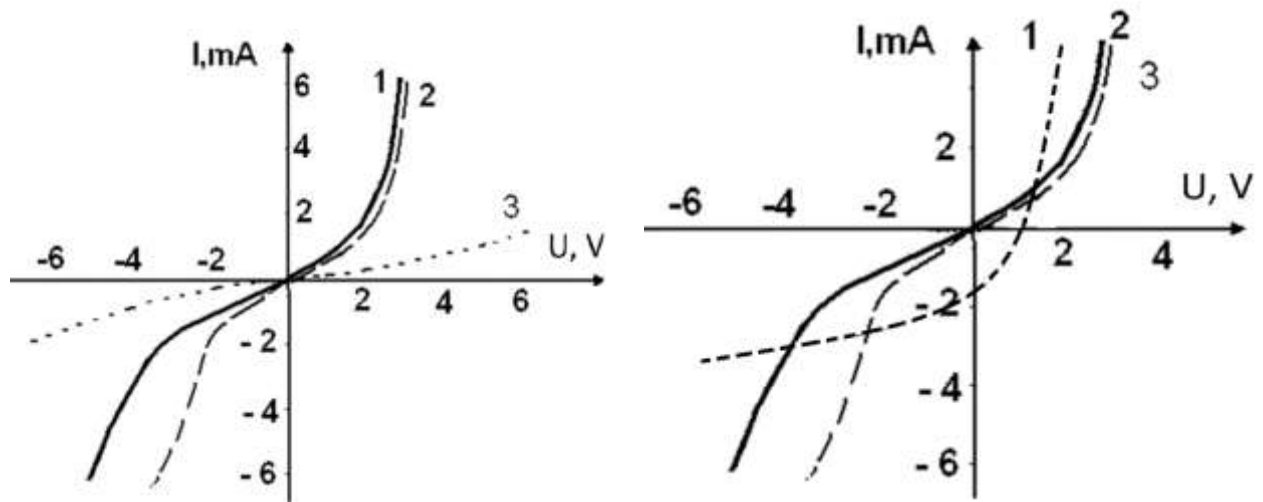


Рис. 4.16. Зависимости тока, проходящего через кремниевую гетероструктуру без облучения: 1 – mc-Si<P>; 2 – c-Si<P>; 3 – c-Si, слева. С облучением, справа: 1 – c-Si<P> при облучении; 2 – mc-Si<P> без облучения; 3 – c-Si<P> без облучения.

4.5.2. Поглощение на углерод-органических гетероструктурах.

В связи с возросшим интересом к углерод-органическим материалам одним из приоритетных направлений разработки являлось исследование эффектов воздействия электромагнитных волн оптического диапазона на наноструктурированные углеродные и органические плёнки, в частном случае построение гетероструктур на их основе. Детальное описание методов получения и синтеза органических и углеродных материалов приведено в главе 1. Исследование электродинамических параметров проводилось при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A, подробная методика проведения измерений описана в подразделе втором, методики измерения проводимости.

Первичный гетеропереход был сформирован в виде «сэндвич» структуры, вставка на Рис. 4.17, на базе фуллеренсодержащего материала (FCM) и органического прекурсора 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина (IMPH) [260]. В качестве контактной группы использовались алюминий (Al) толщиной 120 нм на ситалле, удельным сопротивлением 40 Ω /sq и оксид индия-олова (ITO) с удельным

сопротивлением 16-18 Ω/sq , имеющий прозрачность не менее 82%. Получение рабочих слоев осуществлялось методом полива из раствора, причём IMPH наносился на ITO, а FCM – на алюминий. Для исключения ошибок, в получаемых данных, измерения объёмных сопротивлений производились не менее 10 раз. Образцы размещались в герметичной экранирующей камере. В качестве источника освещения использовалась интегрированная в камеру светодиодная матрица. Общая проходящая мощность на образец составила приблизительно 60 мВт, а плотность её потока — порядка 300 Вт/м². При всех измерениях рабочая температура в экранирующей камере не превышала 30⁰С.

Токовые зависимости сборки (ITO-IMPH-FCM-Al) выстраивались по усреднённому восьмикратному точечному измерению при длительности развертки по напряжению 5, 10, 15 минут. Отношение прямого тока к обратному, на отрезке от -1 В до +1 В, при усреднении по пяти циклам составило 10^4 с выраженным гистерезисом в положительной четверти ВАХ, Рис. 4.17.

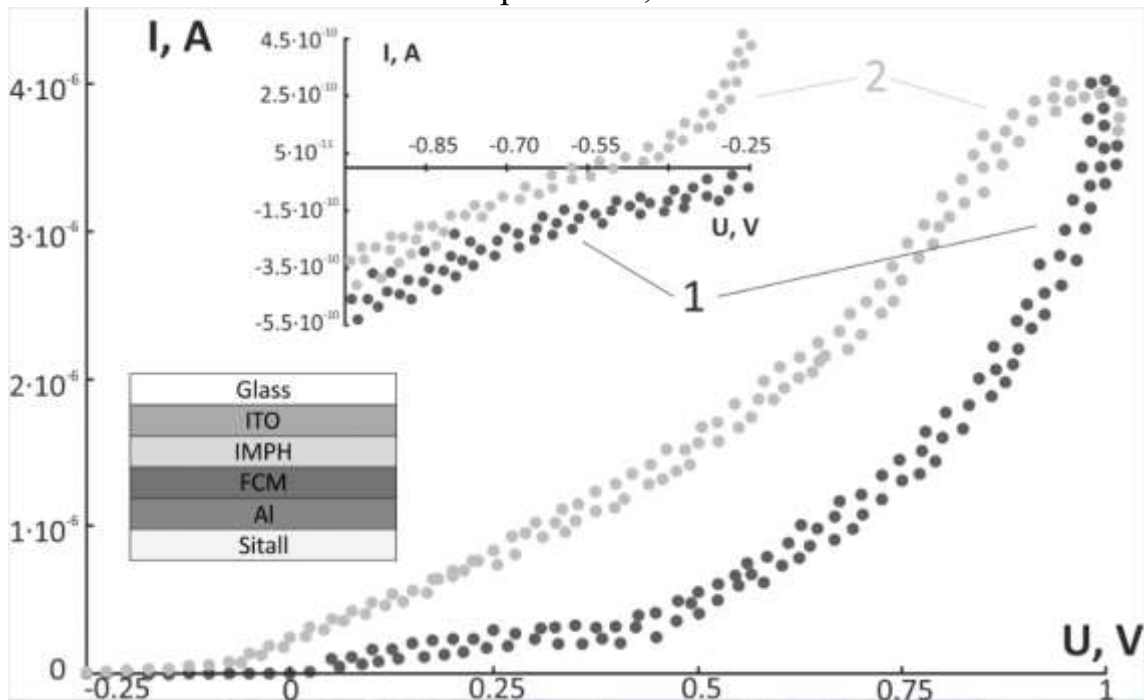


Рис. 4.17. Вольтамперная характеристика гетероструктуры FCM – 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина (1-прямая ветвь; 2-обратная ветвь).

Для углеродно-органической гетероструктуры, по аналогии с классическими полупроводниковыми приборами, можно вывести напряжения смещения при

прямом включении 0.45-0.5 В с выходом на линейный участок по току с 4.1 мкА, Рис. 4.17. В свою очередь, достижение обратных токов 530 пА, при напряжении – 1 В, может быть обусловлено неидеальностью построения области объёмного заряда и наличием рекомбинационных уровней, которые сводят к нулю фоточувствительность FCM-IMPН гетероструктуры, в сравнении с C₆₀-4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина [251].

Электрофизические свойства гетероструктур C₆₀-IMPН исследовались последовательно. Аналогично со сборкой (ITO-IMPН-FCM-Al) в качестве контактной группы были выбраны наиболее распространенные материалы: алюминий и оксид индия-олова. Первоначально анализировались вольт-амперные характеристики непосредственно контактной группы Al-ITO, далее каждый из функциональных слоев исследовался отдельно описанным выше методом нанесения между контактной группой. Органические плёнки изатина (IMPН) показали нелинейную, но симметричную ВАХ, относительно нулевых напряжений и токов. Для фуллереновых плёнок в системе Al-C₆₀-ITO, напротив, была обнаружена слабая нелинейность при обратных токах 300 пА и прямых токах 400 пА для напряжений 30 В, Рис. 4.18 слева.

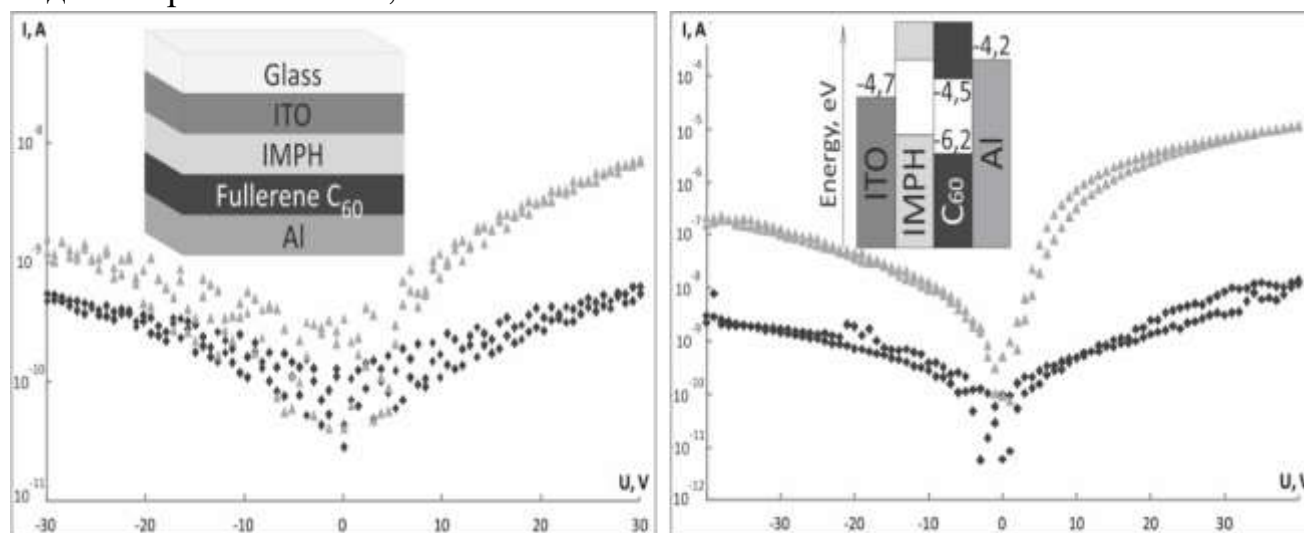


Рис. 4.18. Темновые (◆) и световые (▲) вольтамперные характеристики исследованного фуллерена C₆₀ (слева) и композита C₆₀-IMPН (справа).

Сандвич-гетероструктура Al–C₆₀–IMPH–ITO, Рис. 4.18, слева, при темновых измерениях также показала несимметричность с соответствующими токами 6 и 12 нА при тех же напряжениях, Рис. 4.18, справа. После серии измерений темновых характеристик все промежуточные и барьерные образцы подвергались облучению светодиодной матрицей, характеристики которой приведены ранее. Плёнки из органического материала не продемонстрировали наличие фотоактивности. У структуры Al–C₆₀–ITO наблюдалась асимметричность с токами 1.4 и 7 нА при –30 и 30 В соответственно, а также увеличение тока на порядок, Рис. 4.18 слева. Воздействие электромагнитного излучения оптического диапазона на гетероструктуру Al–C₆₀–IMPH–ITO привело к увеличению силы тока при прямом напряжении на три порядка: значения обратных токов составили 240 нА, а прямых — 12 мкА при тех же напряжениях, Рис. 4.18 справа. Таким образом, добавление 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина в систему Al–C₆₀–ITO позволило увеличить несимметричность темновых ВАХ практически в 2 раза. Оптоэлектронные характеристики подобных структур показали увеличение прямых токов на три порядка, что на два порядка выше возрастания токов плёнок на основе лишь фуллерена C₆₀. Вид ВАХ, а также анализ зонной диаграммы, Рис. 4.18 справа, позволяют говорить о наличии потенциального барьера на границе раздела IMPH–C₆₀, что обусловлено различной морфологией базовых молекулярных систем [251].

Дополнительно проведено исследование электрофизических свойств тонкоплёночной гетероструктуры на основе фуллерена (C₆₀) и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (Hydrazone), вольт-амперные характеристики компонентов которой исследовались последовательно [252]. Первоначально, были получены токовые зависимости для плёнок чистого C₆₀, полученного из раствора в тетрахлорметане и чистого гидразона в хлороформе. Для измерения объёмных сопротивлений в качестве контактной группы использовались алюминиевая подложка (Al) толщиной 120 нм и оксид индия-олова. Подробности измерений и формирования конечной гетероструктуры (в виде сэндвич-структуры) представлены на Рис. 4.19 .

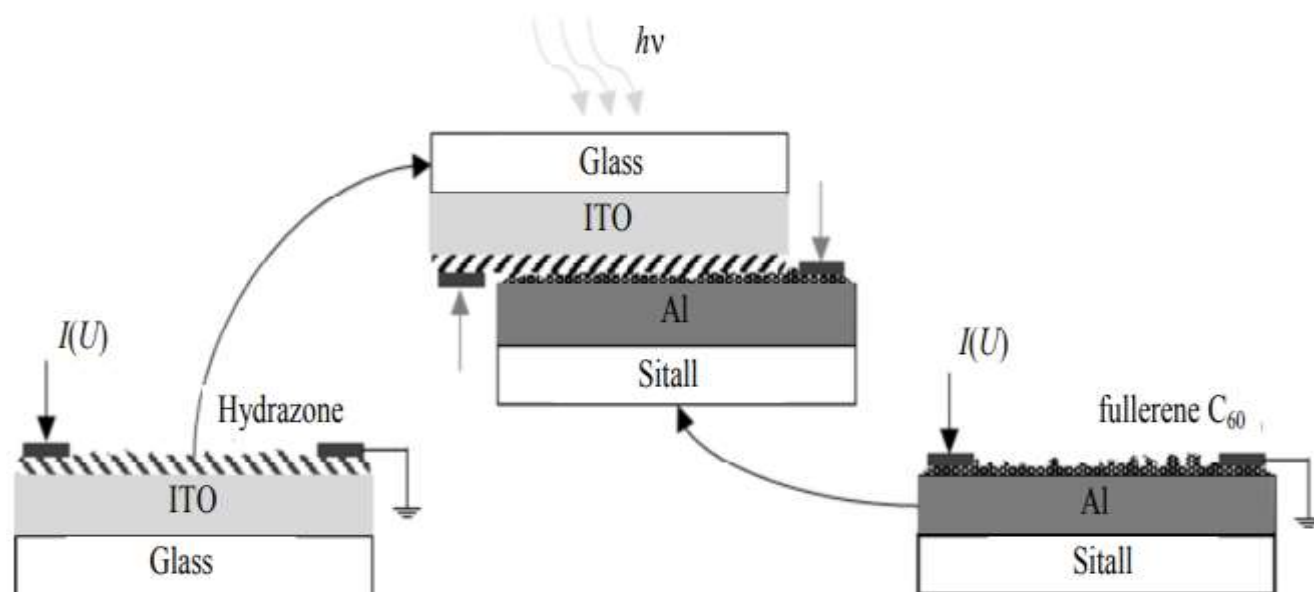


Рис. 4.19. Сэндвич-гетероструктура.

Стоит отметить, что нанесенный органический гидразон обладал хорошей адгезией. На Рис. 4.20 представлены темновые и световые вольтамперные характеристики фуллерена C_{60} , органического материала – гидразона и гетероструктуры Al- C_{60} -Hydrazone-ITO.

Темновая вольтамперная характеристика C_{60} , Рис. 4.20, имела вид симметричный и нелинейный. При напряжении 15 В токи не превышают 0,38 нА. Сила тока при облучении C_{60} достигает 1,96 нА. Углеродные плёнки, полученные из чистого C_{60} , обладают незначительной чувствительностью к излучению с увеличением по току до 5 раз. Функциональный слой чистого гидразона характеризуется проводимостью $(2 - 4) \cdot 10^{-7}$ См и не имеет светочувствительности. Темновая вольтамперная характеристика гетероструктуры симметрична и нелинейна, при напряжении 15 В токи не превышают 2,2 нА, тогда как при облучении исследуемой структуры характеристика несимметрична, токи достигают 57 нА, Рис. 4.20.

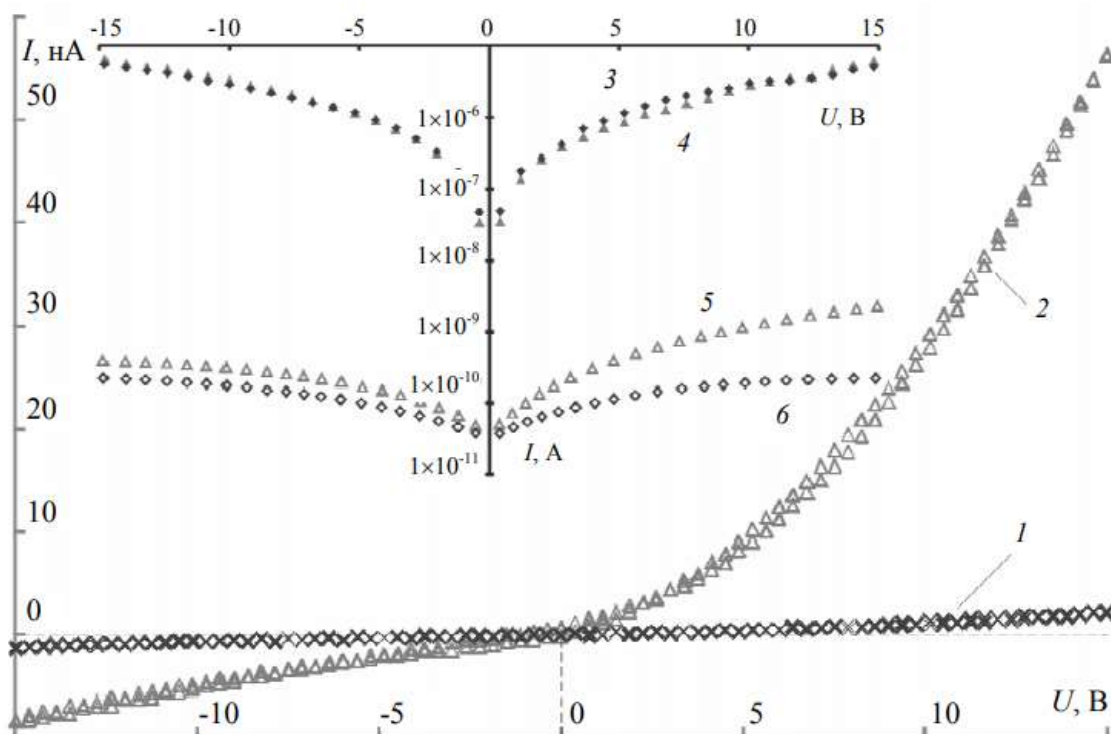


Рис. 4.20. Темновые (1) и световые (2) вольтамперные характеристики гетероструктуры Al-C₆₀-Hydrazone-ITO, вставка – темновые (3) и световые (4) вольтамперные характеристики Hydrazone; темновые (5) и световые (6) вольтамперные характеристики C₆₀ [252].

Добавление гидразона позволило усилить оптоэлектронные свойства тонкоплёночной структуры фуллерена C₆₀, возрастание силы тока под действием оптического излучения увеличилось с 5 до 29 раз. Вид вольтамперной характеристики свидетельствует о наличии потенциального барьера, аналогично с гетероструктурой C₆₀-IMPH.

4.6. Инфракрасные спектры плёночных сред

Находящийся между сверхвысокочастотным и оптическим диапазонами, инфракрасный спектр занимает существенную полосу частот, которую, к сожалению, недостаточно задействуют в системах локации, связи и передачи информации. Однако, используемый в большинстве своём для диагностики внутримолекулярной и атомарной спектроскопии, данный диапазон в ближайшем

будущем может значительно расширить границы информационных каналов. Поэтому представленные ниже экспериментальные исследования рассматривают спектры взаимодействия электромагнитных излучений с тонкими плёнками.

4.6.1. Инфракрасные спектры взаимодействия с проводящими средами.

Соблюдая преемственность вышеизложенного материала, в данном подразделе описывается спектр взаимодействия с плёнками алюминия толщиной от 1 до 10 нм в отрезке частот от 1 до 10 ТГц. В качестве измерителя был использован спектрометр Agilent Cary 630 с приставкой полного внутреннего отражения. Металлодиэлектрические структуры получены ионным методом осаждения алюминия на гибких лавсановых подложках, глава 2.

Основными пиками, для исследуемых структур, в данном частотном диапазоне, были пики лавсана Рис. 4.21. Рабочие спектры для металлизации 1 нм на лавсане практически совпадают со спектрами подложек.

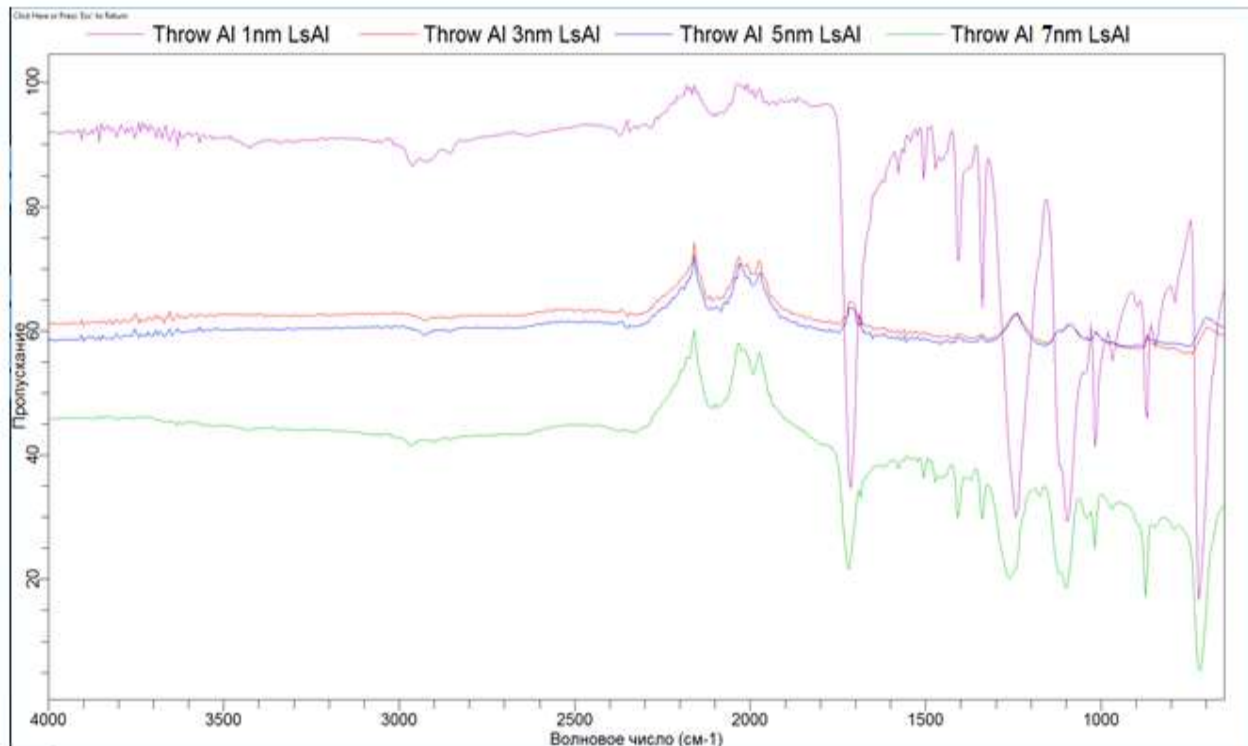


Рис. 4.21. Спектры пропускания алюминия на гибкой полимерной подложке в зависимости от толщины.

Увеличение металлизации до 3 - 5 нм приводит к равномерному уменьшению спектра прохождения до 60%. Особо стоит отметить значительные падения прохождения до 40%, для металлодиэлектрических структур с металлизацией толщиной 7 нм. Это падение совпадает с аналогичными нелинейными изменениями спектров в высокочастотном и видимом диапазонах. Дальнейшее увеличение толщин до 10 нм незначительно изменяет частотную зависимость.

4.6.2. Инфракрасный спектр кремниевых плёнок.

При взаимодействии инфракрасного излучения с кремниевыми структурами особое внимание уделялось их изменению в зависимости от степени гидрирования полупроводниковых плёнок [247, 234, 272, 269]. Исходя из представленных на Рис. 4.22 зависимостей коэффициента пропускания для плёнок аморфного, а также аморфного гидrogenизированного кремния от обратной длины волны в диапазоне $1500\text{--}3900\text{ см}^{-1}$.

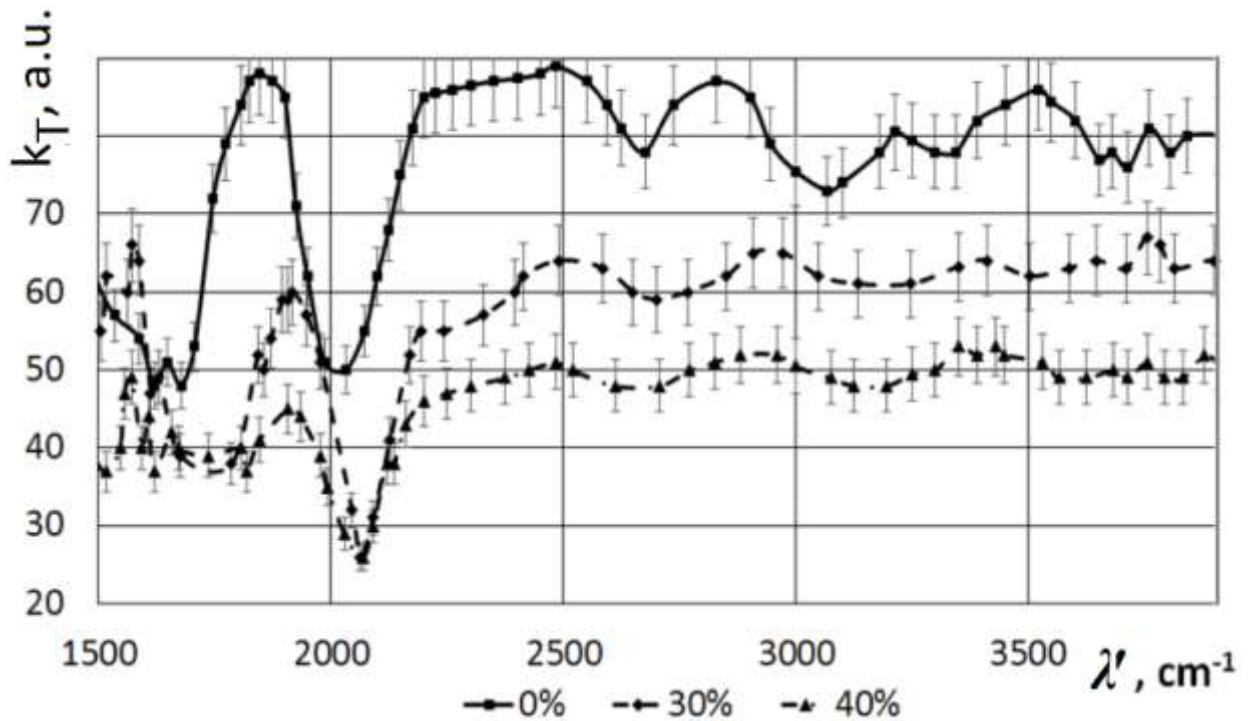


Рис. 4.22. Спектры пропускания a-Si и a-Si:H при концентрации водорода в камере магнетрона (указана внизу) для 30% и 40% в области $1500\text{--}3900\text{ см}^{-1}$.

Можно сделать вывод о снижении данного коэффициента с увеличением процентного содержания водорода в магнетронной камере. Таким образом, добавление водорода в камеру магнетрона до концентрации 30% приводит к снижению коэффициента пропускания для плёночных структур в среднем на 27%. Плёнки a-Si:H, полученные при концентрации водорода в плазме камеры магнетрона равной 40%, характеризуются средним значением коэффициента пропускания, меньшим на 18% по сравнению с плёнками при меньшей доле водорода.

При $\lambda' > 2500 \text{ см}^{-1}$ все образцы имеют волнообразный характер изменения значений коэффициента пропускания с плавным чередованием минимумов и максимумов. При более низких волновых числах для всех трех характеристик следует отметить присутствие более явно выраженных максимумов (1847 см^{-1} для аморфного и около 1920 см^{-1} для аморфного гидрогенизированного кремния) и минимумов (соответственно, 2032 см^{-1} и 2069 см^{-1}).

Спектры зеркального отражения плёнок аморфного кремния, на интервале $500\text{--}3900 \text{ см}^{-1}$, в зависимости от применения различных подложек, имеют некоторые отличия. При использовании алюминиевого зеркала в качестве подложки, получаемые образцы кремния обладают значительным коэффициентом отражения, превышающим 80% на большей части рассматриваемого диапазона. В области $1400\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$ он понижен с минимумом в 59% приблизительно на 1700 см^{-1} . Наличие кремниевой плёнки снижает коэффициент зеркального отражения стеклянно-алюминиевой структуры в среднем на 5%. В свою очередь, сама структура стекло-алюминий обладает высоким отражением. Однако, при 1050 см^{-1} коэффициент отражения достигает 25%. Далее наблюдается снижение данного коэффициента, а при $1220\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ его значения стремятся к нулю. После этого

отражающая способность материала возрастает, при обратных длинах волн, больших 1800 см^{-1} , зеркально отражая около 4 - 5% падающего излучения. Применение ситалла в качестве подложки для кремниевых плёнок немного меняет вид спектральных зависимостей по сравнению с использованием стекла: минимум при 1030 см^{-1} смещается к 1070 см^{-1} , при $1230\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$ коэффициент отражения становится ниже, а при $2500\text{--}3900 \text{ см}^{-1}$ – выше.

Плёнки аморфного гидрогенизированного кремния (концентрация водорода в плазме составляет 60%), по сравнению с плёнками аморфного кремния, имеют пониженный коэффициент отражения на большей части рассматриваемого интервала обратных длин волн, Рис. 4.23.

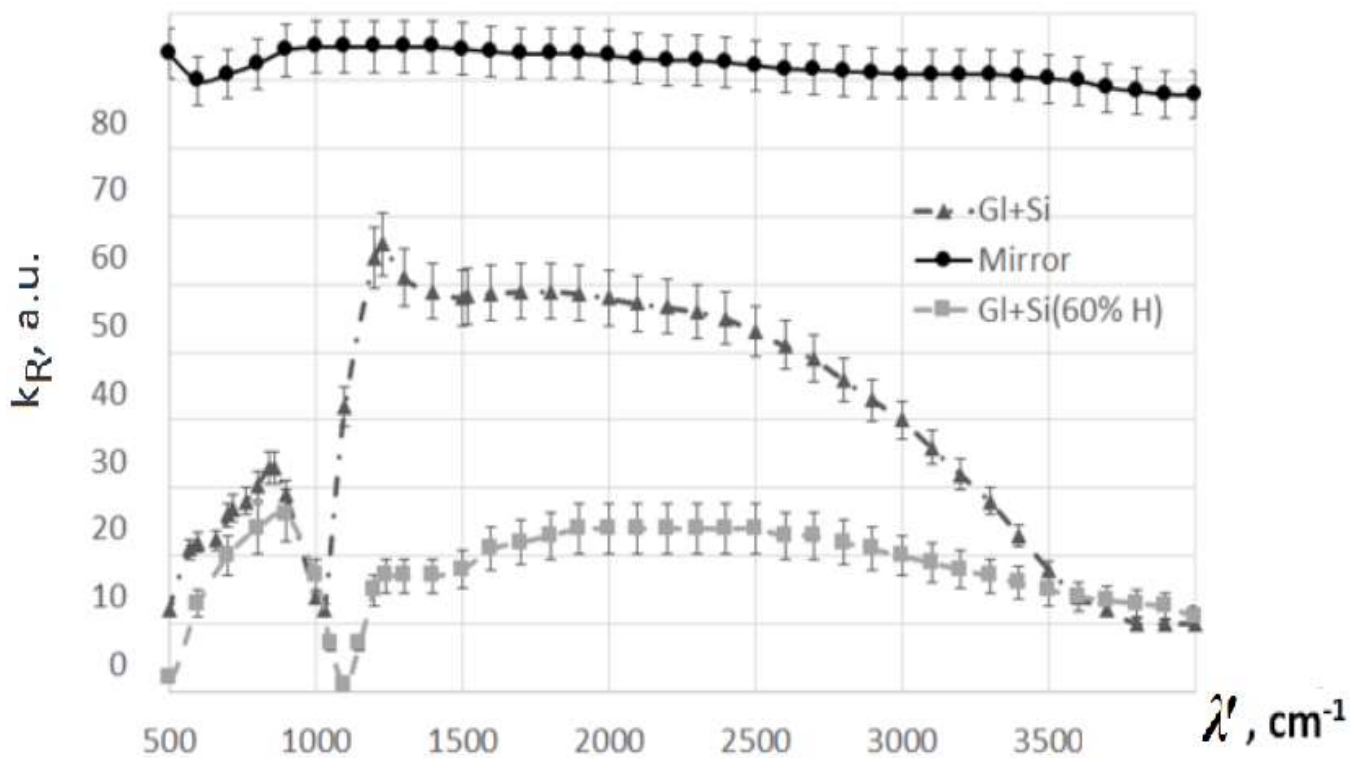


Рис. 4.23. Коэффициент отражения плёнок Al (Mirror), a-Si (Gl+Si) и a-Si:H (Gl+Si(60% H)) на стеклянных подложках при $500\text{--}3900 \text{ см}^{-1}$.

Среднее значение коэффициента составляет 22–24% против 50–60% для аморфного кремния. Также, начиная с 2500 см^{-1} , с увеличением обратной длины

волны, коэффициент отражения аморфного кремния снижается более резко. При 3600–3900 см^{-1} аморфный гидрогенизированный кремний обладает большим отражением. Минимум коэффициента отражения аморфного кремния при 1030 см^{-1} при добавлении водорода смещается к 1100 см^{-1} . Интересной особенностью плёнок a-Si:H является крайне низкий (1%) коэффициент отражения в его минимуме при данном значении обратной длины волны.

4.6.3. Спектры взаимодействия с углеродными средами.

Исследование взаимодействия излучения средневолнового ИК диапазона с углеродными плёнками, в частности плёнками фуллерена C_{60} , осуществлялось при помощи ИК Фурье-спектрометра Agilent Cary 630, в отрезке 4000 – 650 см^{-1} . Использование метода полива из раствора в качестве методики нанесения фуллерена на диэлектрические подложки предполагает использование различных типов растворителей. Однако, применение растворителей различной природы приводит к существенной перестройке топологии плёнки фуллерена C_{60} [252, 260, 270, 273].

В связи с этим, было рассмотрено влияние пяти типов растворителей: толуола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), бензола (C_6H_6), дихлорметана (CH_2Cl_2), хлороформа (CHCl_3) и тетрахлорметана (CCl_4) на спектры взаимодействия электромагнитных волн инфракрасного диапазона с плёнками осаждённого фуллерена, Рис. 4.24, при фиксированной массе исходного вещества 0,5 мг (или 0,15 $\text{мг}/\text{см}^2$). Каждый из типов исследуемых материалов содержал пики исходных растворителей, Рис. 4.24. Немаловажным является тот факт, что кристаллические сольваты C_{60} нестабильны и остаточные растворители сохраняются лишь в небольшом количестве в межкристаллитном пространстве.

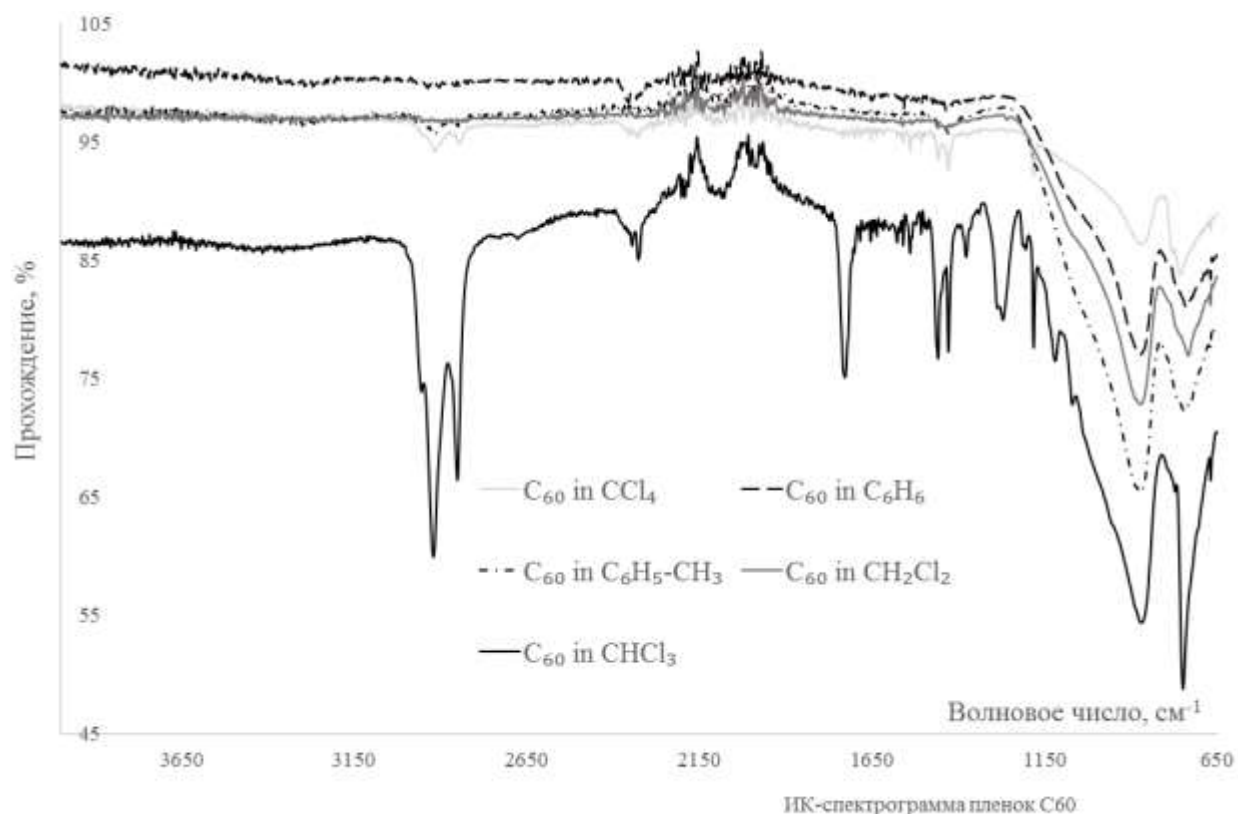


Рис. 4.24. Спектры пропускания плёнок C₆₀ на стеклянных подложках при использовании пяти типов растворителей.

Анализируя спектры пропускания, можно выделить пики, соответствующие фуллерену, а также пики примесей, которые характерны высшим углеводородам. Наибольшее поглощение прослеживается у плёнки фуллерена, осаждённой с использованием хлороформа. На соответствующей кривой чётко видны три полосы поглощения углеводородов и две полосы C₆₀. Двойной пик в диапазоне 3000 – 2800 см⁻¹ является характерным для C_{sp3}-H. Такое поведение прослеживается у плёнок C₆₀, полученных с использованием хлороформа, дихлорметана и тетрахлорметана. Пики, на длинах волн 1457 см⁻¹ и 1370 см⁻¹, которые присущи связи C_{sp3}-H, также наблюдаются в вышеперечисленных растворителях. Однако, пик 1370 см⁻¹ характерен только хлороформу, его интенсивность значительно ниже, из чего следует вывод, что пороговая концентрация обнаружения вещества для данной

полосы выше. Для этой серии образцов также хорошо выделяются и характеристические полосы поглощения фуллерена C_{60} 1428 см^{-1} и 1183 см^{-1} , причём первая из них сдвигается с пиком алкильной группы 1457 см^{-1} .

В диапазоне $1200 - 650\text{ см}^{-1}$ фиксируется поглощение стекла, которое в общем случае экранирует полосы в этой частотной области, при сравнении спектра чистой подложки со спектрами полученных образцов. Однако, наблюдается обратная последовательность по интенсивности в коротковолновой и длинноволновой частях рассматриваемого спектра. Образец, полученный при использовании хлороформа, не подчиняется этой закономерности и поглощает больше других образцов во всём исследуемом отрезке частот. Учитывая влияние экранирования подложкой части спектра, все же были обнаружены пики хлорпроизводных метана при значениях волнового числа 750 см^{-1} и 668 см^{-1} , которые сложились с поглощением стекла.

Два типа фуллереновых плёнок, осаждённых с использованием толуола и бензола, практически не имеют видимых пиков C_{60} , но, тем не менее, при увеличении чувствительности измерительной системы пики фуллерена и углерод-водородных связей примесей обнаруживаются.

Учитывая особенности формирования плёнок фуллерена, полученных при помощи жидкой химии, необходимо также оценить влияние массы исходного вещества с целью определения возможного изменения молекулярного состава полученных тонких плёнок. Плёнки фуллерена, для вышеизложенной задачи, были получены методом полива из раствора с использованием дихлорметана при массе исходного вещества: 0.15 , 0.3 , 0.45 , 0.6 , 0.75 мг. Для удобства анализа взаимодействия ИК излучения с углеродными материалами были выделены три интервала: $650-1250\text{ см}^{-1}$, $1250-1850\text{ см}^{-1}$ и $2650-3250\text{ см}^{-1}$, Рис. 4.25.

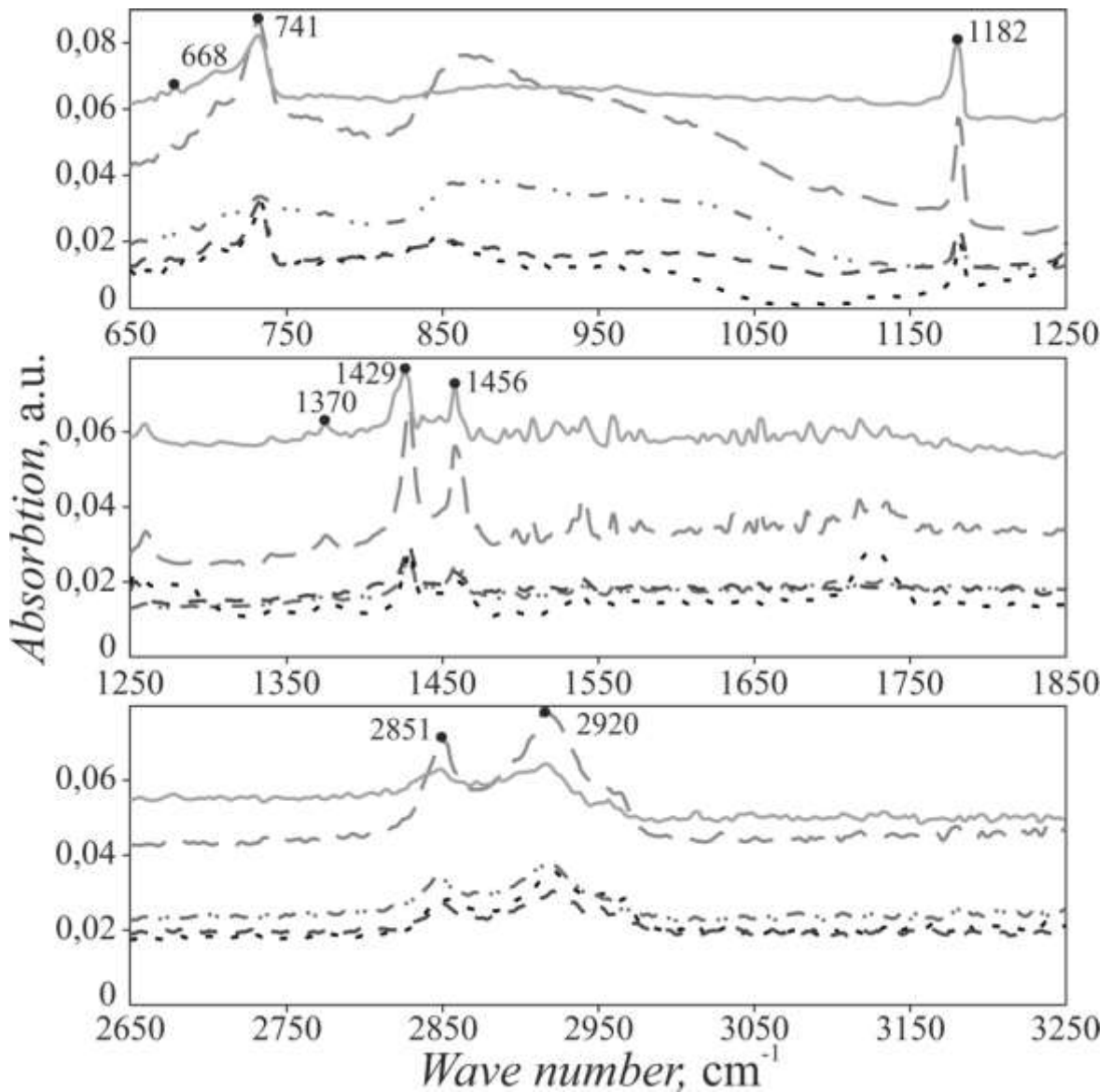


Рис. 4.25. ИК-спектры оптического поглощения образцов плёнок фуллерена, при массах: 1) 0.15 мг; 2) 0.3 мг; 3) 0.45 мг; 4) 0.6 мг; 5) 0.75 мг.

При исследовании спектральных зависимостей средневолнового ИК диапазона необходимо отметить значительное количество пиков поглощения углеродных плёнок при разных массах вещества, Рис. 4.25. В диапазоне частот 2650–3250 cm^{-1} прослеживается наличие двойного пика малой интенсивности, который соответствует связи $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{H}$ в высших углеводородах. Также, для данной связи, характерно наличие полосы поглощения на частоте 1370 cm^{-1} . Пики, которые

характеризуют полученные углеродные плёнки как фуллереновые, присутствуют на частотах 1182 и 1429 см^{-1} , причём полоса поглощения на частоте 1429 см^{-1} сдвигается с полосой от алкильной группы 1456 см^{-1} . Слабовыраженные полосы поглощения в областях 1649–1659 см^{-1} характерны для колебаний С=О группы. Наличие хлорпроизводных метана при значениях волнового числа 668 см^{-1} и 741 см^{-1} обусловлено использованием дихлорметана (CH_2Cl_2) в качестве растворителя для фуллерена. Отметим, что увеличение массы исходного вещества практически не влияет на форму и сдвиг пиков поглощения. Однозначно прослеживается увеличение интенсивности пиков поглощения при увеличении массы исходного вещества. Данный факт соответствует образованию большего числа межмолекулярных связей и формированию более однородного поглощающего слоя.

4.6.4. Взаимодействие инфракрасного излучения с органическими средами.

Методика постановки эксперимента по исследованию спектральных зависимостей средневолнового ИК диапазона детально описана в главе 2 в подразделе «Оптические измерительные схемы». Стоит кратко упомянуть, что качественный состав органических полупроводников определялся спектральными зависимостями коэффициента поглощения k_L в области пространственных частот $\lambda' = 4000 - 650 \text{ см}^{-1}$. Непосредственно сами инфракрасные спектры каждого из типов материалов записывались на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 630 FTIR с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, ATR), разрешение составляло 4 см^{-1} . В целом стоит отметить, что органические соединения имеют сложный спектр поглощения с наличием большого количества

полос, возникающих под влиянием колебаний структурных фрагментов молекул [252, 251, 227]. Для удобства и детального анализа весь частотный диапазон 4000–650 см^{-1} был разбит на 2 поддиапазона 3500 – 2000 см^{-1} и 1850 – 650 см^{-1} , Рис. 4.26.

В области малых длин волн 3000–2800 см^{-1} обнаружены полосы поглощения С-Н-группы у всех типов органических соединений. N-H-группа зафиксирована только у IMPH, IβA, PHVI и PHFI. Менее интенсивные пики в диапазоне 1740–1630 см^{-1} связаны с влиянием различных фрагментов молекулы со связями и соответствуют классу вещества амид I. Пик, при длине волны 1612 см^{-1} , связан с деформационным колебанием N–H и валентным колебанием N–C=O, что характерно классу амид II. Полосы поглощения в диапазоне 1610–1364 см^{-1} объясняются появлением валентных колебаний C=C бензольных колец. В пространственной полосе частот, соответствующей длинам волн 1380–1250 см^{-1} поглощение электромагнитного излучения обусловлено наличием колебаний N–H, C–N и C–H в метильном фрагменте. Формирование под действием деформационных и валентных колебаний таких фрагментов молекулы, как C–N, C–C, C–H обусловлено условной последовательностью максимумов поглощения, которая расположена при 1295–1054 см^{-1} . В области больших длин волн, 1128–744 см^{-1} , определяющую роль играют деформационные колебания C–H групп в бензольных кольцах и алкильном заместителе [227].

Отдельно стоит рассмотреть ИК спектры PHI и PHFI образцов, чьи валентные колебания N–H, как уже упоминалось выше, в области малых длин волн, 3500 – 3100 см^{-1} , отсутствуют. Отличительной особенностью является валентное колебание C–H в диапазоне 3000–2800 см^{-1} , которое, в свою очередь, характеризуется пиками 2920 см^{-1} и 2853 см^{-1} .

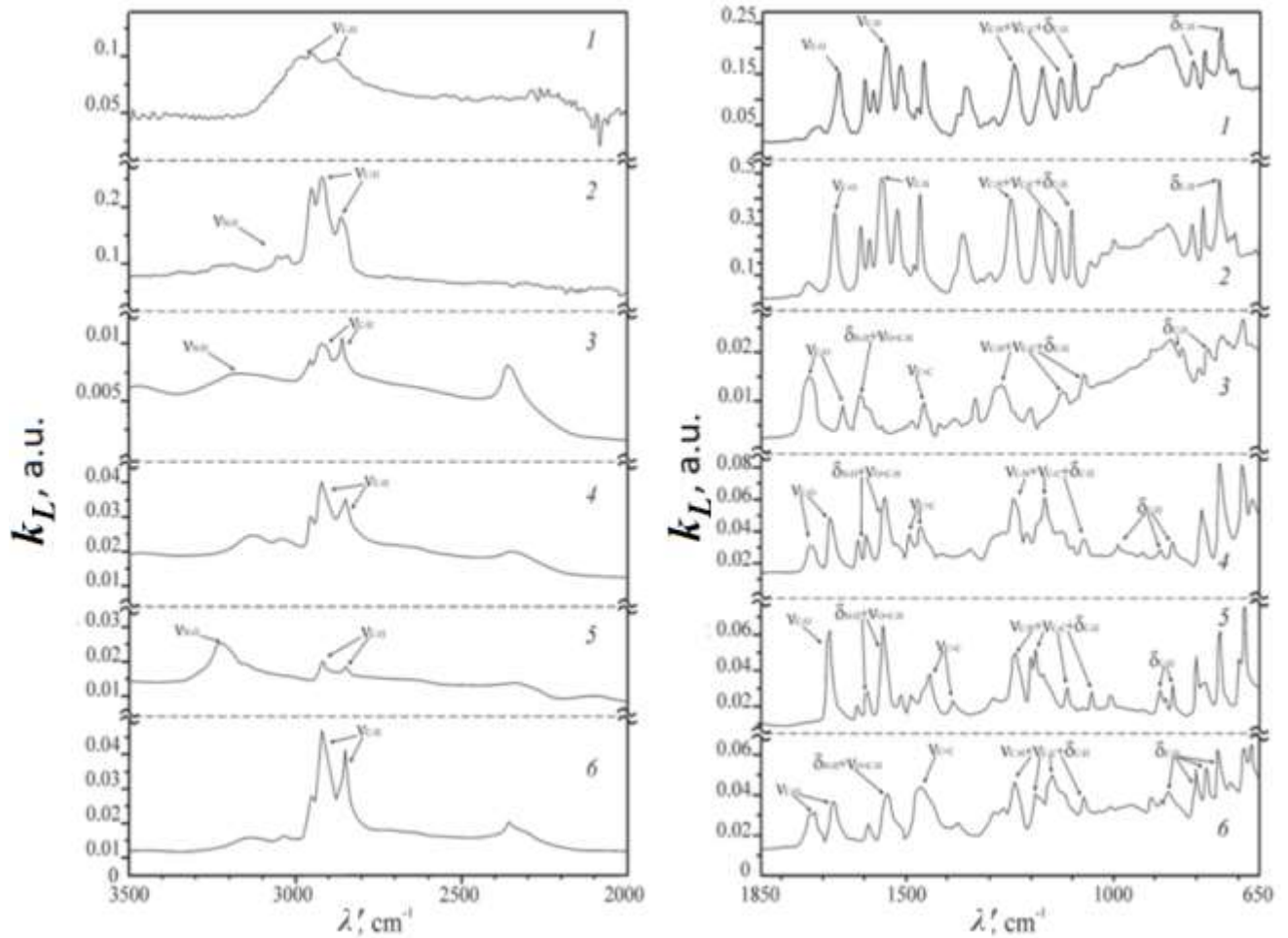


Рис. 4.26. Спектры средневолнового ИК диапазона тонких плёнок изатинов: 1) Hydrazone, 2) IMPH, 3) IβA, 4) PHI, 5) PHVI, 6) PHFI.

Принадлежность к классу амид I и амид II определяется последовательностью пиков: 1729 см^{-1} , 1682 см^{-1} и 1615 см^{-1} , для PHI, тогда как принадлежность PHFI к данным классам определяется пиками: 1597 см^{-1} , 1552 см^{-1} . Стоит отметить, что амид I связан с валентным колебанием C=O, тогда как амид II - деформационным N-H и валентным N-C=O. Органическое соединение PHVI в области малых длин волн $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ характеризуется появлением двух пиков средней интенсивности, которые связаны с валентными колебаниями N-H (первичные амиды) и так называемой ассоциированной группы NH₂. В сравнении с PHFI интенсивность пиков у PHVI, в диапазоне $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, незначительна,

однако, все же наблюдается несколько полос поглощения, которые связаны с колебаниями С–Н группы. Валентные колебания С=О можно охарактеризовать классом вещества амид I в диапазоне 1740–1630 см^{-1} , которые проявляются одним интенсивным пиком 1686 см^{-1} . В свою очередь, полоса, характерная амиду II, 1630–1510 см^{-1} определена двумя пиками: 1593 см^{-1} слабой интенсивности и 1556 см^{-1} сильной. Данные взаимодействия соответствуют деформационным колебаниям N–H и валентным N–C=O. Детальный перечень всех пиков поглощения исследуемых органических материалов приведен в Таблица 4.1.

4.7. Исследование кинетики носителей зарядов

В силу того, что при взаимодействии электромагнитного излучения с материалами различной природы основную роль играют электронные подсистемы свободных и валентных уровней, проводящие свойства плёнок являются достаточно информативным инструментом, помогающим понять основные физические явления при отражении, прохождении и поглощении волновой энергии в проводящих и полупроводниковых средах [265, 274].

4.7.1. Резистивные свойства металлизации.

Исследования электронного транспорта проводящих плёнок осуществлялись методиками, описанными в главе 2. Из каждой серии были выделены отдельные образцы. Измерение сопротивления проводилось в широком диапазоне напряжений.

В общем измерения зависимостей тока от напряжения подразделялись на две основные части. Первая – определение линейной проводимости [254, 255, 228], вторая – исследование предельных значений, при которых структура плёнок имела необратимые деградации [33, 18].

Таблица 4.1 Основные пики поглощения исследуемых органических материалов

| Диапазон см ⁻¹ | Материал | Группа | Пики поглощения, см ⁻¹ | Диапазон см ⁻¹ | Материал | Группа | Пики поглощения, см ⁻¹ |
|---------------------------|-----------|--|-----------------------------------|---------------------------|-----------|---|-----------------------------------|
| 3500 - 310 | Hydrazone | N-H (ν колеб.) <i>первичные амиды</i> | - | 1610 - 1364 | Hydrazone | C=C (ν колеб.) | 1464 |
| | IMPH | | 3247 | | IMPH | | 1457 |
| | IBA | | 3246 | | IBA | | 1459 |
| | PHI | | - | | PHI | | 1492; 1464 |
| | PHBI | | 3237; 3222 | | PHBI | | 1446; 1392 |
| | PHFI | | - | | PHFI | | 1474; 1459; 1377 |
| 3000 - 2800 | Hydrazone | C-H (ν колеб.) | 2923; 2863 | 1295 - 1054 | Hydrazone | C-N (ν колеб.), C-C (ν колеб.), C-H (δ колеб.) | 1240; 1135; 1064 |
| | IMPH | | 2924; 2868 | | IMPH | | 1295; 1125; 1054 |
| | IBA | | 2924; 2857 | | IBA | | 1269; 1120; 1071 |
| | PHI | | 2920; 2853 | | PHI | | 1241; 1166; 1071 |
| | PHBI | | 2920; 2849 | | PHBI | | 1241; 1202; 1114; 1054 |
| | PHFI | | 2920; 2849 | | PHFI | | 1239; 1189; 1149; 1071 |
| 740 - 1630 | Hydrazone | C=O (ν колеб.) <i>класс вещества амид I</i> | 1705 | 1128 - 744 | Hydrazone | C-H (δ колеб.) | 877; 775 |
| | IMPH | | 1694 | | IMPH | | 744 |
| | IBA | | 1735; 1653 | | IBA | | 866; 773 |
| | PHI | | 1729; 1682 | | PHI | | 989; 857; 788 |
| | PHBI | | 1686 | | PHBI | | 890; 803 |
| | PHFI | | 1720; 1675 | | PHFI | | 864; 803; 751 |
| 1630 - 1510 | Hydrazone | N-H (δ колеб.) N-C=O (ν колеб.) <i>амид II</i> | 1595 | 750 - 650 | Hydrazone | C-H, <i>аромати- ческая</i> | 739; 679 |
| | IMPH | | 1620 | | IMPH | | 745; 689 |
| | IBA | | 1612 | | IBA | | 741; 687 |
| | PHI | | 1615; 1597; 1552 | | PHI | | 743; 687 |
| | PHBI | | 1593; 1556 | | PHBI | | 747; 698; 687 |
| | PHFI | | 1545 | | PHFI | | 685; 669 |

Наиболее нестабильными зависимостями обладала металлизация на гибких подложках при толщинах 1–3 нм. Рабочие сопротивления колебались в зависимости от областей измерения на поверхности одного образца, Рис. 4.27 слева, при этом, даже при измерениях серии циклических вольтамперных характеристик, в одной точке при постоянной контактной группе, наблюдались смещения токов проводимости, Рис. 4.27, справа.

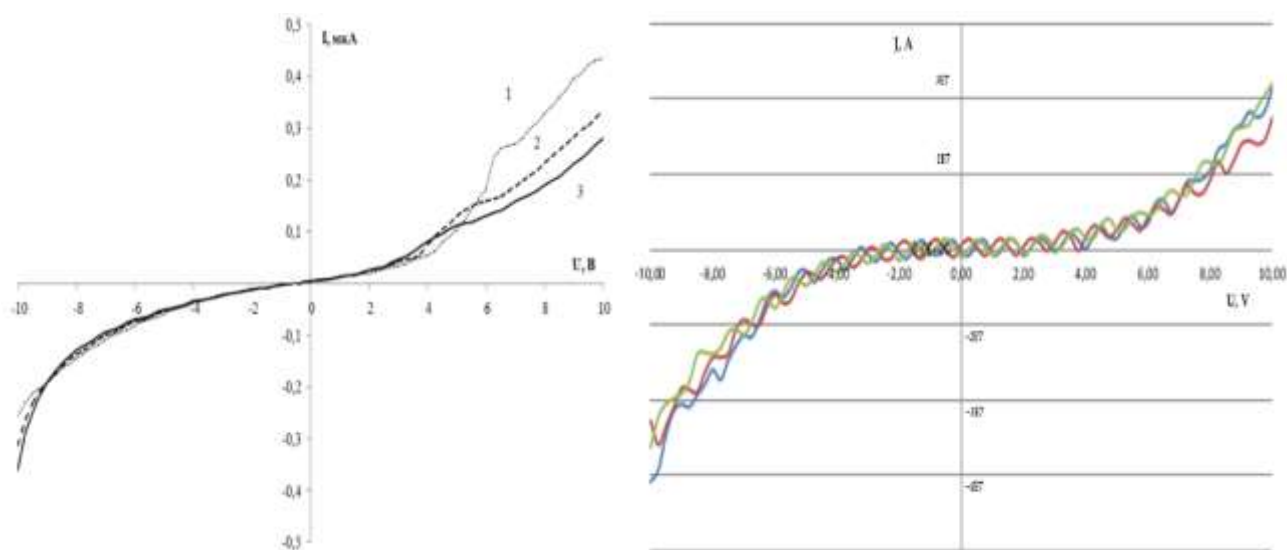


Рис. 4.27. Зависимости тока от напряжения плёнок алюминия толщиной 1 нм, нанесенных на фторопластовую подложку для трех измерительных областей: 1, 2, 3, слева. Три цикла вольтамперных зависимостей в одной измерительной области однонанометровой плёнки, справа.

При увеличении объёма металлизации нестабильности исчезали, а для структур на твердых подложках практически не наблюдались. Кроме того, проводящие плёнки на твердых подложках имели меньшие доверительные интервалы по сопротивлению и обладали лучшими проводимостями, Рис. 4.28.

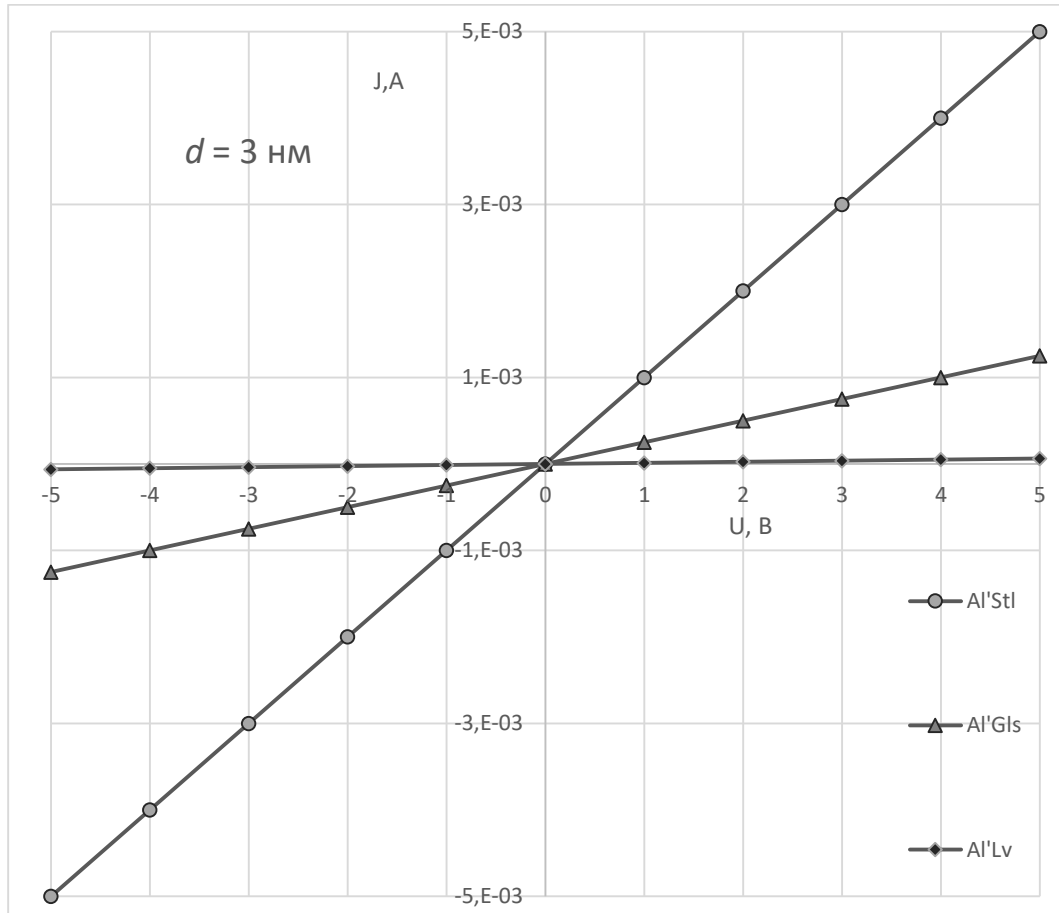


Рис. 4.28. Сравнительные вольтамперные зависимости металлизации при начальных временах роста на различных подложках.

По мере увеличения толщины металлизации эта разница уменьшалась и при $d > 5$ нм не превышала единиц процентов, Рис. 4.29, и лежала в пределах суммарной ошибки эксперимента. В общем, характер уменьшения сопротивления с ростом толщины плёнок на различных подложках идентичен и хорошо коррелируется с изменениями оптических коэффициентов, описанными в предыдущих разделах.

Из нелинейно убывающей зависимости явно можно выделить следующие участки. Первый, резкое уменьшение сопротивления с ростом металлизации, характеризуется неоднородностью поверхности тонкоплёночной структуры и

поверхностным сопротивлением «открытых» зон диэлектрической подложки. Следующий участок, линейно убывающий, определяется толщинами плёнок, при котором мостиковые соединения между сформировавшимися островками металла, обеспечивают металлическую проводимость. Геометрию подобной структуры можно считать относительно равномерной, хотя еще прослеживается частичное перекрытие проводящего материала.

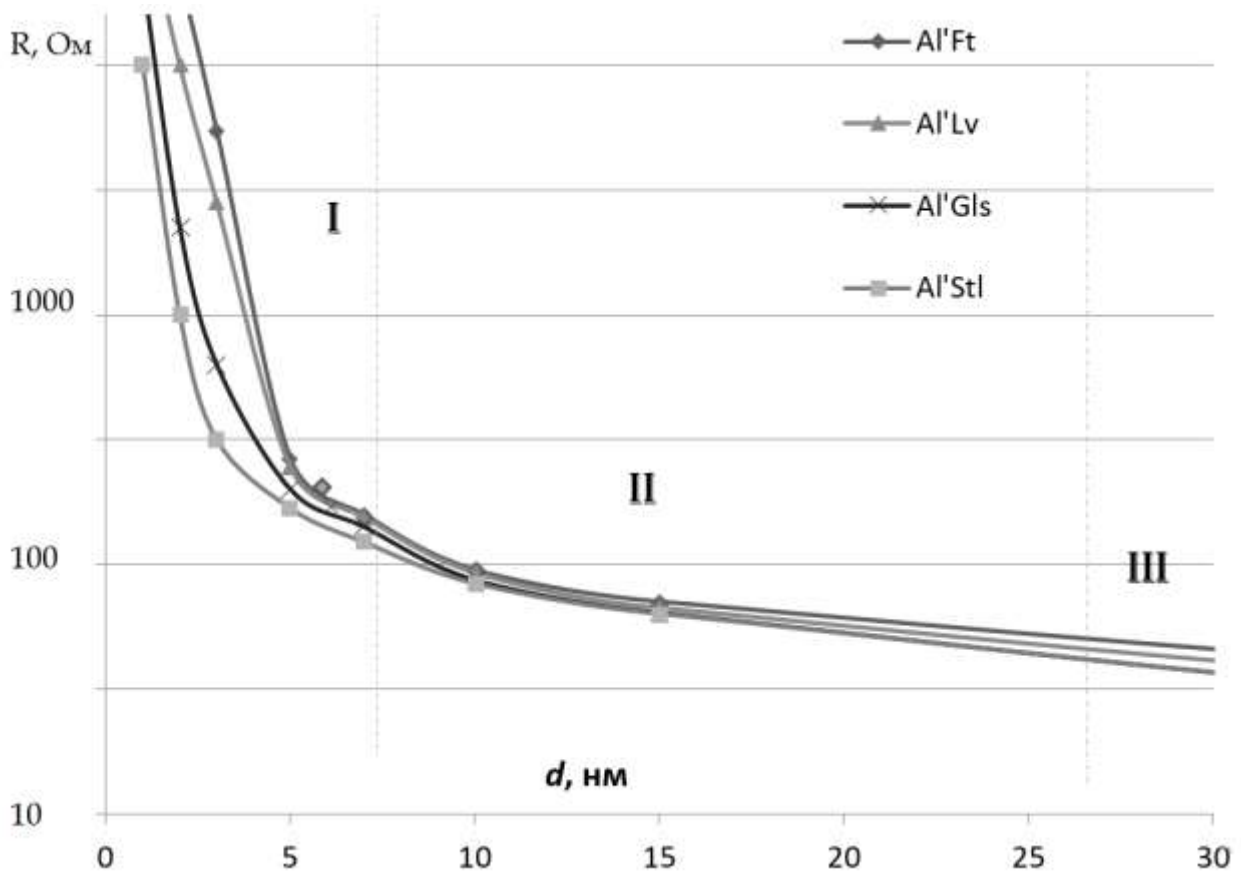


Рис. 4.29. Зависимость сопротивления алюминия при толщинах до 30 нм, осаждённого на: ситалл, Al'Stl; стекло, Al'Gls; лавсан, Al'Lv; фторопласт, Al'Ft.

К тому же, при этом, необходимо учитывать, что при столь малых размерах материалов в большинстве своем атомная структура аморфна, и поэтому большое количество дефектов и неоднородностей значительно влияют как на значение, так

и на стабильность проводимости. Третий промежуток, от 20 – 30 нм и выше, обладает стабильными характеристиками со значениями удельной проводимости как у высокоомных проводников. Практически сплошной, проводник имеет распределение материала по всей поверхности подложки, а центры напряженности и дислокаций оказывают меньшее влияние на параметры всей системы.

Пределные резистивные свойства тонких проводящих плёнок на постоянном и переменном, до 50 кГц, напряжении исследовались параллельно пробойным явлениям в волноводе. Процессы деградации подробно рассмотрены в предыдущей главе и в силу их идентичности в данном не приводятся.

4.7.2. Проводимость полупроводниковых плёнок.

Основной вектор исследований резистивных свойств тонких плёнок кремния был обусловлен изменениями взаимодействия электромагнитного излучения с плёнками, полученными при различном парциальном давлении водорода в камере при магнетронном распылении монокристаллической мишени, см. главу 2. Поэтому свойства кремния исследовались для плёнок толщинами от 100 нм и выше [234, 263, 271, 275]. Основная трудность при этом заключалась в обеспечении омических контактов для плёнок с толщинами в несколько сотен нанометров. Плёнки аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния на диэлектрических подложках площадью 70–10000 мм² характеризовались проводимостью свыше 10^{-3} См/см. Для измерений применялись одно-, двух- и четырехзондовые методы, глава 2.

Однако наиболее стабильных результатов удалось добиться на “свидетелях” с межконтактным расстоянием 0,1 – 0,05 мм. Рабочие кривые температурных

зависимостей сопротивления тонких плёнок аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния, Рис. 4.30, показали нелинейное возрастание сопротивления при увеличении концентрации водорода в плазме камеры магнетрона свыше 30%.

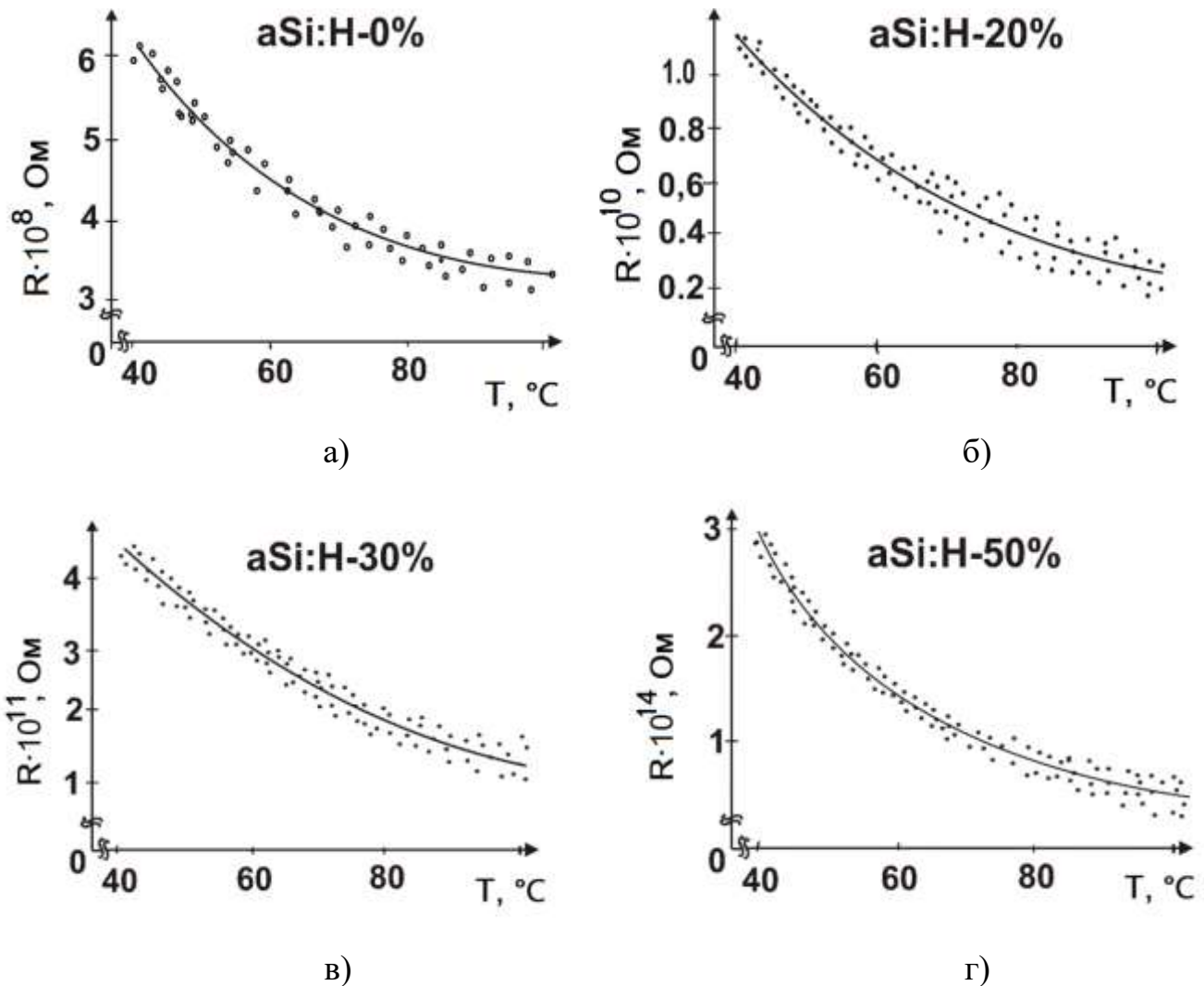


Рис. 4.30. Температурные зависимости сопротивления плёнок гидрогенизированного кремния при различной концентрации водорода в магнетронной камере.

Осаждение на различные типы подложек показало возможность количественного изменения проводимости. Например, это видно из приведенного

на Рис. 4.31 сравнения температурных зависимостей проводимости плёнок, осаждённых при отношении 1/3 водорода к аргону. Проводимость функциональных слоев, нанесенных на шлифованные поверхности металлических подложек, была меньше в сравнении со стеклянными и ситалловыми. Наибольшую проводимость удалось получить на структурах, осаждённых на шлифованную поверхность ситалла.

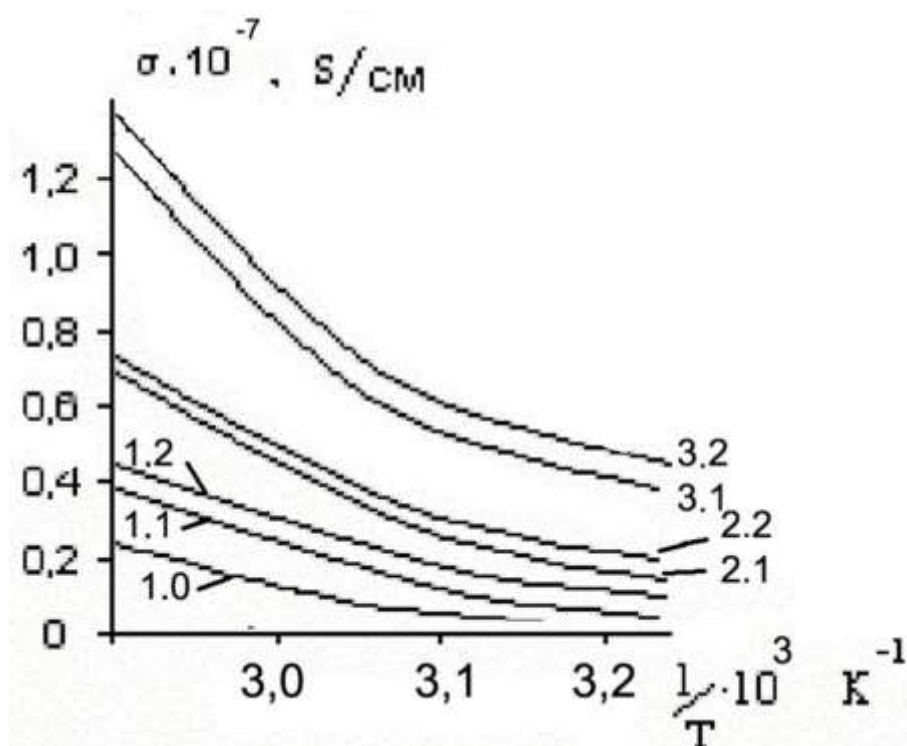


Рис. 4.31. Сравнение температурных зависимостей гидрогенизированного кремния, осаждённого на металлические (1.0), стеклянные (1.1, 2.1, 3.1) и ситалловые подложки (1.2, 2.2, 3.2).

Получены значения энергий активации при использовании стеклянных и ситалловых подложек — $0,3 \pm 0,05$ эВ, металлических — $0,1 \pm 0,03$ эВ. Расчёты показали, что для большего значения эффективности преобразования волновой энергии следует применять подложки на основе диэлектриков. При этом значение проводимости может изменяться более чем на два порядка, Рис. 4.32.

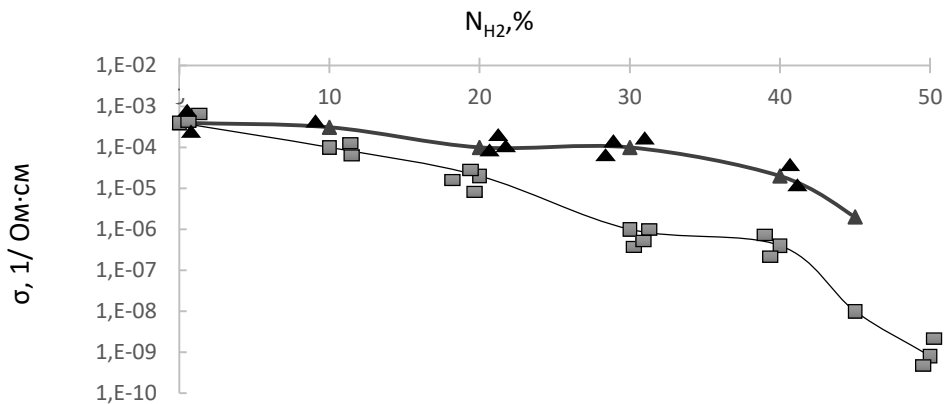


Рис. 4.32. Сравнение темновой проводимости (■) и проводимости плёнок при воздействии электромагнитных волн (▲).

4.7.3. Проводимость pwSi и C_{xx} .

Исследования проводящих свойств полупроводниковых композитов на основе наноструктурированных порошковых кремниевых и углеродных материалов, а также оценка электрических параметров тонкоплёночных фуллереновых структур, осуществлялись с использованием аналогового измерителя параметров полупроводниковых приборов Л2-56 и цифрового анализатора полупроводниковых приборов Keysight (Agilent) B1500A.

Измерение проводящих свойств порошковых материалов осуществлялось с использованием специализированной установки, глава 2. Порошковые материалы помещались в стеклянную кювету, которая располагалась между контактной группой. В свою очередь, проводящие свойства фуллереновых плёнок, оценивались посредством «сэндвич-соединения» контактных подложек. Плёнки C_{60} были получены при помощи метода полива из раствора на проводящие подложки [254]. В качестве контактной группы были использованы оксид индия-олова (ИТО) и алюминий (Al), полученные методом вакуумного напыления. Удельное сопротивление ИТО составляло 16–18 Ω/sq , сопротивление алюминия - 20 Ω/sq . Геометрические параметры стеклянных и проводящих подложек составляли 10×10 мм.

В качестве порошковых полупроводниковых наноматериалов в работе рассмотрен нанокристаллический кремний (pwSi), полученный методом

плазмохимического синтеза. Второй тип исследованного материала - фуллеренсодержащий материал (обозначен FCM(H)), полученный высокотемпературным синтезом – плазмохимическим методом [223]. Также рассмотрены различные смеси кремния и ФСМ (pwSi+FCM и pw2Si+FCM), соединение которых происходило в процессе высокотемпературного метода. Третьим типом является фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным методом (обозначен FCM(L)), данный материал синтезирован методом низкотемпературного крекинга, [273, 276, 270].

Значения удельного сопротивления варьируются в зависимости от партии каждого из типов порошковых материалов, Рис. 4.33. Так для нанокристаллического кремния удельные сопротивления варьируются в пределах 0,022–12,2 Ом·см. Для порошкового FCM(H) этот параметр лежит в диапазоне 0,012–0,015 Ом·см. Низкотемпературный ФСМ характеризуется значениями 3–10 Ом·см. Различные соединения композитной структуры кремния и ФСМ определяются значениями удельного сопротивления: pwSi+FCM – 0,017–0,019 Ом·см, pw2Si+FCM – 0,021–0,023 Ом·см. Говоря о порошковом фуллерене, его удельное сопротивление составляет порядка 10^7 Ом·см [258, 242, 262].

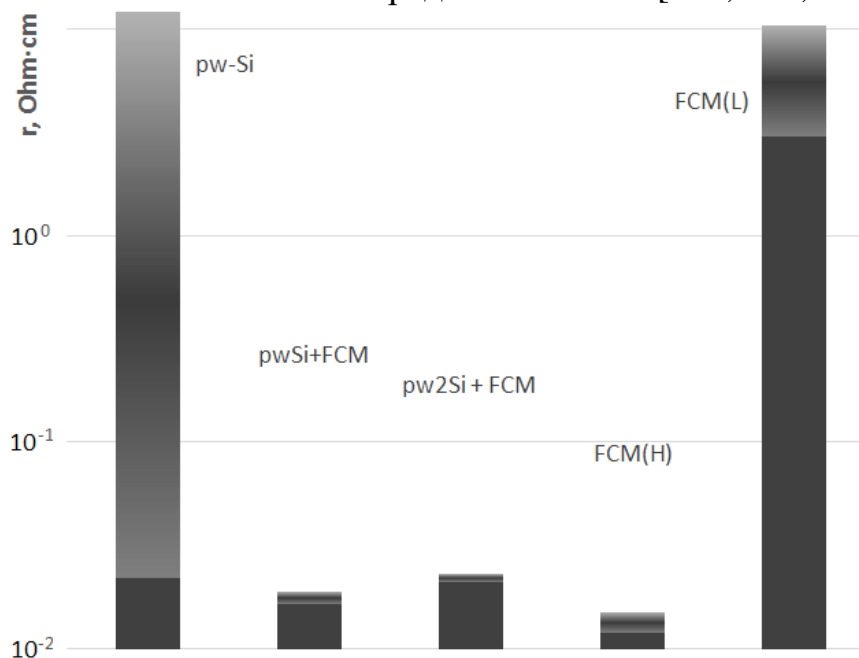


Рис. 4.33. Удельные сопротивления исследованных порошковых материалов.

Оценивая температурные зависимости проводимости исследуемых порошковых материалов, стоит отметить их энергию активации, Рис. 4.34. Так, для нанокристаллического кремния этот параметр лежит в пределах 0,02–0,22 эВ, для фуллеренсодержащего материала, полученного высокотемпературным методом, энергия активации равна 0,01–0,05 эВ. Смеси кремния и ФСМ характеризуются значениями 0,02–0,31 эВ для pwSi+FCM и 0,04–0,09 эВ для pw2Si+FCM. Энергетическая составляющая FCM(L), в свою очередь, лежит в диапазоне 0,016–0,15 эВ.

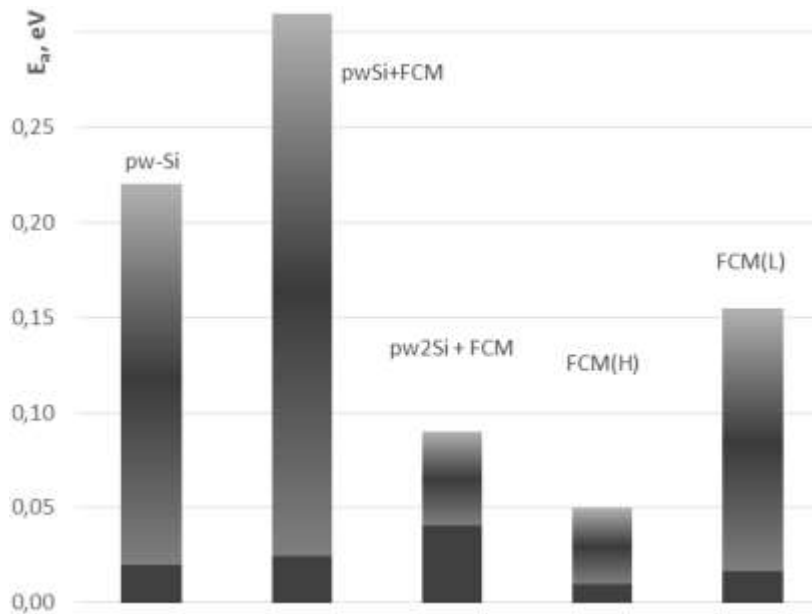


Рис. 4.34. Энергии активации нанопорошковых материалов.

Как говорилось ранее, плёнки фуллерена были получены методом полива из раствора. Стоит отметить, что в качестве растворителей были использованы пять типов веществ, а именно ароматические и неароматические растворители: толуол, бензол, дихлорметан, хлороформ и тетрахлорметан [277].

Электрические свойства плёнок C₆₀, полученные с использованием пяти типов растворителей, исследовались последовательно, посредством анализа вольт-амперных характеристик, Рис. 4.35 а, а также рассмотрения проводящих свойств при изменении частоты прикладываемого напряжения от 1 до 100 кГц, Рис. 4.35 б. Общий вид ВАХ для подавляющего большинства типов плёнок C₆₀ нелинеен, несимметричен и аналогичен характеристике диода. Лишь для плёнок фуллерена,

осаждённого с использованием бензола, характеристика нелинейна и слабо симметрична при прямых токах 167 нА и обратных 30 нА. При использовании толуола в качестве растворителя, токи составили 19,2 нА для прямой ветви и 0,189 нА для обратной. Говоря о неароматических растворителях CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 , предельные значения токов в прямой ветви составили 0,92 нА, 141 нА и 1,75 нА соответственно, обратные токи в таком случае составили 0,176 нА, 5,23 нА и 0,4 нА.

Исследование проводящих свойств плёночных структур фуллерена, посредством анализа вольтамперных характеристик [254] сопровождалось воздействием излучения оптического видимого диапазона с целью определения светочувствительности. Отметим наличие взаимодействия двух типов из пяти с падающей электромагнитной волной, Рис. 4.35 а. В частности, увеличение кинетики заряда при облучении прослеживается у образцов, осаждённых посредством дихлорметана (увеличение в 3,8 раза) и тетрахлорметана (увеличение при облучении 4,5 раз). ВАХи фуллерена, осаждённого с использованием толуола, бензола и хлороформа не меняются при облучении последних.

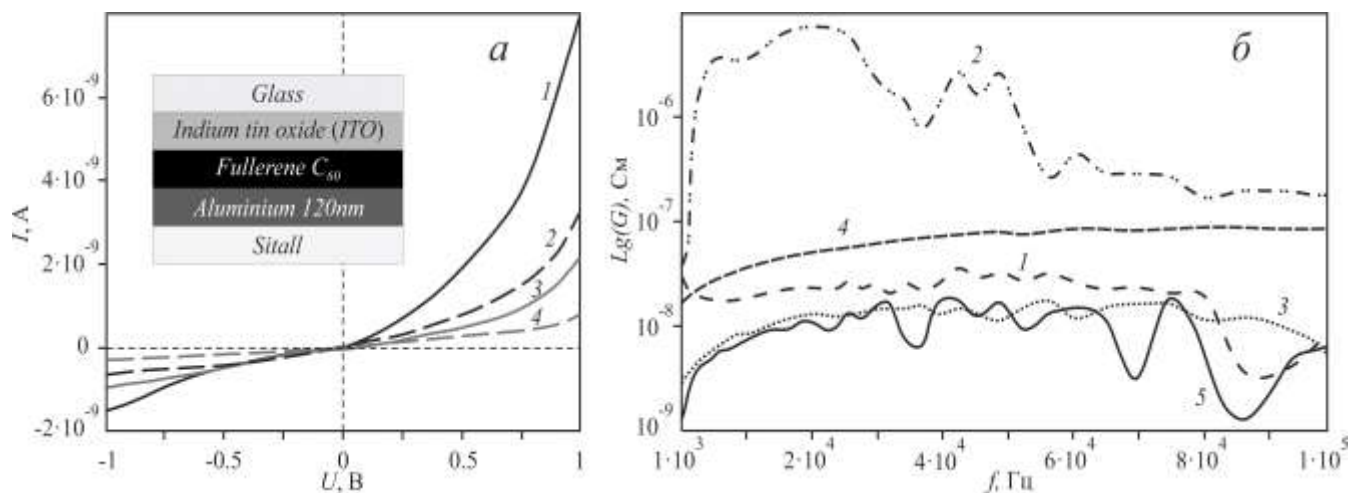


Рис. 4.35. Вольтамперные характеристики плёнок фуллерена (а), где: 1 - световая C_{60} в CCl_4 , 2 - световая C_{60} в CHCl_2 , 3 - темновая C_{60} в CCl_4 , 4 - темновая C_{60} в CH_2Cl_2 . Частотные зависимости проводимости фуллерена (б), где в качестве растворителя: 1) толуол, 2) бензол, 3) дихлорметан, 4) хлороформ, 5) тетрахлорметан.

Анализируя проводимость исследуемых плёнок C_{60} при увеличении частоты, Рис. 4.35 б, отметим, что кривые на графике “условно” линейны для трех из пяти образцов, а именно для фуллерена в хлороформе, толуоле и дихлорметане. В свою очередь, в хлороформе прослеживается увеличение проводимости в низко-частотной области (1 - 30 кГц) с $1,8 \cdot 10^{-8}$ См до $8,5 \cdot 10^{-8}$ См с последующим линейным участком. Характеристики плёнок фуллерена, полученных с использованием толуола, линейны, среднее значение проводимости составило $2,6 \cdot 10^{-8}$ См, и лишь при частотах от 80 до 100 кГц происходит завал кривой вплоть до $3,6 \cdot 10^{-9}$ См. Использование дихлорметана характеризуется небольшим приростом проводимости - от $1,6 \cdot 10^{-9}$ до $1,4 \cdot 10^{-8}$ См при частотах 1 - 20 кГц, далее наблюдается линейный участок и завал характеристики при частотах 95 - 100 кГц до $4,9 \cdot 10^{-9}$ См.

Отдельно стоит описать частотные характеристики плёнок фуллерена, полученных с использованием бензола и тетрахлорметана. Кривые зависимости проводимости от частоты нелинейны и диаметрально противоположны. Характеристики плёнок C_{60} в бензоле возрастают с $5 \cdot 10^{-8}$ См до $1 \cdot 10^{-5}$ См в области низких частот и далее плавно снижаются, тогда как у тетрахлорметана проводимость средняя на всем диапазоне частот и равна $1,2 \cdot 10^{-8}$ См, и лишь в высокочастотной области график заваливается до значений $5,3 \cdot 10^{-9}$ См.

Проводимость плёнок фуллерена, полученных с использованием пяти типов растворителей в зависимости от частоты в диапазоне от 1 кГц до 20 кГц, можно описать скачкообразной проводимостью. Этот же процесс протекает при линейности характеристик в диапазоне 20 - 80 кГц. Снижение проводимости на частотах выше $8 \cdot 10^4$ Гц объясняется инертностью носителей заряда, которым не хватает времени для перескока в разрешённое состояние.

4.7.4. Проводимость органики.

Методы исследования электродинамических параметров органических сред, детально описанные в главе 2, использовались с применением анализатора полупроводников Keysight B1500A и Gamry 1000. Для исключения возможных неточностей измерения делались не менее 10 раз при фиксированной температуре с последующим усреднением. В качестве контактной группы использовался оксид индий-олова (ITO) с удельным сопротивлением 16–18 Ω/sq и алюминий, напыленный на ситалл, с сопротивлением 20 Ω/sq и толщиной 90 нм. Геометрические размеры подложек (Al и ITO) составляли 10×10 мм. Рабочая «сэндвич-структура» имела строение ITO-органическая плёнка-Al. Исследование электронного транспорта органических слоев осуществлялось посредством измерения вольтамперных характеристик, Рис. 4.36.

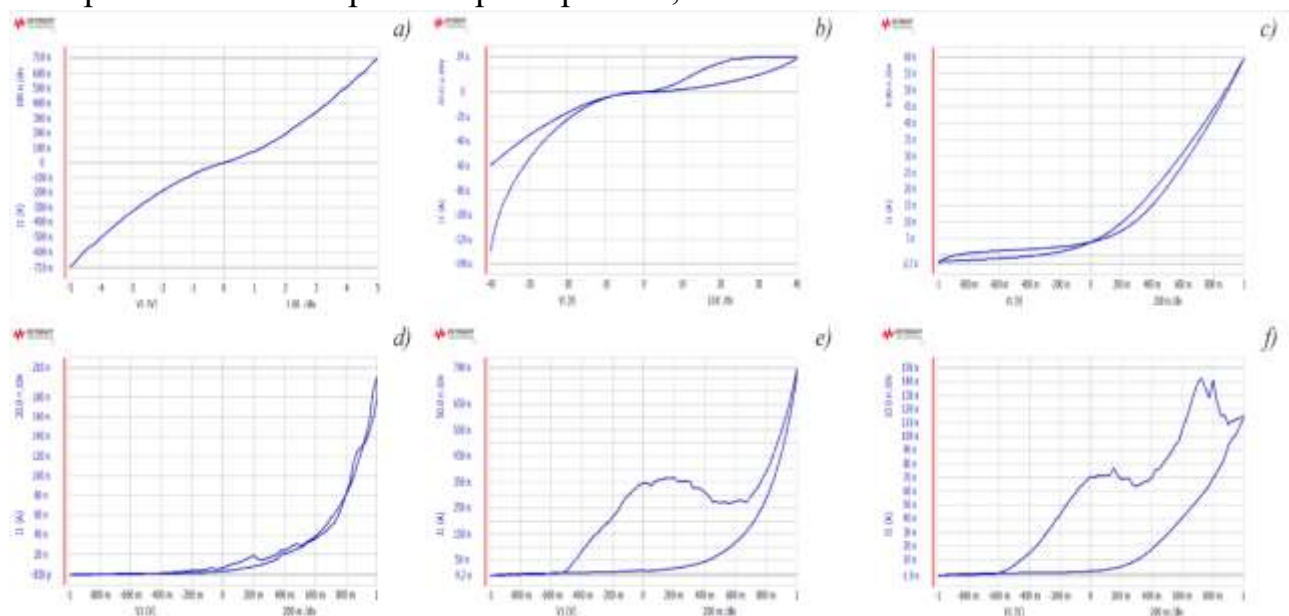


Рис. 4.36. Вольтамперные характеристики тонких органических плёнок: а) Hydrazone; б) IMPH; в) I β A; д) PNI; е) PNBVI; ф) PNF1.

Вольтамперные характеристики Hydrazone можно охарактеризовать как симметричные и нелинейные, Рис. 4.36 а. При напряжении 5 В сила тока не превышает 710 нА. Функциональный слой органического Hydrazone не имеет светочувствительности [252]. Электрические характеристики IMPH также, как и

Hydrazone, нелинейны и имеют симметричную ВАХ относительно нулевых напряжений и токов. При напряжении 40 В токи достигают 29 мкА. Облучение также не дало существенных изменений проводящих свойств материала [251].

Проводящие свойства органических плёнок IβA, PNI, PNVI, PNFI отличаются от предыдущих образцов более высокой чувствительностью, поэтому измерения проводились в диапазоне от –1 до +1 В. Вольтамперные характеристики всех четырех образцов имеют несимметричный и нелинейный вид. Сила тока составила 60, 210, 790 и 150 нА при напряжении 1 В соответственно. Поскольку природа проводимости органических плёнок достаточно сложна и нетривиальна, дополнительно были проведены исследования проводящих свойств рабочих плёнок: IβA, PNI, PNVI и PNFI, на переменном токе.

Присутствие колоколообразной частотной зависимости, которая возрастает с увеличением напряжения, является общим свойством для всех исследуемых молекулярных структур. Стационарная проводимость для исходного соединения IβA лежит в пределах $1,13 \cdot 10^{-7}$ S. Внедрение связи N-H в структуру IβA позволило увеличить проводимость до $3,02 \cdot 10^{-6}$ S. Для соединений PNVI и PNFI добавление атомов Br и F уменьшило проводящие свойства плёночных структур более чем на порядок и составило $3,59 \cdot 10^{-7}$ S и $6,35 \cdot 10^{-8}$ S соответственно, Рис. 4.37.

Анализируя полученные результаты, можно утверждать, что наличие максимума низкочастотной проводимости говорит о прыжковом механизме переноса заряда в органических плёнках. Данный механизм наблюдается при воздействии поля с частотой до единиц мегагерц. В свою очередь, при увеличении частоты ощутимый вклад в электронный транспорт органических полупроводников оказывают дипольные структуры, образованные поляризацией, как отдельных атомных цепочек, так и молекул в целом [51], которые практически не зависят от добавления атомов брома и фтора, Рис. 4.37. Дополнительно необходимо отметить наличие сложной геометрии поверхности, которая обусловлена нетривиальной

атомной структурой молекул и условиями нанесения органических материалов [227].

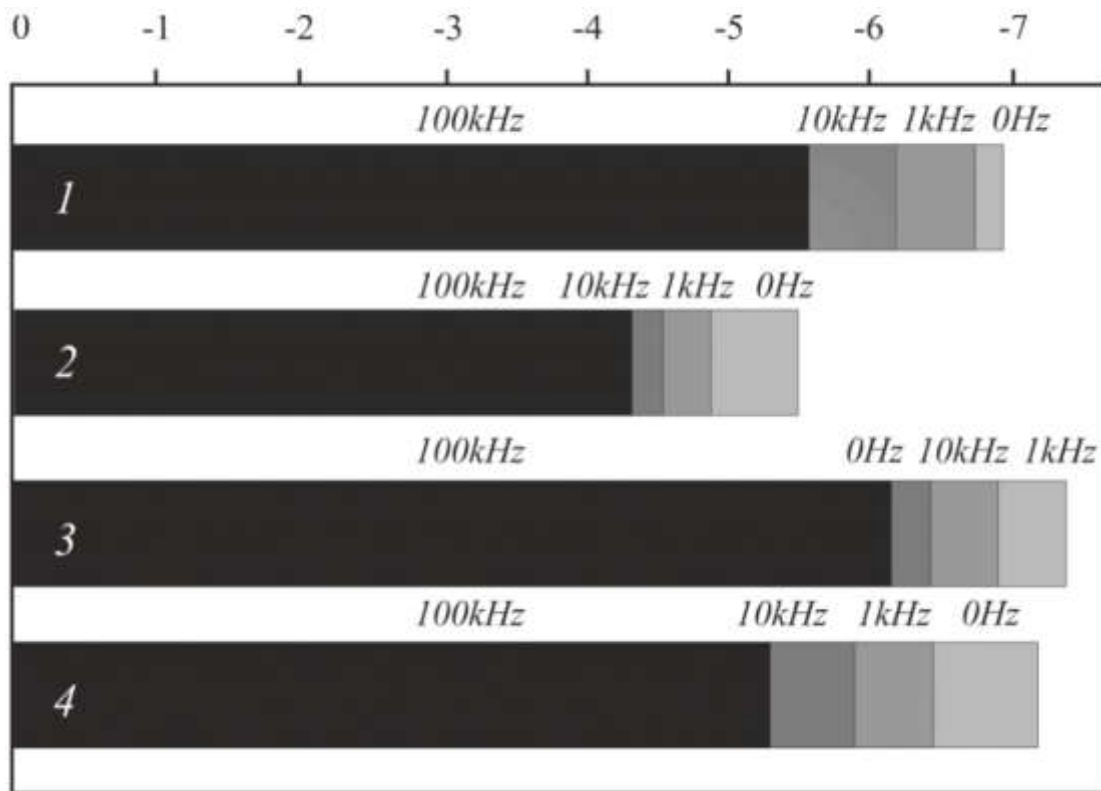


Рис. 4.37. Проводящие характеристики: 1) IβA, 2) PNI, 3) PNBV, 4) PNF1.

4.8. Выводы четвёртой главы

Изучение общих закономерностей взаимодействия электромагнитных волн оптического диапазона с проводящими и полупроводящими средами позволило выявить ряд следующих общефизических закономерностей.

Спектры пропускания и отражения при взаимодействии излучения с проводящими тонкоплёночными средами, имеющими наноразмерную метрику 1-10 нм, демонстрируют нелинейное возрастание при толщинах металлизации 5 – 7 нм. Это также совпадает с нелинейным изменением рельефа, полученного 3D сканированием на атомно-силовом микроскопе и коррелирует с аномальным поглощением в терагерцовом диапазоне.

Кривые коэффициентов отражения и поглощения тонких плёнок кремния, в значительной степени, зависят от разупорядоченности его некристаллической

решётки, при этом, край полосы поглощения изменяется от 0,62 до 1,1 мкм. Управление спектрами прохождения и отражения посредством увеличения степени гидrogenизации возможно регулированием парциального давления H_2 до 50% в аргоноводородной плазме при осаждении плёнок. При этом, с повышением давления до 30 % вблизи длины волны 0,62 мкм коэффициент поглощения падает практически на порядок.

Явное наличие частотных зависимостей спектров поглощения плёнок фуллерена при преобразовании электромагнитных волн видимого диапазона и характерное изменение их электрофизических свойств, при использовании растворителей различной природы, позволяет продемонстрировать возможность смещения края фундаментального поглощения углеродной среды, выстраиваемой посредством изменения стехиометрии плёнок фуллерена C_{60} .

Трансформации волн ультрафиолетового диапазона в модернизированных средах исходных Hydrazone (3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-он) и IMPH (4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина), не обладающих характерными люминесцентными свойствами, имеют выраженные пики в области 450 - 600 нм.

При этом общая тенденция спектров прохождения через органические среды модернизированных гидразонов, при усложнении молекулярной единицы, характеризуется увеличением интенсивности пиков поглощения. А изучение радиофизических закономерностей смещения края фундаментального поглощения в искусственно синтезированных полупроводниковых средах и изменения их ширины запрещённой зоны показало изменения: 2.4 eV для Hydrazone; 3.05 eV для IMPH; 2.42 eV для IFA; 2.51 eV для PHI; 2.32 eV для PHVI; 2.43 eV для PHFI.

Облучение широкополосным излучением видимого диапазона гетероструктур, выстроенных на основе фуллеренов и гидразонов, показало возможность усиления оптоэлектронных свойств до 30 раз, в сравнении с однослойными барьерами. Максимальные значения световых вольтамперных характеристик удалось достичь при взаимодействии волновой энергии видимого диапазона с гетероструктурами Al- C_{60} -IMPH-ITO, при котором прямые токи возрастали на три порядка в сравнении с темновыми.

Глава 5. Теоретические подходы к описанию взаимодействия электромагнитного излучения с наноразмерными средами

Экспериментальные исследования по воздействию ЭМП на МДС с наноразмерными проводящими структурами показали, что имеет место сильное поглощение энергии ЭМП при толщинах структур в 2 ... 7 нм. В свою очередь, исследования, проведенные на АСМ показали, что поверхности, как подложек, так и пленок, пространственно неоднородны, т.е. в этом случае получается 3D наноразмерная структура. Выявить роль шероховатости поверхности в процессе преобразования энергии ЭМП в тепловую энергию возможно только путем численного моделирования. Сложность в определении характеристик наноразмерных объектов, их вклад в процессы происходящие при взаимодействии электромагнитной волны с объектами, имеющими размеры намного меньше, чем длина волны, накладывает определенные требования на построение расчётных моделей. Поэтому всесторонние исследования, начиная от простейших физических моделей и заканчивая моделями с квантованием структуры сред взаимодействия, позволили выстроить достаточно полную картину физических процессов взаимодействия электромагнитных волн с наноразмерными и наноструктурированными средами.

Теоретические модели, рассмотренные в работе можно разделить на три группы. В первой, собственные параметры структур однородны и, как правило, характеризуются постоянными значениями удельной проводимости σ , коэффициентом преломления n или волновым сопротивлением Z [39, 71, 255], кроме того, границы структур также предполагаются однородными. Ко второй группе относится модель с плазменным подходом описания электронной системы нанослоя при воздействии ЭМП, которую можно описать кинетическим уравнением Больцмана [61, 254], границы также предполагаются однородными. Третья группа — численные модели, учитывающие неоднородность проводящей

плёнки, состоящей из совокупности проводящих частиц, размеры и местоположение которых необходимо задавать, [265, 274], а также, учитывающие влияние конечного числа электронов в наночастицах (квантование по энергиям) на электродинамические характеристики наноструктур.

Кроме того, в данном разделе рассмотрена численная электротепловая модель, позволяющая объяснить физику пробоя проводящих структур в волноводе, с пробоем перпендикулярным вектору напряженности электрического поля.

5.1. Определение предельных соотношений

Наиболее простая модель, разработанная при непосредственном участии автора, предназначена для исследования характеристик волн при воздействии ЭМП на проводящий нанослой. Модель использует закон сохранения мощностей совместно с данными собственных экспериментальных исследований, главы 3,4. Модель, в частности, позволяет определить значение удельной проводимости при максимальном поглощении энергии ЭМП, скачок тангенциальных составляющих по обе стороны нанослоя и ряд других характеристик важных при построении моделей более глубокого уровня.

В модели используются экспериментальные данные для коэффициентов отражения k_R , прохождения k_T и поглощения k_L по мощности, взятых из различных источников [38, 39, 30, 228] и др. Отправными данными для оптических коэффициентов были их значения при максимальном поглощении: $k_L = 0,5$, k_R , $k_T = 0.2 \dots 0.26$. Эти значения определялись в стационарных режимах, поэтому будем рассматривать установившийся процесс распространения электромагнитного излучения. В самом простом предположении пространство, в котором распространяется гармоническая плоская волна с комплексным вектором электрической составляющей $\dot{\mathbf{E}}$:

$$\dot{\mathbf{E}}_0 \sim A_0 e^{i\omega t}, \quad (5.1)$$

и соответствующей ей магнитной частью \dot{H} :

$$\dot{H}_0 \sim B_0 e^{i\omega_0 t}, \quad (5.2)$$

взаимодействует с плёнкой, может быть представлено тремя подпространствами. Во фронтальном, I, плоскопараллельная волна по нормали падает на функциональный слой, II, Рис. 5.1, [265].

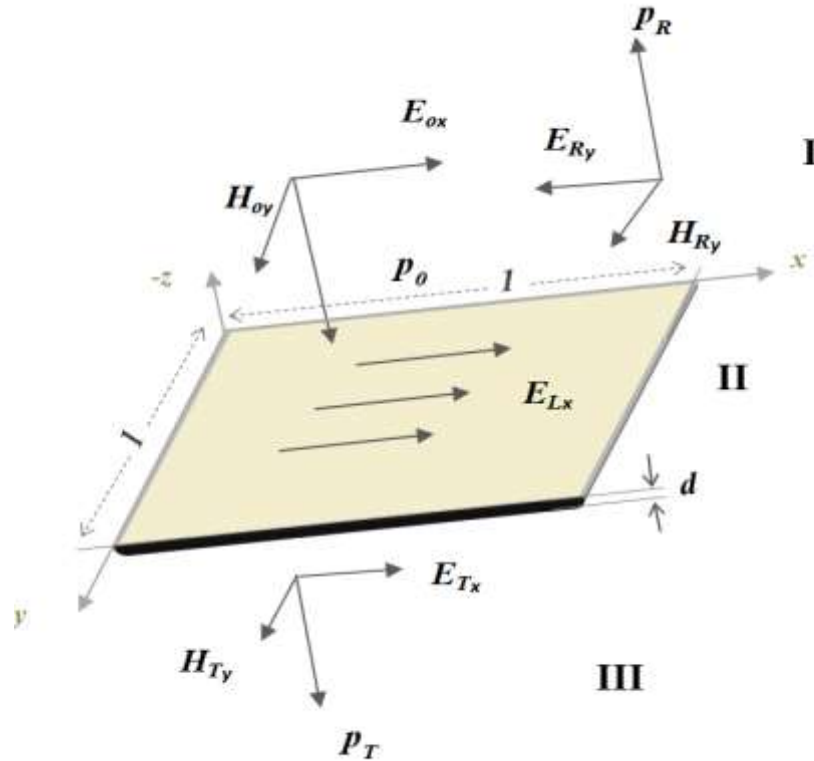


Рис. 5.1. Упрощенное представление падения, отражения и прохождения электромагнитной волны на тонкую плёнку.

Задав строгую поляризацию, можно упростить решение задачи выбором компонент таким образом, чтобы падающая электрическая составляющая (5.1) [53, 54] лежала в плоскости плёнки по направлению x :

$$\dot{E}_0 \rightarrow E_0(E_{0x}; 0; 0) \sim e^{i\omega t}, \quad (5.3)$$

а магнитная составляющая (4.2) была направлена к плоскости в направлении y :

$$\dot{H}_0 \rightarrow H_0(0; H_{0y}; 0) \sim e^{i\omega t}. \quad (5.4)$$

При взаимодействии каждая из составляющих (5.3) и (5.4) разбивается на две, прошедшую:

$$\mathbf{E}_T(E_{Tx}) \sim e^{i\omega t} ; \mathbf{H}_T(H_{Ty}) \sim e^{i\omega t} \quad (5.5)$$

и отраженную:

$$\mathbf{E}_R(E_{Rx}) \sim e^{i\omega t} ; \mathbf{H}_R(H_{Ry}) \sim e^{i\omega t}. \quad (5.6)$$

Для ухода от конкретизации размеров образцов необходимо нормировать падающую мощность p_0 на единичную площадь. Тогда, воспользовавшись определением вектора Умова-Пойнтинга, [54] векторы плотности падающей \mathbf{p}_0 , отраженной \mathbf{p}_R и прошедшей \mathbf{p}_T мощностей можно представить:

$$\begin{cases} \mathbf{p}_0 \rightarrow p_0 = \dot{E}_{0x}\dot{H}_{0y}, \\ \mathbf{p}_R \rightarrow p_R = \dot{E}_{Rx}\dot{H}_{Ry}, \\ \mathbf{p}_T \rightarrow p_T = \dot{E}_{Tx}\dot{H}_{Ty}. \end{cases} \quad (5.7)$$

Области **I** и **III**, для падающей волны, являются свободными и, следовательно, имеют волновое сопротивление $R_z = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}$. Тогда систему (5.7) в этих областях можно записать через R_z :

$$\begin{cases} p_0 = \dot{E}_{0x}\dot{H}_{0y} = \frac{\dot{E}_{0x}^2}{R_z}, \\ p_R = \dot{E}_{Rx}\dot{H}_{Ry} = \frac{\dot{E}_{Rx}^2}{R_z}, \\ p_T = \dot{E}_{Tx}\dot{H}_{Ty} = \frac{\dot{E}_{Tx}^2}{R_z}. \end{cases} \quad (5.8)$$

Согласно закону сохранения, падающая мощность равна сумме взаимодействующих мощностей:

$$p_0 = p_L + p_R + p_T, \quad (5.9)$$

где p_L мощность, поглощенная плёнкой. Разделив обе части выражения (5.9) на p_0 , легко получить оптические коэффициенты, определенные в главе 2 и измеряемые в главе 3, через потоки мощностей:

$$k_R = \frac{p_R}{p_0}, k_T = \frac{p_T}{p_0}, k_L = \frac{p_L}{p_0}. \quad (5.10)$$

Таким образом, поглощенную мощность p_L в тонких плёнках можно определить через измеряемые экспериментально k_R и k_T , глава 2, (2.7).

Естественным образом, потоки мощности для каждой из областей, Рис. 5.1, определяются их резистивными свойствами. И если для **I** и **III** сопротивление R_a , определяется радиофизикой свободного пространства с магнитной μ_0 и диэлектрической ε_0 постоянными и имеет значение 377 Ом, то для проводящей среды **II** p_L определяется протекающими токами I : $p_L = I^2 \cdot R_s$. В свою очередь резистивные характеристики плёнок R_s зависят от удельной проводимости σ_s , и при единичной площади взаимодействия, 1×1 , можно определить $R_s = (\sigma_s \cdot d)^{-1}$. Следовательно, взаимодействующая мощность, по аналогии (5.8), может определена напряженностью наведенной на поверхности плёнки E_L :

$$p_L = \frac{\dot{E}_{Lx}^2}{R_s}. \quad (5.11)$$

Тогда оптический коэффициент, отвечающий за потери в плёнке, легко определить отношением напряжённостей:

$$k_L = \frac{p_L}{p_0} = \frac{\dot{E}_{Lx}^2 R_z}{\dot{E}_{0x}^2 R_s}. \quad (5.12)$$

Далее, для упрощения рассуждения, под отношением $\frac{E_s}{E_0} \approx \frac{\dot{E}_{Lx}}{\dot{E}_{0x}}$ будем понимать среднюю относительную напряженность, характеризующую ту часть падающей мощности, которая провзаимодействовала с плёнкой. Тогда, с учетом удельной проводимости плёнки, из (5.12) можно определить взаимосвязь между напряжённостями падающей волны и макропараметрами плёнок:

$$\frac{E_L}{E_0} = \sqrt{\frac{k_L \cdot R_s}{R_a}} = \sqrt{k_L / 377 \cdot \sigma_s \cdot d}. \quad (5.13)$$

Данное равенство позволяет определить значения удельной проводимости и толщин плёнок, при которых значение напряженности имеет адекватную

физическую интерпретацию. Так, отношение $\frac{E_L}{E_0}$ не может превышать 1 (случай полного преобразования падающей энергии в смещение носителей) и не может быть меньше 0 (прохождение волны без изменения).

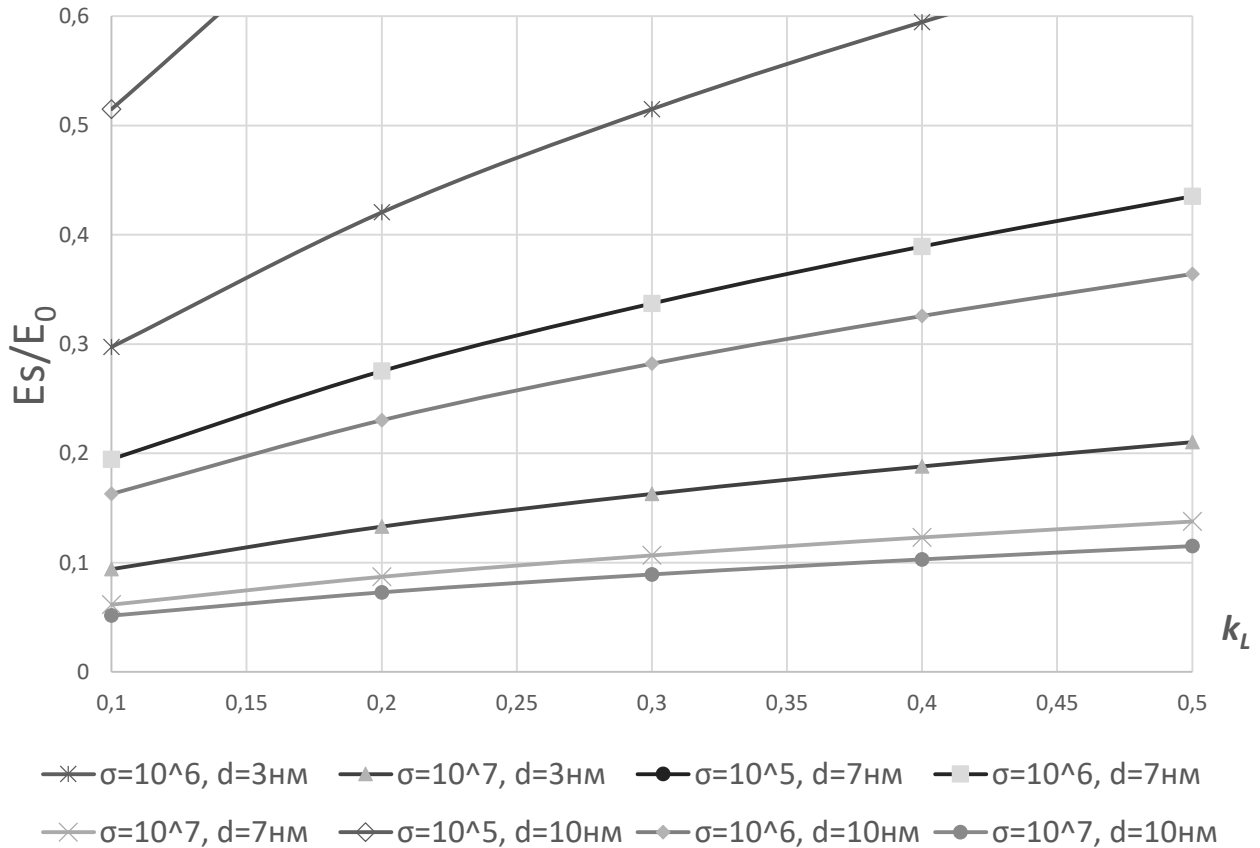


Рис. 5.2. Отношение средней относительной напряженности к коэффициенту поглощения для плёнок с толщинами от 3 до 10 нм.

Для экспериментальных плёнок металла, с рабочими сопротивлениями от 10 кОм до 1 Ом, при толщинах от единиц до десятков нанометров, расчётная удельная проводимость составляла $10^5 - 10^6$ См/м, с возможным допуском на половину порядка. Построенные для них соотношения (5.13) показали отрезки параметров: $0 < \frac{E_S}{E_0} < 0,6$; $10^4 < \sigma_s < 10^7$ См/м; $0 < k_L < 0,5$; $0 < d < 10$ нм, Рис. 5.2.

Из семейства зависимостей $\frac{E_S}{E_0}(k_L)$, Рис. 5.2, 50 % поглощения на толщинах $d = 5$ нм и проводимости $\sigma_s = 4 \cdot 10^6 \frac{\text{СМ}}{\text{М}}$ при котором $\frac{E_S}{E_0} = 0,5$, Рис. 5.3.

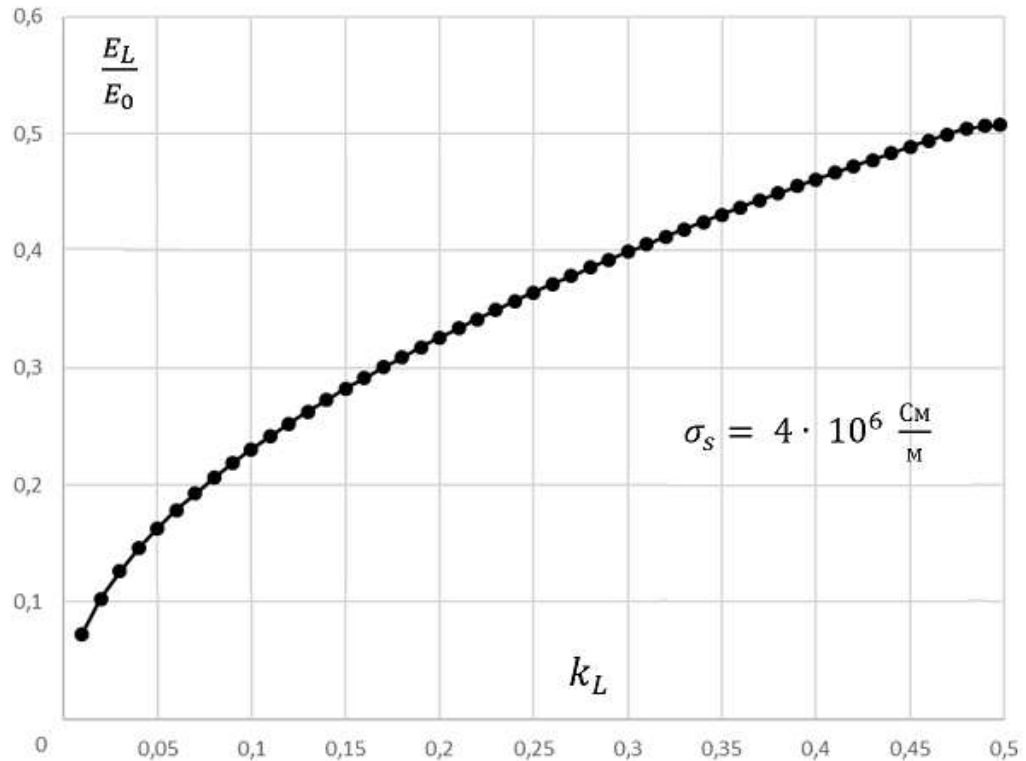


Рис. 5.3. Зависимость $\frac{E_S}{E_0} = f(k_L)$ для проводящих плёнок с толщинами $d = 5$ нм.

Расчёты показывают, что поглощение $k_L = 0,5$ реализуется при значении $\frac{R_S}{R_a} = 0,5$. Эти же значения $\frac{R_S}{R_a} = 0,5$ фигурируют в работах других ученых, полученных различными методами [19, 29, 80] и др.

В случае меньших толщин отношение напряженности стремительно приближается к единице, а для проводимостей $\sim 10^5$ См/м и вовсе превышает её, Рис. 5.4. Другими словами, $E_L > E_0$, то есть, плёнка при таких толщинах при

проводимости 10^5 См/м индуцирует больше энергии, чем на нее приходит, что не соответствует физике данного процесса.

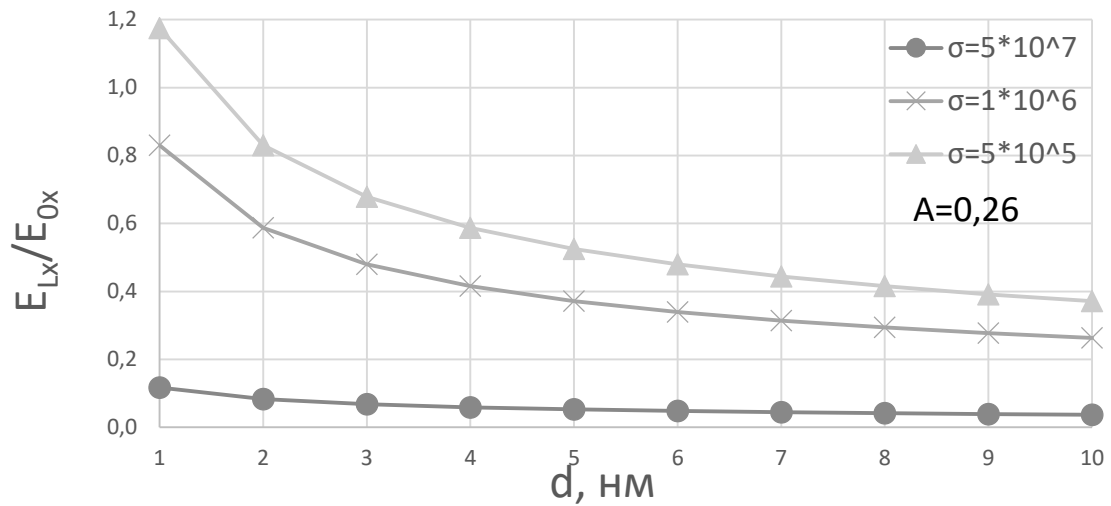


Рис. 5.4. Увеличение относительной напряженности при уменьшении толщины плёнок.

Нужно также заметить, что при удельных проводимостях менее 10^6 См/м относительная напряжённость аналогично стремится к единице. Так, даже при 7 нм в случае $\sigma_s \sim 10^5$ См/м, отношение $\frac{E_L}{E_0}$ становится больше единицы, Рис. 5.5.

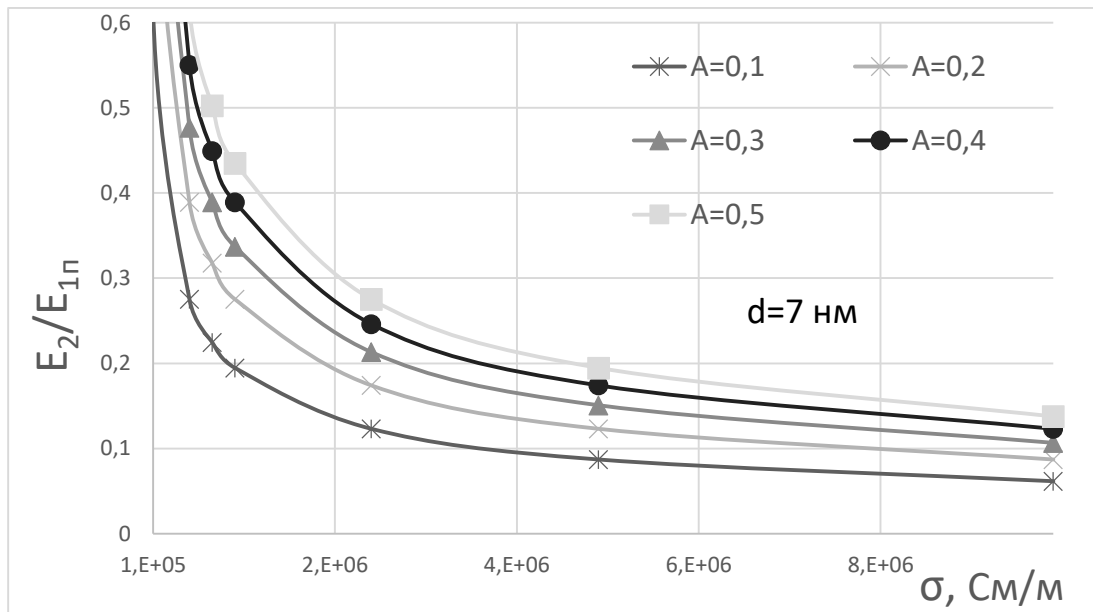


Рис. 5.5. Отношение средней относительной напряженности к коэффициенту поглощения для плёнок с толщинами от 3 до 10 нм.

Это ещё раз подтверждает влияние проводимости в процессах взаимодействия, в данном случае поглощения, электромагнитного излучения с тонкими и сверхтонкими плёнками. Поэтому, для более глубокого понимания необходимо детальнее рассмотреть природу проводимости, приняв при этом, что она отчасти является интегральным параметром, объединяющим в себе как количественные (количество носителей заряда, ...), так и качественные (время жизни, подвижность, ...) характеристики.

5.2. Приближение Френеля - Эйри

Полученные в приближении геометрической оптики для многослойных диэлектрических структур, Рис. 5.6 а, расчеты коэффициентов поглощения, прохождения и пропускания используют приближение Френеля-Эйри. В общем случае ε комплексная величина, а соотношения учитывают отражения от границ слоев и интерференционные явления за счет набегу фаз. Параметры материалов слоев, как и границы, считаются однородными. Поэтому, по нашей классификации, модель Френеля-Эйри относится к 1-й группе моделей.

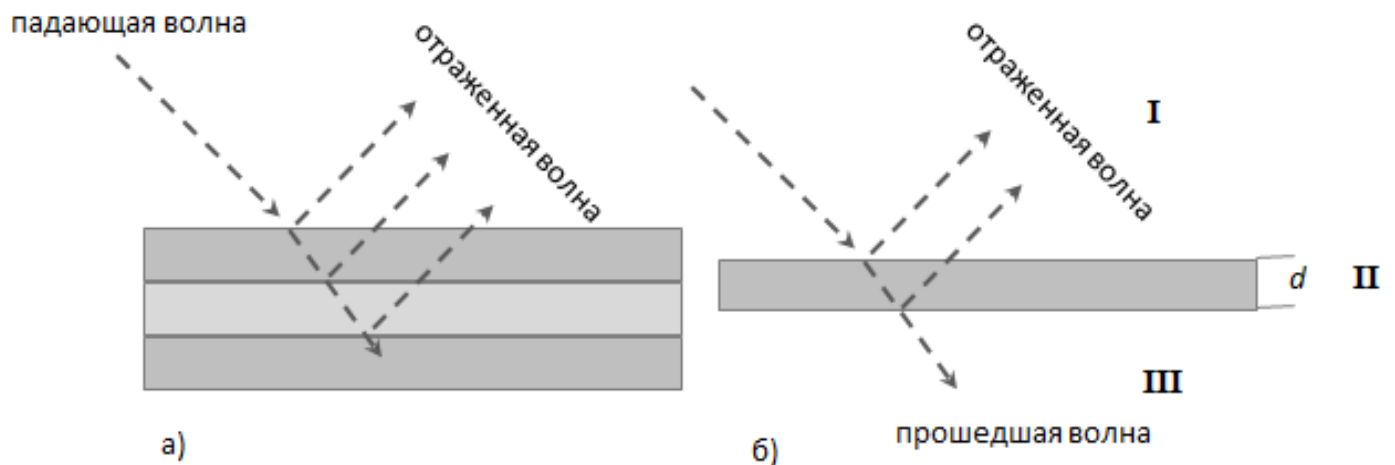


Рис. 5.6. Модель Френеля-Эйри.

В формулах Френеля-Эйри в общем случае содержится произвольное количество слоев, Рис. 5.6 а. Будем полагать, как и в разделе 5.1, Рис. 5.1, что

пространство делится на 2 полупространства, разделенных проводящей плоскостью, Рис. 5.6 б.

Зависимости для коэффициентов отражения и прохождения по полю находились из формул Френеля-Эйри для распространения волны через многослойное пространство, которые для среды из 3-х областей имеют соотношение [71, 265]:

$$r = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-j2\psi)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(-j2\psi)}, \quad (5.14)$$

$$t = \frac{(1 - r_{23})(1 - r_{12}) \exp(-j\psi)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(-j2\psi)}, \quad (5.15)$$

в котором комплексные коэффициенты отражения r и прохождения t определяют оптические коэффициенты $k_R = |r|^2$, $k_T = |t|^2$ и $k_L = 1 - (|r|^2 + |t|^2)$, описывающие взаимодействие электромагнитной волны с металлической плёнкой. В общем случае, коэффициенты отражения k_{R12} , k_{R23} также комплексны и отвечают за переотражение волны на границе сред **I** и **II**, **II** и **III**, Рис.5.1. Для рассматриваемого случая, в котором электромагнитное излучение падает нормально к плоскости **II**, Рис.5.1, показатель экспоненты линейно зависит от толщины проводящей плёнки d в свободном пространстве с волновым вектором k_0 :

$$\psi = k_0 \tilde{n} d_r. \quad (5.16)$$

Показатель преломления \tilde{n} определяется корнем произведения магнитной μ_r и диэлектрической ε_r проницаемостей для проводящего покрытия:

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}, \quad (5.17)$$

где ε_r есть функция проводимости σ и частоты падающего излучения ω : $\varepsilon_r = -j\sigma/\omega\varepsilon_0$, а j – мнимая единица и ε_0 – соответствующая проницаемость вакуума.

Проведённые вычисления показали, что при толщине проводящей области $d \cong 2$ nm и удельной проводимости $\sigma = 3 \cdot 10^6$ S/m коэффициент поглощения равен $k_L = 50\%$, при том, что глубина скин-слоя, для рассматриваемого материала

в исследуемой области частот, равна $d_{\text{skin}} \cong 550 \text{ nm}$. Следует отметить, что в СВЧ диапазоне оптические характеристики имеют частотно-независимый характер [265], Рис. 5.7 а, [39], что позволило исследовать зависимость оптических коэффициентов от толщины проводящей плёнки в широком диапазоне частот. На Рис. 5.7 б виден максимум поглощения, соответствующий толщине проводящего слоя $\sim 2 \text{ nm}$, что, в отличие от частотного резонанса, можно интерпретировать как пространственный резонанс поглощения.

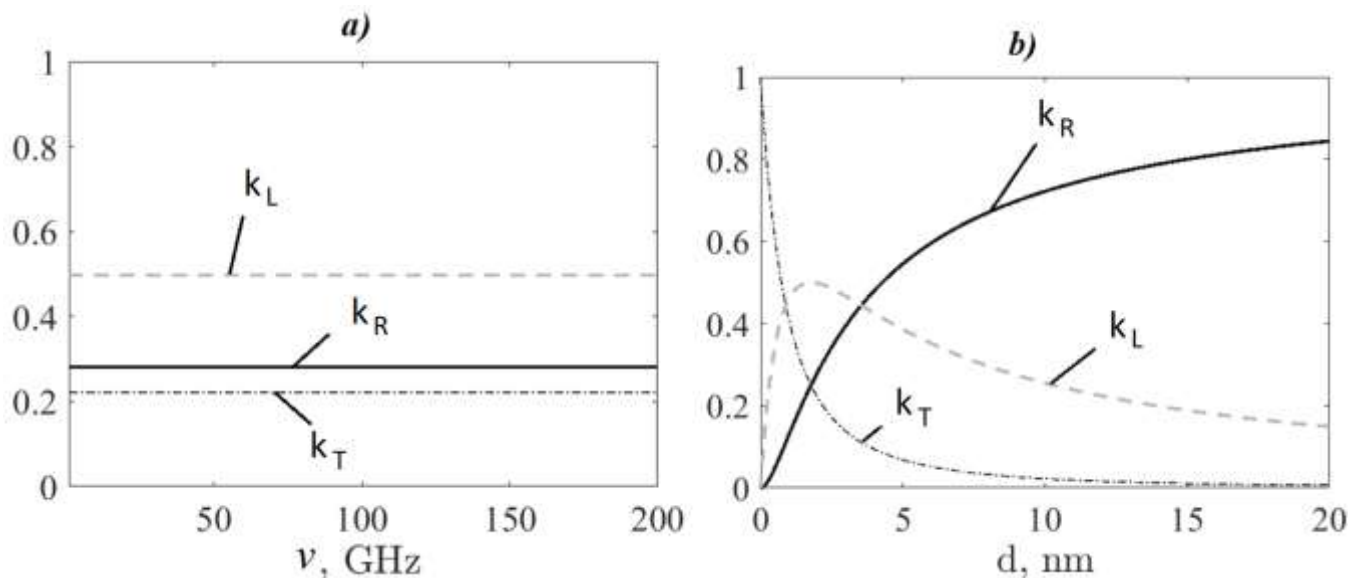


Рис. 5.7. Зависимости оптических коэффициентов: а) частотные зависимости, б) от толщины плёнки.

Теоретические модельные представления взаимодействия электромагнитного излучения с проводящими плёнками сравнивались с экспериментальными зависимостями в случае нормального падения высокочастотного излучения на поверхности.

Экспериментальные плёнки алюминия были получены на вакуумной установке комбинированного нанесения покрытий магнетронным распылением и термическим резистивным испарением «МБУ ТМ Магна ТИС-03МК» методом высокочастотного магнетронного распыления на подложки алюминиевой мишени, чистотой 99,98. Первоначальная температурная, а затем ионная очистка в

комбинации с вращением подложек, обеспечивает равномерность нанесения покрытий. Поэтому выбор дешёвых стеклянных подложек для образцов, проходящих тестирование на взаимодействие с электромагнитным полем, вполне оправдан. В качестве подложек использовались прямоугольные стеклянные пластины толщиной 200 мкм.

В качестве оценки взаимодействия высокочастотного излучения с тонкими плёнками, на отрезке частот 2 – 4,5 ГГц, были выбраны оптические коэффициенты: отражения k_R ; прохождения k_T ; поглощения k_L . В качестве изолирующей камеры использовалась специализированная волноводная секция с поперечным сечением 3,4x7,2 см с вертикальным каналом для установки образцов. Внешняя обвязка осуществлялась посредством векторного анализатора цепей серии «Панорама» P4226, от компании Микран, согласно схеме, [255]. Режим бегущей волны обеспечивался согласованной нагрузкой H и направленными ответвителями для прошедшей P_3 и отраженных P_2 потоков. Размер 1,5×1,5 см был выбран из расчёта: 10% от площади поперечного сечения волноводной секции с целью обеспечения минимального отражения на генератор (I).

Образцы погружались в центр волноводной камеры так, чтобы максимум электрической волны приходился на середину образца. В качестве лифт-держателя на металлической заглушке использовался диэлектрический держатель, вносящий искажения менее 1 процента [255]. При этом, на векторном анализаторе цепей был выбран режим измерения S -параметров, из которого, посредством возведения в квадрат соответствующих элементов S_{11} и S_{21} , были рассчитаны оптические коэффициенты отражения k_R и прохождения k_T .

На Рис. 5.8 показаны зависимости оптических коэффициентов от толщины плёнки, рассчитанные для частот от 1 до 10 ГГц. При удельной проводимости порядка 10^6 См/м максимум поглощения достигается при толщине $d = 5$ н, Рис. 5.8, в то время как при удельной проводимости для большинства кристаллических проводников более 10^7 См/м этот максимум сдвигается в сторону меньших толщин практически на порядок. Совпадения характерного поведения экспериментальных результатов поглощения с теоретическими расчётами, вкладка Рис. 5.8,

объясняются тем, что в результате напыления, осаждённый алюминий был аморфным, а его удельная проводимость была меньше 10^6 См/м [255].

Уменьшение и смещение пика поглощения, неполное совпадение экспериментальных результатов с теоретической моделью, вкладка Рис. 5.8, объясняется тем, что данная модель предполагает наличие гладких границ проводящего слоя, а также проведение эксперимента в отсутствие дифракции и переизлучения на высших гармониках с учетом их поляризации [25], которая присутствовала в эксперименте.

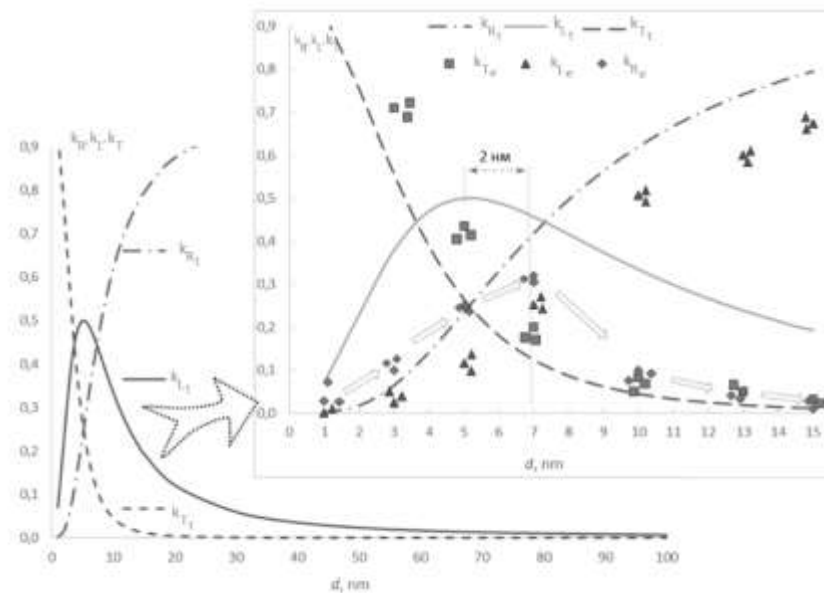


Рис. 5.8. Сопоставление экспериментальных значений и теоретических расчётов.

В работах, посвященных экспериментальным исследованиям преобразования энергии ЭМП в проводящих пленках, как правило, материалом пленки служило золото. В этом случае расхождения по толщине пленки для максимума поглощения составляли 2 ... 3 нм, что свидетельствует об адекватности теории Френеля-Эйри экспериментальным данным. Кроме того, модель Френеля-Эйри показывает, что в случае однородности подложки и пленки и однородности границ, имеет место аномальное поглощение энергии ЭМП. Аномальное поглощение энергии ЭМП в

наноразмерных слоистых структурах обусловлено электродинамическими особенностями перехода от практически прозрачной структуры (с поглощением $k_L = 0$) к зеркальной, «закорачивающей пространство» поверхности (с отражением $k_R = 1$ и $k_L = 0$). Усредненные значения k_R и k_L , в свою очередь, определяются усредненными значениями удельной проводимости, которая напрямую зависит от толщины наноразмерной структуры.

Вопросам исследования зависимости удельной проводимости наноразмерных структур от их толщины, возможности аналитического задания такой зависимости, посвящен следующий раздел.

5.3. Взаимосвязь поглощения ЭМ волн и кинетики носителей

Опираясь на радиофизические закономерности, рассмотренные в предыдущем разделе, взаимосвязь поглощения электромагнитной волны и проводимости среды, имеющей наноразмерную метрику, был рассмотрен дрейф носителей заряда, Рис. 5.9, в наведенном поле падающей волны, Рис. 5.1.

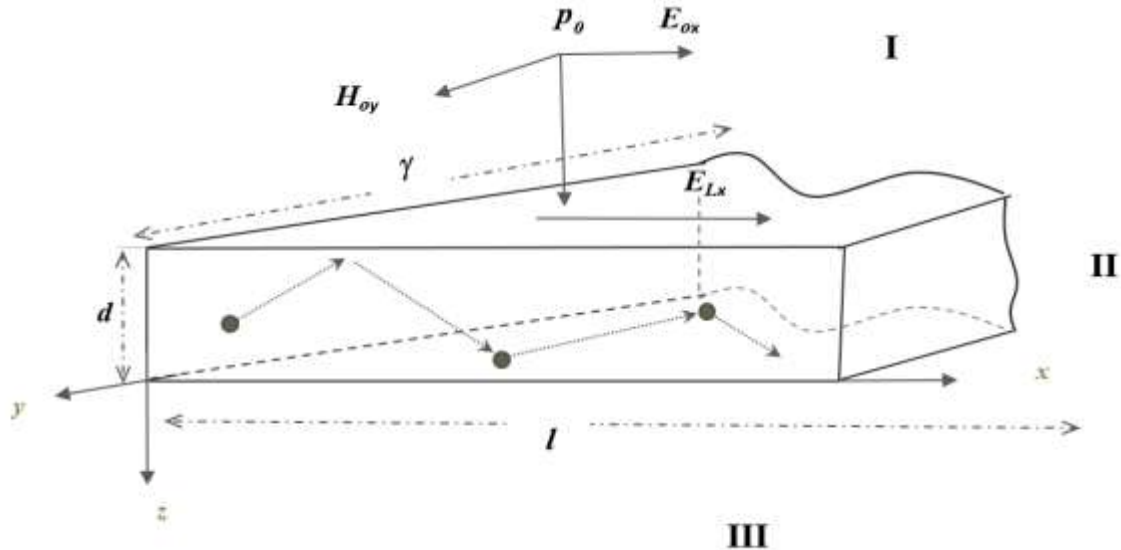


Рис. 5.9. Дрейф носителей заряда в наведенном поле падающей волны.

При этом, пренебрегая учётом сильной связи и дефектностью решётки, электронный газ представлялся плазмой свободных электронов [82], в которой

функция распределения электронов $g(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{r}, t)$ определялась радиус-вектором \mathbf{r} и вектор импульсом $\boldsymbol{\rho}$ в момент времени t , а её изменение описывает поведение системы в квазиклассическом приближении [254]:

$$dg(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{r}, t) = \frac{\partial g}{\partial \boldsymbol{\rho}} d\boldsymbol{\rho} + \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{r} + \frac{\partial g}{\partial t} dt. \quad (5.18)$$

Разделим обе части равенства на dt :

$$\frac{dg}{dt} = \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial g}{\partial \boldsymbol{\rho}} \frac{d\boldsymbol{\rho}}{dt} + \frac{\partial g}{\partial t}, \quad (5.19)$$

и определив вектор скорости электронов ϑ как отношение $\frac{d\mathbf{r}}{dt}$, а поле сил \mathfrak{F} , действующих на электроны, через $\frac{d\boldsymbol{\rho}}{dt}$ при $\boldsymbol{\rho} = (\rho_x, \rho_y, \rho_z)$ равенство (5.19) можно представить кинетическим уравнением Больцмана [84, 83, 278, 275]:

$$\frac{dg}{dt} = \vartheta \nabla_{\mathbf{r}} g + \mathfrak{F} \nabla_{\boldsymbol{\rho}} g + \frac{\partial g}{\partial t}. \quad (5.20)$$

Частная производная $\partial g / \partial t$, в левой части (5.20), отвечает за общее взаимодействие в электронном газе и обозначается интегралом столкновения Ξ . Взаимодействие с внешним электромагнитным полем осуществляется посредством кулоновских сил и силы Лоренца, действующих на них, $\mathfrak{F}_E = e_c E$ и $\mathfrak{F}_M = e_c [\vartheta, H]$, соответственно. С учетом этого уравнение Больцмана можно записать как:

$$\frac{dg}{dt} = -\vartheta \nabla_{\mathbf{r}} g + e_c (E + [\vartheta, H]) \nabla_{\boldsymbol{\rho}} g + \Xi. \quad (5.21)$$

Приняв, что для сверхтонких плёнок электронный газ является вырожденным, в данном равенстве можно также пренебречь магнитным взаимодействием, приравняв силу Лоренца к нулю. А с учётом того, что падающая волна строго поляризована, $E_{Ly} = E_{Lz} = 0$ и $E_{Lx} > 0$, равенство (5.21) упростится:

$$\frac{dg}{dt} = -\vartheta \nabla_{\mathbf{r}} g + \frac{e_c E_{Lx}}{m_e} \frac{\partial g}{\partial \vartheta_x} + \Xi, \quad (5.22)$$

где e_c – заряд электронов, а m_e – их масса.

Начальное равновесное состояние определяется функцией распределения носителей g_0 , при внешнем воздействии равным нулю, $E_{Lx} = 0$, Рис. 5.9. При $E_{Lx} > 0$ система будет иметь отклонение от равновесного состояния на величину $g_1 =$

$g - g_0$, при конечном распределении g . Тогда интеграл столкновений можно представить как:

$$\bar{E} = \frac{\partial g}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{g_0 - g}{\Delta t} = -\frac{g_1}{\tau}, \quad (5.23)$$

определив τ как среднее время релаксации системы, которая зависит от длины свободного пробега электрона между двумя столкновениями и его скорости ϑ . После окончания переходных процессов функция распределения становится постоянной, поэтому полная производная по времени в (5.22) $\frac{dg}{dt} = 0$, а с учетом (5.23) уравнение (5.22) переписывается как:

$$\vartheta \nabla_r g + \frac{g_1}{\tau} = \frac{e_c E_x}{m_e} \frac{\partial g}{\partial \vartheta_x}. \quad (5.24)$$

Также, для идеальной плёнки, в стационарном режиме, распределение носителей перпендикулярно полю вдоль оси y постоянно, $\frac{\partial}{\partial y} = 0$, а изменение его по полю незначительно относительно общего распределения задаваемого E_x , $\frac{\partial}{\partial y} \sim 0$, следовательно:

$$\vartheta_z \frac{\partial g}{\partial z} + \frac{g_1}{\tau} = \frac{e_c E_x}{m_e} \frac{\partial g}{\partial \vartheta_x}. \quad (5.25)$$

Подставим в (5.25) выражение $g = g_0 + g_1$:

$$0 = -\vartheta_z \frac{\partial (g_0 + g_1)}{\partial z} + \frac{e_c E_x}{m_e} \frac{\partial (g_0 + g_1)}{\partial \vartheta_x} - \frac{g_1}{\tau}. \quad (5.26)$$

Рассматривая случай слабого поля: $\frac{\partial g_0}{\partial z} = 0$; $E_x \frac{\partial g_1}{\partial \vartheta_x} \rightarrow 0$, уравнение (5.26)

преобразуется:

$$0 = -\vartheta_z \frac{\partial g_1}{\partial z} + \frac{e_c E_x}{m_e} \frac{\partial g_0}{\partial \vartheta_x} - \frac{g_1}{\tau}. \quad (5.27)$$

Для удобства перейдём от производной по скорости к производной по энергии:

$$\frac{\partial g_0}{\partial \vartheta_x} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta_x} \frac{\partial g_0}{\partial \varepsilon} = m_e \vartheta_x \frac{\partial g_0}{\partial \varepsilon}. \quad (5.28)$$

Переписем (5.27) с учётом (5.28):

$$\vartheta_z \frac{\partial g_1}{\partial z} + \frac{g_1}{\tau} = e_c E_x \vartheta_x \frac{\partial g_0}{\partial \varepsilon}. \quad (5.29)$$

Для решения дифференциального уравнения (5.29), умножим правую и левую часть на $\tau\vartheta_z \frac{\partial}{\partial z} \left(e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}} \right) = e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}}$:

$$2\vartheta_z \frac{\partial}{\partial z} \left(g_1 e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}} \right) = e_c E_x \vartheta_x \frac{\partial g_0}{\partial \varepsilon} \tau\vartheta_z \frac{\partial}{\partial z} \left(e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}} \right). \quad (5.30)$$

Обозначим $\frac{e_c E_x \vartheta_x \tau}{2} \frac{\partial g_0}{\partial \varepsilon} = g_{11}$, тогда:

$$\vartheta_z \frac{\partial}{\partial z} \left(g_1 e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}} \right) = g_{11} \frac{\partial}{\partial z} \left(e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}} \right). \quad (5.31)$$

Умножая (5.31) на ∂z и интегрируя, получаем уравнение следующего вида:

$$\int \left(e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}} \right) dg_1 = \int g_{11} d \left(e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}} \right). \quad (5.32)$$

После интегрирования, получаем:

$$g = g_{11} + C e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}}. \quad (5.33)$$

Для определения неизвестной константы интегрирования, необходимо использовать граничные условия (ГУ). В качестве таких условий выбираем ГУ Фукса: $g_1(z, -\vartheta_z) = \wp g_1(z, \vartheta_z)$, где $0 \leq \wp \leq 1$ – параметр Фукса [37]. Применим ГУ для уравнения (5.33):

$$g_{11} + c e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}} = \wp \left(g_{11} + c e^{-\frac{z}{\tau\vartheta_z}} \right). \quad (5.34)$$

Отсюда постоянная интегрирования равна:

$$C = g \frac{1-\wp}{\wp e^{-\frac{z}{\tau\vartheta_z}} - e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}}}. \quad (5.35)$$

Подставим в (5.33) константу (5.35), при этом функция распределения принимает вид:

$$g_1 = g \left(1 + \frac{1-\wp}{\wp e^{-\frac{z}{\tau\vartheta_z}} - e^{\frac{z}{\tau\vartheta_z}}} e^{-\frac{z}{\tau\vartheta_z}} \right). \quad (5.36)$$

Значение $\wp = 1$ соответствует зеркальному отражению и $g_1 = g_{11}$, т.е. это ГУ приводит к объёмному проводящему слою.

Ниже предполагается, что значение $\vartheta = 0$, что соответствует диффузному рассеянию так:

$$g = g_{11} \left(1 - e^{-\frac{z}{\tau\vartheta_z}} \right). \quad (5.37)$$

Данное равенство наглядно демонстрирует зависимость кинетики носителей от толщины плёнки. Так как проводимость является коэффициентом, определяющим зависимость между напряжённостью наведенного поля E_x и j [93] $E_x = 1/\sigma j$, который определяется функцией распределения g [83], $j \sim \int \vartheta g$, то уместным является предположить, что проводимость также будет зависеть от толщины плёнки как:

$$\sigma = Const \cdot \left(1 - 1 / \frac{z}{e^{\tau\vartheta_z}} \right). \quad (5.38)$$

Физика константы, стоящей перед скобками, определяется предельным случаем по z . В нижнем пределе $z = 0$, $Const$ обращается в ноль. В пределах своего максимума, $z = \infty$, соответствующего объёмной структуре проводника, $Const$ стремится к постоянной величине, определяющей максимальную, то есть объёмную проводимость материала σ_0 . Следовательно, $Const = \sigma_0$. А с учетом, что предельное значение по z в описываемом случае ограничено толщиной плёнки d , то при $z = d$ проводимость (5.38) определяется как:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - 1 / \frac{d}{e^{\tau\vartheta_z}} \right). \quad (5.39)$$

Произведение времени релаксации на скорость вдоль плёнки, стоящей в знаменателе показателя экспоненты, определяет расстояние, при прохождении которого электрон теряет полученную им энергию от внешнего поля. Это расстояние тесно связано с длиной свободного пробега между двумя столкновениями. Для проводников длина свободного пробега составляет несколько десятков нанометров, например, для меди $\sim 30 - 50$ нм при комнатной температуре [19]. Нелинейность оптических коэффициентов и аномальное поглощение проявляется на толщинах менее 10 нм. Поэтому в (5.39) $\tau\vartheta_z$ может

быть обозначена характеристическим расстоянием полной потери энергии электроном (D), порядка 4-5 длин свободного пробега. Как итог, обобщающее выражение для проводимости плёнки толщиной d , запишется [254]:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - 1 / e^{\frac{d}{D}} \right). \quad (5.40)$$

Причём, стоит отметить, что выражение (5.40) хоть и относительно просто, но достаточно наглядно демонстрирует изменение проводимости при увеличении плёнки. Из графиков видно, что при толщинах $d > \delta$, где δ – толщина скин-слоя металла, удельная проводимость асимптотически стремится к удельной проводимости объёмного образца, Рис. 5.10. Также к его достоинствам стоит отнести, что все входящие константы определяются экспериментом и даже имеют табличные значения, как в случае с σ_0 . Однако, аппроксимация проводящих покрытий идеальных плёнок всё равно сказывается. Так, сопоставление (5.40) с экспериментальными значениями главы 3 и 4, а также с работами отечественных [23, 20, 24] и зарубежных [38, 76] авторов показало завышенные теоретические значения по проводимости, Рис. 5.10, [254].

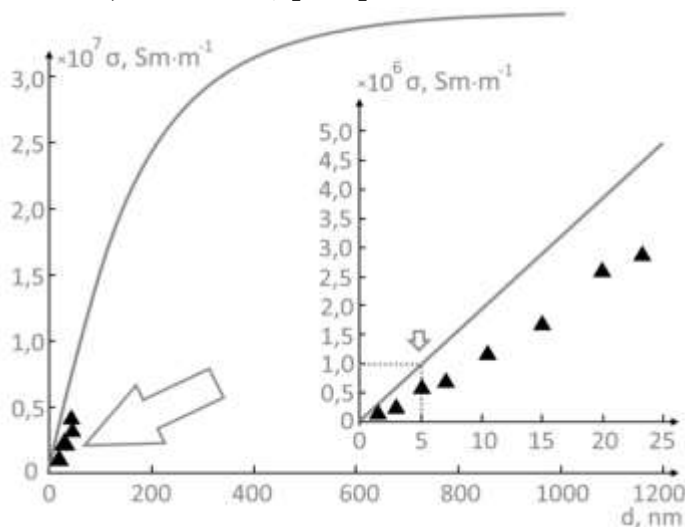


Рис. 5.10. Зависимости удельной проводимости от толщины покрытия: сплошная линия - расчётное значение по формуле (5.40), треугольники - экспериментальные измерения.

На участке до 25 нм удельная проводимость меняется по линейному закону, а сугубо нелинейное поведение оптических коэффициентов, в первую очередь, коэффициента поглощения, обусловлено дифракционными свойствами тонких плёнок, поскольку поглощаемая мощность пропорциональна σE^2 , Рис. 5.11, так как исследуемые образцы имели площадь поверхности, равную 1/10 площади поперечного сечения волновода и располагались перпендикулярно оси специализированной волноводной секции, размерами 72×34 мм, глава 3. В этом случае, исключались емкости и индуктивности между МДС и стенками волновода, а МДС максимально взаимодействовала с волной H_{10} . На Рис. 5.11 представлено сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей оптических коэффициентов алюминиевой плёнки от её толщины. Теоретические расчёты показали, что при толщине слоя 5 нм имеет место максимальное поглощение падающей волны (50% мощности падающей волны). При увеличении или уменьшении толщины плёнки происходит перераспределение мощностей между волнами: при $d > 5$ нм увеличивается доля отраженной волны и уменьшается доля прошедшей волны; при $d < 5$ нм перераспределение мощностей противоположное, Рис. 5.11, [255].

При экспериментальных исследованиях максимальное поглощение ЭМП наступает при $d > 5$ нм, при этом поглощается 18% мощности ЭМП. Волноводные измерения дают возможность констатировать явления в нанометровых проводящих плёнках, абсолютные значения оптических коэффициентов можно определить, используя классические методы их измерения.

Сдвиг экстремума поглощения по толщине при волноводных измерениях связан как с рельефом поверхности плёнки, так и с точностью определения её толщины. Реальная поверхность плёнки нанометровой толщины не представляется сплошным покрытием, а имеет островковую структуру с высокой степенью неоднородности [39].

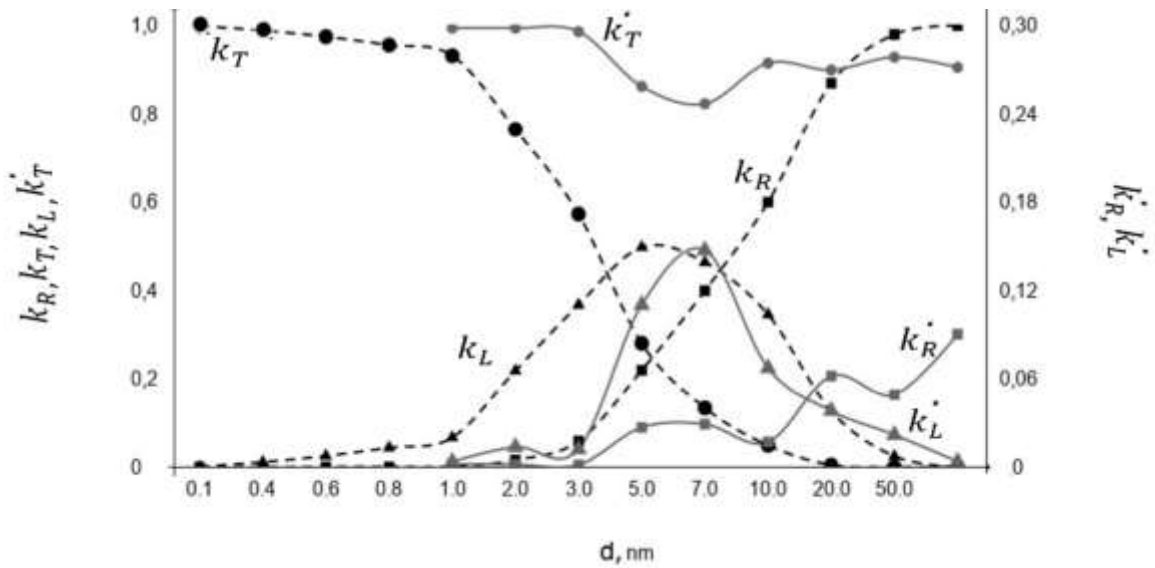


Рис. 5.11. Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей оптических коэффициентов: k_T, k_R, k_L - теоретические расчёты; k'_T, k'_R, k'_L - экспериментальные измерения.

Оптимальное сопротивление определяется, в целом, дифракционными явлениями, а в плёнке - её рельефом и соотношением между токами проводимости и смещения. Поглощение в 50% получено экспериментально в свободном пространстве и требует соблюдения всех измерительных канонов, которые аналогичны подобным в оптическом диапазоне.

5.4. Описание неоднородностей структуры наноразмерной среды

Более строгий подход к описанию взаимодействия электромагнитного излучения с проводящей неидеальной (реальной) средой требует учета многих видов неоднородностей, вносимых её дефектами [92]. Поэтому более детализированная картина наноразмерной структуры должна опираться на комплексный подход статистических и детерминированных методов, в основе которых лежит квантовое представление твердотельной среды взаимодействия [99].

Отрицательным аспектом в использовании неоднозначно упорядоченных материалов в современной радиотехнике является нестабильность их свойств, а

точнее, сложная предсказуемость и трудная управляемость их электрофизическими характеристиками в процессе получения. Электропроводность здесь является базовым параметром, от которого зависят мощностные, частотные и многие другие характеристики радиоэлектронного прибора. Именно поэтому предпринята попытка описания проводимости нанопорядоченных, в том числе и аморфных, структур с точки зрения квантового подхода, опираясь при этом на формализм уравнения Шредингера.

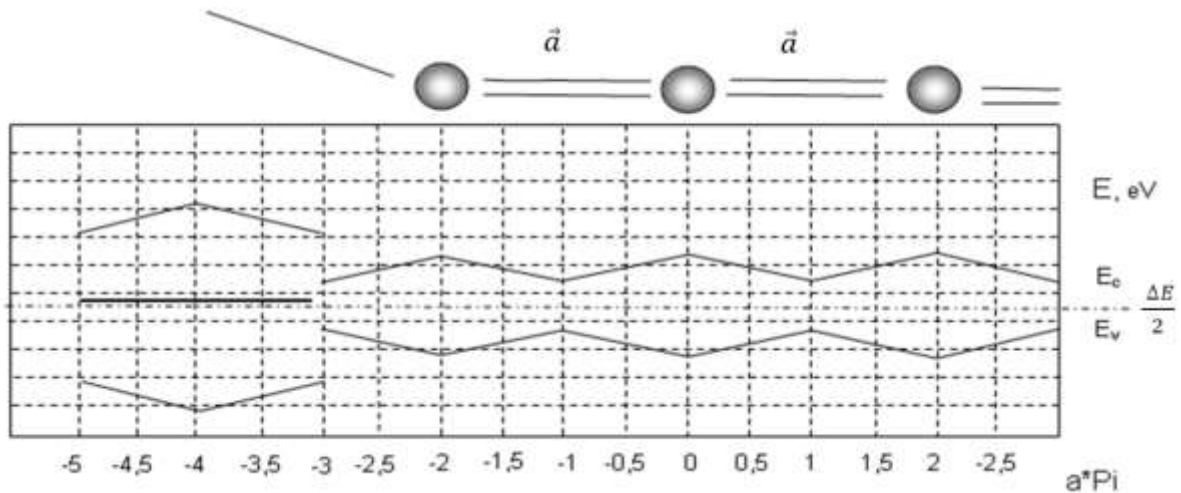


Рис. 5.12. Нарушение периодичности решётки.

Отклонение от стехиометрической упорядоченности, Рис. 5.12, несомненно, обуславливает наличие энергетических уровней в запрещённой зоне, что в свою очередь позволяет рассматривать резистивную природу наноразмерных объектов как сумму электропроводностей, основа которых определена различными механизмами [89, 113]. Первоначально абстрагируясь от детализации энергетического спектра неупорядоченной среды, её проводимость можно представить, как сумму:

$$\sigma = \sigma_r + \sigma_t, \quad (5.41)$$

где σ_r – проводимость упорядоченной, регулярной части структуры, σ_t – проводимость, обусловленная энергетическими центрами, создаваемыми разупорядоченностью. Разбиение (5.41) легко демонстрируется энергетическими

диаграммами, в которых периодичность обуславливает зону проводимости, а разупорядоченность создает энергетические уровни в хвостах запрещённой зоны.

Аппроксимируя утверждение (5.41) на концентрацию носителей заряда, и воспользовавшись [96, 263]:

$$dn = G(E, T)N(E)dE, \quad (5.42)$$

мы можем расписать:

$$n = \int_{E_1}^{E_2} G(E, T)N(E)dE = n_r + n_t. \quad (5.43)$$

Сходство, с чисто кристаллическим подходом, в приводимом описании неупорядоченной полупроводниковой структуры, умышлено в силу того, что именно опираясь на хорошо отработанную теорию проводимости кристаллических материалов, возможно достаточно тонко описать поведение разупорядоченной структуры. Однако, в отличие от кристаллической периодичности, в рассматриваемых некристаллических полупроводниках, где нижний предел интегрирования зануляется переносом системы отсчета в E_c , а верхний устремляется к бесконечности, энергетический промежуток от E_1 до E_2 возможно представить как два промежутка $[E_V; E_C]$ и $[E_C; E_\infty]$. И, следовательно, расписать (5.43) как сумму интегралов [263, 271]:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} G(E, T)N_r(E)dE + \int_{E_V}^{E_C} G(E, T)N_t(E)dE, \quad (5.44)$$

позволяющую детерминировать равновесную концентрацию носителей упорядоченной и дефектной частей структуры. Для соблюдения точности, в (5.44) также стоит принять допущение об отсутствии влияния аperiodического спектра на периодический потенциал [272]. В противном случае, в данное неравенство необходимо внести дополнительный интеграл взаимодействия, важность которого несколько не занижается, а лишь опускается из-за упрощения первого приближения.

Это упрощение позволяет рассматривать первый интеграл в разбиении (5.44) в квазиклассическом приближении. При этом плотность состояний N_r определяется

числом квантовых состояний электрона, конец волнового вектора k которого лежит в элементе dk детерминированного k -пространства. Также, это дает возможность определить кристаллическую составляющую как систему невырожденного электронного газа и принять допущение $\exp(-F/kT) \gg 1$, при котором функция распределения Ферми-Дирака в условиях термодинамического равновесия упрощается распределением Максвелла-Больцмана с нормировочной константой $A \equiv \exp(-F/kT)$ [94]. В результате, концентрация n_r , определяемая периодической составляющей, выражается интегралом:

$$n_r = \frac{\sqrt{2} m^* 3/2}{\pi^2 h^3} \int_0^\infty A e^{-\tilde{E}/kT} E^{1/2} dE = \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 h^3} A. \quad (5.45)$$

Второе слагаемое неравенства (5.44):

$$n_t = \int_{E_V}^{E_C} G(E, T) N_t(E) dE, \quad (5.46)$$

необходимо рассматривать как интегрирование по детерминированным состояниям, которые обусловлены типом j -го дефекта в хвостах зоны.

Неупорядоченность же можно описать посредством ухудшения периодичности, тем самым детализировать некристаллическую решётку через описание конкретных дефектных состояний [272]. Из предположения слабого влияния локализованного дефекта на базовую кристаллическую решётку, т. е. практическое отсутствие изменения в периодичности атомного потенциала, следует возможность разделения на периодический и локальный операторы уравнения Шредингера [96, 279]:

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_a.$$

При этом само уравнение можно записать в виде:

$$(\hat{H}_c + \hat{H}_a)\psi = E\psi.$$

В первом приближении, исходя из предположения слабого взаимодействия дефекта с упорядоченной цепочкой для многоэлектронной задачи, разбиваем уравнение на два [272]:

$$\begin{cases} \hat{H}_c \psi_1 = E_1 \psi_1; \\ \hat{H}_a \psi_2 = E_2 \psi_2. \end{cases}$$

Собственные энергии для данной системы также можно разделить на две составные части. Первая — для периодической системы [96]. Вторая часть обусловлена ближним взаимодействием и наличием точечной неоднородности потенциала. Следовательно, ввод случайного дефектного энергетического центра с энергией E_d , даст общий спектр вида [279]:

$$\begin{cases} E_c = E_a + C_{\sim} + 2A_{\sim} \cos(\mathbf{k}\mathbf{a}); \\ E_d = \frac{(E_a + E_{a-1})}{2} + C_d + \xi. \end{cases}$$

Решение для E_c схоже с решением для кристаллической структуры, но с константами C_{\sim} и A_{\sim} , присущими рассматриваемой решётке. Второе уравнение, относительно E_d , является встроенным энергетическим состоянием в запрещённой зоне. В нем энергии E_a и E_{a-1} определяются энергетическими уровнями в изолированном атоме. Константа C_d порядка C_{\sim} и так же отвечает за смещение энергетического уровня в структуре, которое связано со взаимодействием периодической решётки и дефекта [96]. Эти два поправочных коэффициента, в общем случае, зависят друг от друга. Именно в них заложена физика взаимодействия локальной неоднородности с базовой периодичностью. Эту взаимосвязь необходимо рассматривать при более строгом описании неоднородной структуры, а при условии слабого взаимодействия их можно считать константами. Смещение, по энергии ξ , отвечает за детализацию выбранного локализованного центра в щели подвижности.

Другой вид неоднородности, который дает отличное от предыдущего разупорядоченное состояние, задается по аналогии, но со своим энергетическим смещением. Последовательное увеличение количества типов дефектов до m позволяет задать нужную гамму энергий, которую можно описать как:

$$\begin{cases} E_{d1} = \frac{(E_a + E_{a-1})}{2} + C_{d1} + \xi_1; \\ E_{d2} = \frac{(E_a + E_{a-1})}{2} + C_{d2} + \xi_2; \\ \dots \\ E_{dm} = \frac{(E_a + E_{a-1})}{2} + C_{dm} + \xi_m. \end{cases}$$

Принимая единый подход к описанию всех дефектов, общее энергетическое распределение всей структуры можно записать в виде:

$$\begin{cases} E_c = E_a + C_{\sim} + 2A_{\sim} \cos(ka); \\ E_{dj} = \frac{(E_a + E_{a-1})}{2} + C_{dj} + \xi_j, \end{cases} \quad (5.47)$$

где j – номер типа дефекта, который меняется от 1 до m .

Количественную оценку каждого типа дефекта можно задать из предложения равномерности распределения его составляющих по объёму материала. Это, в свою очередь, дает возможность ввода псевдопериодичности дефектов. Кроме того, необходимо учитывать локализацию каждого объекта в запрещённой зоне кристалла. Поэтому векторная форма системы (5.47) в пространстве волнового вектора может выглядеть как [272]:

$$\begin{cases} E_c = E_a + C_{\sim} + 2A_{\sim} \cos(ka); \\ E_{dj} = \left(\frac{(E_a + E_{a-1})}{2} + C_{dj} + \xi_j \right) \cdot \left(1 + \sqrt{\ln \cos(2\pi kb_j)} \right). \end{cases} \quad (5.48)$$

Подобное распределение позволяет, в первом приближении, описать энергетическую структуру разупорядоченного материала с конечным числом неоднородностей. Первое уравнение характеризует положение зоны проводимости и фактически дает оптическую ширину запрещённой зоны некристаллического полупроводника. Второе уравнение описывает как количественную, так и качественную оценку дефектных центров.

Последовательное смещение по $E_{dj} = (E_a - E_{a-1})/2 + C_{dj} + \xi_j$ в запрещённой зоне E_g для j -типа дефекта дает спектр локализованных центров. Количественную характеристику каждого типа неоднородности обуславливает его периодичность, а, следовательно, во втором уравнении (5.48) $|b_j| = b_j$. Данный коэффициент

определяется отношением дефектных центров N_{d_j} к количеству атомов в базовой решётке N_c [106]:

$$b_j = \alpha \frac{N_{d_j}}{N_c},$$

где коэффициент пропорциональности α определяется структурой периодической решётки и, в общем случае, также является векторной величиной.

Таким образом, задавая качественный ξ_j и количественный b_j параметры, можно, посредством системы (5.48), с заданной точностью описать неупорядоченную структуру с локализованными центрами в щели подвижности [280].

Однако, полное описание поликристаллического, а тем более аморфного, состояния является сложным и громоздким формализмом. Система (5.48) ненамного упрощает описание подобных структур в сравнении с другими моделями, например, определением плотностей состояний через функции Грина [96]. Но отдельные фрагменты дефектности вещества можно наглядно представить через собственные функции электронной составляющей, задав их энергетический спектр зависимостями (5.48). При этом важным аспектом является согласование теоретической модели с экспериментальными параметрами рассматриваемых материалов.

Общая плотность состояний в хвостах зон определяется суммой по всем типам неоднородностей:

$$N_t(E) = \sum_{j=1}^Z N_{d_j}. \quad (5.49)$$

Таким образом, плотность состояний в (5.46) определяется суммой:

$$N_t(E) = \sum_{j=1}^Z \frac{b_j N_c}{\alpha}. \quad (5.50)$$

Проведя аналогичные рассуждения [96] и опираясь на экспериментальный факт, что запрещённая зона неупорядоченных материалов больше, чем у кристаллов, можно ввести распределение Больцмана и в (5.46). Более того, так

же как и в случае плотности состояний, целесообразным представляется использование энергетического сдвига ξ относительно середины запрещённой зоны, получаемого из энергетического спектра [106]. Подобная замена также рациональна с точки зрения согласования с экспериментальными результатами. Уходя от трудно определяемого уровня Ферми в функции распределения неупорядоченной структуры к подобранному путем моделирования [272] экспериментальному сдвигу энергии ξ , можно получить распределение дефектной части материала:

$$G(E, T) = e^{-\frac{E-F}{kT}} = e^{-\frac{v\xi}{kT}}, \quad (5.51)$$

где дополнительная поправка v определяется взаимодействием детерминированных центров в хвостах запрещённой зоны и возможным её влиянием на сдвиг по энергиям.

Объединяя (5.51) и (5.50) в интеграле (5.46) получаем:

$$n_t = \int_{E_V}^{E_C} e^{-\frac{v\xi}{kT}} \sum_{j=1}^Z \frac{b_j N_c}{\alpha} d\xi. \quad (5.52)$$

Интегрирование по $d\xi$ легко заменить суммированием по отдельным дефектным центрам ξ_j в силу их пространственно-энергетической дисперсии. Более того, учёт их взаимодействия вложен в константу v , которую для уточнения можно определить для каждого из центров, т.е. задав v_j . В этом случае (5.52) переписывается как:

$$n_t = \sum_{j=1}^Z e^{-\frac{v_j \xi_j}{kT}} \sum_{j=1}^Z \frac{b_j N_c}{\alpha}. \quad (5.53)$$

Так как каждому типу дефекта b_j соответствует свой энергетический уровень ξ_j , причём только один, то из суммы произведений (5.53) не равны нулю только те слагаемые, в которых $b_j \neq 0$ и $\xi_j \neq 0$, следовательно n_t [271]:

$$n_t = \sum_{j=1}^Z \frac{b_j N_c}{\alpha} e^{-\frac{v_j \xi_j}{kT}}. \quad (5.54)$$

В данной сумме необходимо обговорить параметр плотности состояний N_c , который хоть и близок у кристаллическому, но все же отличен. Поэтому, для достоверности уточним N_c как N'_c – плотность состояний аperiodической решётки. Тогда окончательно для дефектной части:

$$n_t = \sum_{j=1}^Z \frac{1}{\alpha} b_j N'_c e^{-\frac{v_j \xi_j}{kT}}. \quad (5.55)$$

Следовательно, имея качественный ξ_j и количественный b_j параметры, возможно описать реальную разупорядоченную структуру с локализованными центрами в щели подвижности.

Таким образом, объединяя концентрацию электронов в зоне проводимости как псевдокристаллической, так и дефектной частями, получаем общую концентрацию [271]:

$$n = \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 h^3} A + \sum_{j=1}^Z \frac{1}{\alpha} b_j N'_c e^{-\frac{v_j \xi_j}{kT}}. \quad (5.56)$$

При введении (5.56) в зависимость проводимости структуры получаем физическую величину, которую можно измерить экспериментально [271]:

$$\sigma = e\mu_n \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 h^3} A + \frac{e\mu'_n}{\alpha} \sum_{j=1}^Z b_j N'_c e^{-\frac{v_j \xi_j}{qkT}}, \quad (5.57)$$

где подвижность носителей μ_n и μ'_n , также как N_c и N'_c , детерминируется в зависимости от частей структуры. Константа q , носящая поправочный характер, необходима при внесении в (5.57) экспериментальных параметров для моделирования теоретической проводимости и сравнения её с экспериментом. Одним из важных свойств (5.57) является возможность экспериментального «зондирования конструктива» внутренней структуры [222] рабочих сред в зависимости от методов их получения. Другими словами, расписывая экспериментальную проводимость посредством моделирования (5.57), можно расшифровать энергетический спектр в хвостах запрещённой зоны.

5.5. Численное моделирование с использованием метода связанных волн

Недостатком рассмотренной выше модели расчета k_T , k_R и k_L , является невозможность оценки влияния пространственной и омической неоднородностей проводящего слоя на его оптические характеристики. Для решения этой задачи был проведён более глубокий анализ поверхности такого рода плёнок на разных стадиях их получения.

Ранее уже оговаривалась основная трудность моделирования процессов взаимодействия электромагнитных волн гигагерцового диапазона с наноразмерными средами. В случае реального описания радиофизических закономерностей, численные модели используют пространственно-временную сетку, например, различные разностные методы, [55, 57, 58]. Привязка её шага разбиения к минимальным размерам наноструктурной единицы требует значительных вычислительных и временных ресурсов.

Уход в частотное пространство, которое обратно временному, позволяет рассчитать методом связанных волн, [64, 265] коэффициенты прохождения и отражения падающих волн в режиме реального времени. При этом уравнение Максвелла решалось для волн, взаимодействующих с многослойной наноразмерной средой, имеющей сложные границы. В поперечном направлении каждого слоя решается задача на собственные значения и собственные вектора, после чего производится сшивка полученных результатов на границе раздела всех слоёв. Двумерная функция диэлектрической проницаемости каждого слоя представляется дискретной сеткой высокого разрешения в обратном пространстве (пространственно-спектральной форме) [265]:

$$\varepsilon(k_x, k_y) = (1/N_x N_y) \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{k=1}^{N_y} \varepsilon(x_i, y_k) \exp(-j \cdot (k_x \cdot x_i + k_y \cdot y_k)), \quad (5.58)$$

где k_x, k_y - x и y компоненты волнового вектора, N_x, N_y – количество точек разбиения модельного пространства.

Для процедуры сшивки и расчёта оптических коэффициентов используется метод S матриц [71]. Оптические коэффициенты находятся путём суммирования энергетических вкладов отражённых, прошедших и поглощенных волн (закон сохранения $k_R + k_T + k_L = 1$):

$$k_T = \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q k_T(p, q), \quad k_R = \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q k_R(p, q), \quad (5.59)$$

где k_T – коэффициент прохождения, k_R – коэффициент отражения и k_L – коэффициент поглощения, $k_T(p, q)$, $k_R(p, q)$ – коэффициенты гармоник (мод) соответствующих волн [265].

В качестве прототипа теоретической модели МДС взята типичная структура [255], полученная с помощью измерительной установки СЗМ (сканирующий зондовый микроскоп) INTEGRA, оснащённая оптической головкой с разрешающей способностью по высоте 0,8 nm, Рис. 5.13 а. Материал плёнки — алюминий, подложка из ситалла, перед напылением подложка подвергалась плазменной шлифовке – убирались неоднородности высотой более 10 nm [74]. Аналогичный вид имели МДС с плёнками из меди, никрома и титана с подложками из различных видов стекла.

Теоретическая модель проводящей плёнки, с учетом реальной структуры, размещённой на поверхности диэлектрической подложки, представлена как слоистая двумерно-периодическая (в поперечном сечении) решётка с периодами Λ_x и Λ_y вдоль соответствующих осей x и y . Элементарную ячейку проводящей плёнки описывает двумерная функция $\varepsilon_r(x, y)$, вещественная часть которой показана на Рис. 5.13 б, Рис. 5.14. Удельная проводимость проводящих рассеивающих центров

была принята также, как и в вышеприведённых вычислениях, равной $\sigma = 3 \cdot 10^6$ S/m. Толщина слоя, описывающего подложку, $d_{sub} = 12$ nm с относительной диэлектрической проницаемостью, равной $\varepsilon_{r,sub} = 10$. Проводящие островки аппроксимировались цилиндрами разных радиусов и высот, причём, высота цилиндров соответствовала толщине проводящей плёнки. Для каждой стадии изменения проводящего слоя на подложке рассчитаны оптические коэффициенты.

При использовании пространственно-временных численных методов точность результатов и выполнения баланса мощностей зависит от степени разрешения модельной сетки. Тогда как при использовании метода RCWA важным является вопрос сходимости результатов при условии постоянного соблюдения сохранения баланса мощностей. Для решения задачи было выбрано $N_x = N_y = 512$ точек разбиения пространственной сетки (5.58). В расчётах минимальное количество пространственных гармоник определялось условием незначительного изменения оптических коэффициентов (5.59), и зависело как от толщины плёнок, так и от степени заполнения ячейки проводящим материалом.

Модельная толщина плёнок определялась исходя из среднеквадратичной шероховатости [39], полученной с помощью статистического анализа АСМ изображения, Рис. 5.13 а, [74]. В начальный момент магнетронного напыления, при толщинах d до 3 nm, осаждённый материал представляет собой слабо пересекающиеся области металлизации, Рис. 5.13 б. Таким образом, коэффициент прохождения падающей волны выше 80%, при этом коэффициент отражения составляет единицы процентов, а коэффициент поглощения имеет значения выше 10% соответственно. При малом заполнении (металлизации) сходимость достигается при учёте большего количества пространственных гармоник ($P = Q >$

55) и приводит к увеличению коэффициента прохождения с соответствующим падением коэффициентов отражения и поглощения.

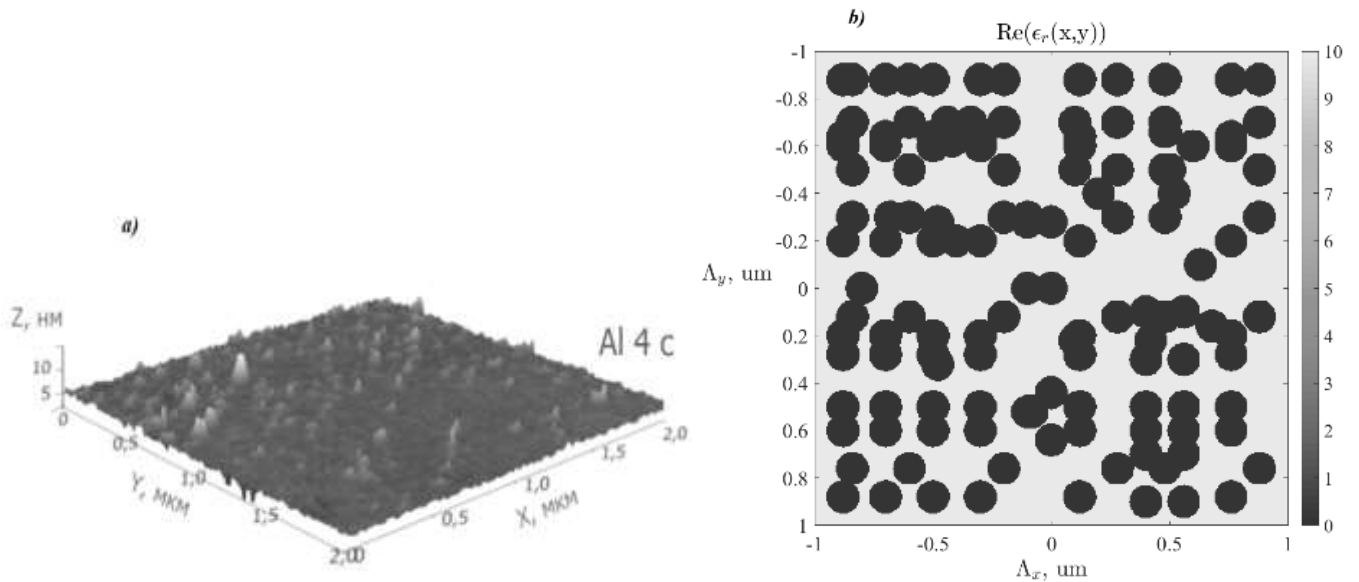


Рис. 5.13. Типичный рельеф структуры МДС с плёнкой из алюминия ($d \cong 3$ nm) (a) и её модельная аппроксимация в виде цилиндров (b).

При достижении толщины плёнки в пять нанометров, площадь цилиндров (элементарных островков) значительно увеличивается, что приводит к множественным перекрытиям металлизации, Рис. 5.14, и образованию сплошных проводящих каналов на поверхности подложки. В данном случае коэффициент поглощения имеет максимальное значение в $k_L \cong 50\%$. Остальные оптические коэффициенты отражения и прохождения равны $k_T = 42\%$ и $k_R = 14\%$, которые не зависят частоты, как и в случае приближения Френеля – Эйри, Рис. 5.7 а. При образовании проводящих каналов сходимость результатов достигается при малом количестве пространственных гармоник, в данном случае $P = Q = 25$.

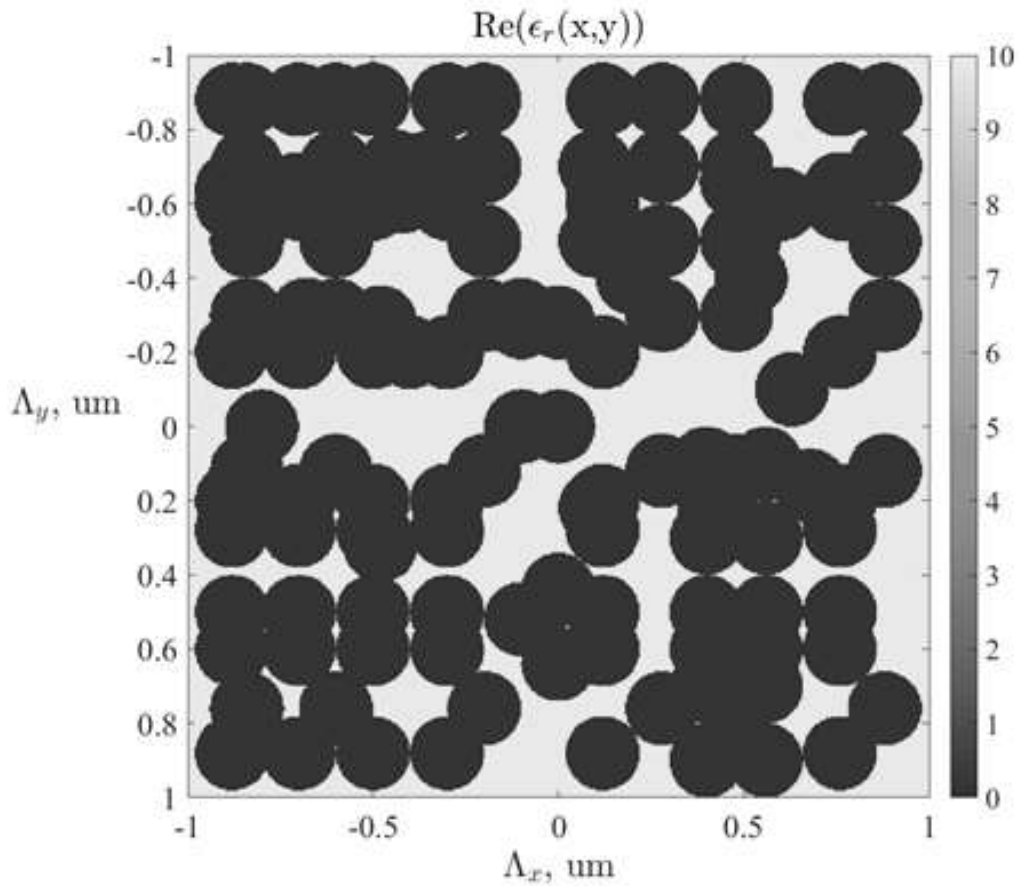


Рис. 5.14. Начало формирования проводящих каналов, $d = 5 \text{ nm}$.

Дальнейший рост плёнки и увеличение радиуса проводящих цилиндров, Рис. 5.15, приводит к падению уровня поглощения и превалированию коэффициента отражения над коэффициентом прохождения ($k_L = 28\%$; $k_R = 70\%$; $k_T = 2\%$.) [265]. Также, как и в предыдущем случае, сходимость результатов достигается при малом количестве пространственных гармоник. Такое поведение сходимости будет соблюдаться и в дальнейших расчётах.

Формирование плёнки близко к сплошной, и дальнейший рост толщины приводит к отсутствию прохождения и значительному росту отражения СВЧ энергии с коэффициентом отражения равным $k_R > 70\%$ (при $d > 15 \text{ nm}$), который совпадает с аналитическим расчётом в приближении Френеля – Эйри, Рис. 5.7 b, [39].

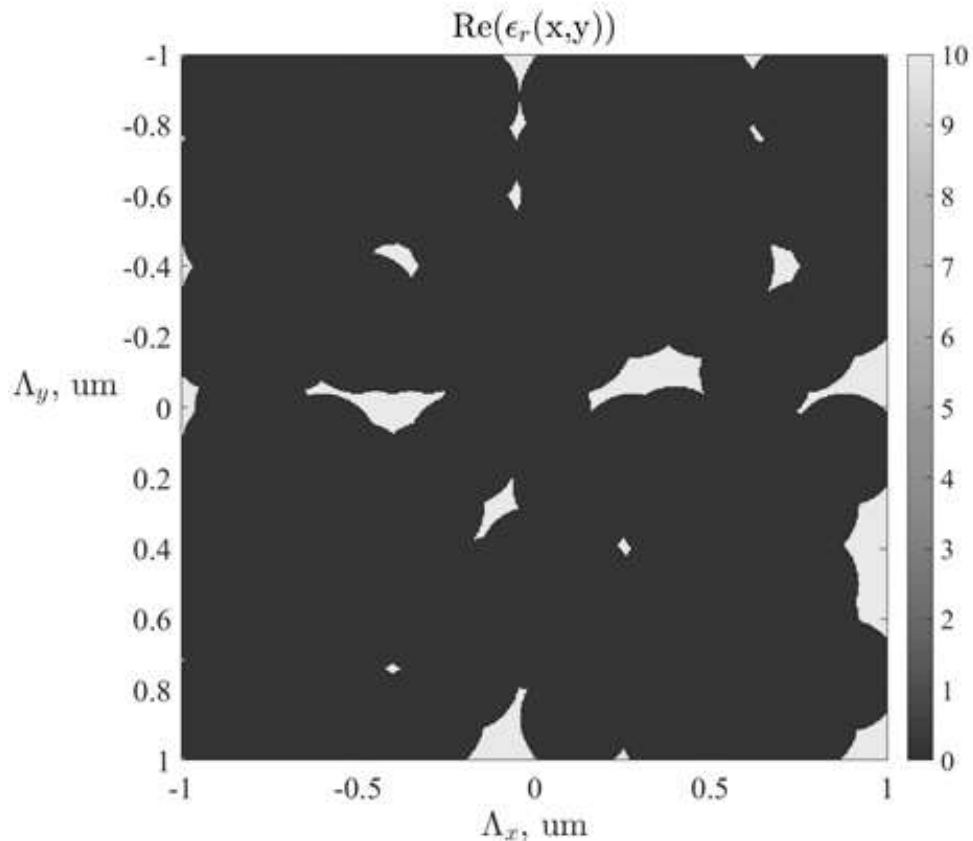


Рис. 5.15. Образование сплошной проводящей плёнки, $d = 10$ nm.

5.6. Квантово-механический подход к описанию взаимодействия СВЧ электромагнитного излучения с тонкими проводящими средами

Следующим шагом в углублении понимания общих закономерностей при взаимодействии электромагнитных волн сантиметрового диапазона с неоднородными наноразмерными средами было более детальное рассмотрение дисперсионного спектра последних, [274]. Основной причиной, побудившей использование квантового формализма, для общего понимания процессов преобразования волн, является тот факт, что радиофизические методы позволяют исследовать искусственно создаваемые среды на уровнях микро- и наномира.

В традиционных общестатистических модельных подходах исходят из того, что в плёнках, толщинами меньше 10 нм, островковая структура хоть и не равномерна, но намного меньше длины волны падающего излучения. Поэтому при

расчёте их резистивных свойств, её можно принять однородной и с гладкими границами, [29, 254]. Таким образом, проводящие свойства неоднородной среды, то есть её проводимость σ , является некоей постоянной величиной, вводимой на основании аппроксимаций усреднённых экспериментальных исследований, полученных для более массивных структур, [24].

Однако, для структур с чередующимися проводящими и диэлектрическими островками подобное приближение относительно грубо и не позволяет проводить теоретические исследования с учетом геометрий поверхности. К тому же, как было отмечено в работах [73, 77, 30, 20, 75, 76], помимо того, что проводящая плёнка состоит из металлических островков, сами островки имеют аморфную структуру кристаллической решётки. Это обстоятельство, естественным образом, влияет на величину проводимости этих (аморфных) наночастиц, которая существенно отличается от проводимости объёмного (кристаллического) материала в меньшую сторону. Таким образом, видно, что при толщинах проводящих плёнок менее 10 нм прослеживается сильная взаимосвязь между электродинамическими параметрами (в СВЧ диапазоне) и характеристиками металлического материала. На сегодняшний день в большинстве работ описание проводимости металлических тонких плёнок производится эмпирическим путём. В данной же работе анализ проводимости МДС проводится исходя из квантово-механической теории.

Зависимость величины проводимости наночастицы от её структуры кристаллической решётки можно получить, воспользовавшись известным из физики твёрдого тела соотношением [96, 274]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2kT), \quad (5.60)$$

где σ_0 – проводимость объёмного кристалла, $E_g = E_c - E_v$ – ширина запрещённой зоны (E_c – дно зоны проводимости, E_v – потолок валентной зоны), k – постоянная Больцмана и T – температура. Таким образом, следуя из соотношения (5.60) – величина E_g является ключевым параметром, позволяющим связать параметры металлического материала с его электродинамическими характеристиками. Значение запрещённой зоны сильно зависит от вида кристаллической решётки. Эта

зависимость определяется из закона дисперсии, которая получается из решения уравнения Шредингера (5.61) рассматриваемого кристалла [274]:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (5.61)$$

Для нахождения дисперсионного соотношения в данной работе уравнение Шредингера (5.61) решается методом разложения по плоским волнам. В этом методе волновые функции электрона представлены в базисе плоских волн, а оператор Гамильтона имеет следующий вид (5.62):

$$\hat{H}_{p,q} = (\hbar^2/2m)(k_{x,y} - K_{p,q})^2 \delta_{K_p, K_q} + u(K_p - K_{p'}, K_q - K_{q'}), \quad (5.62)$$

где \hbar - постоянная планка, m - масса электрона, k - волновой вектор внутри первой зоны Брюллиэна $k_{x,y} = [-\pi/\Lambda_{x,y}, \pi/\Lambda_{x,y}]$ и $K_p = -(2\pi p/\Lambda_x)x$, $K_q = -(2\pi q/\Lambda_y)y$, p, q - номера пространственных гармоник $p = q = -\infty, \dots, -1, 0, 1, \dots, +\infty$, периоды решётки Λ_x и Λ_y вдоль соответствующих осей x и y . Функция потенциальной энергии определяется из соотношения (5.63):

$$u(K_p, K_q) = \frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} U(x_i, y_j) \exp(-j \cdot (K_q \cdot x_i + K_p \cdot y_j)), \quad (5.63)$$

где K_p, K_q - x и y компоненты волнового вектора, N_x, N_y - количество точек разбиения модельного пространства. $U(x_i, y_j)$ - двумерная функция потенциальной энергии.

В качестве первого приближения в данной работе рассматривается лишь основная симметрия (100) гранецентрированной решётки алюминия с постоянной $a_0 = 4\text{Å}$, что позволяет свести задачу к решению уравнения Шредингера в двумерном пространстве. Для начала рассмотрим дисперсионное соотношение кристаллического металла, где энергетические зоны, находящиеся ниже нулевого уровня (уровня Ферми), отвечают валентной зоне и локализованным внутриатомным уровням, а выше нулевого уровня — зоне проводимости, Рис. 5.16 б. Элементарная ячейка функции потенциальной энергии состоит из периодически расположенных потенциальных ям, глубина которых рассчитывалась исходя из общего соотношения энергетических уровней водородоподобного атома, для первого энергетического уровня $E_1 = -2298 \text{ eV}$ (5.64) [274]:

$$E_n = -13.6 \cdot (Z/n)^2 \text{ eV}, \quad (5.64)$$

где Z – заряд ядра (для алюминия $Z = 13$) и n – номер энергетического уровня ($n = 1$). Для более точной аппроксимации кулоновского взаимодействия, форма потенциальных ям была выбрана в виде обратных гауссовых функций, Рис. 5.16 а.

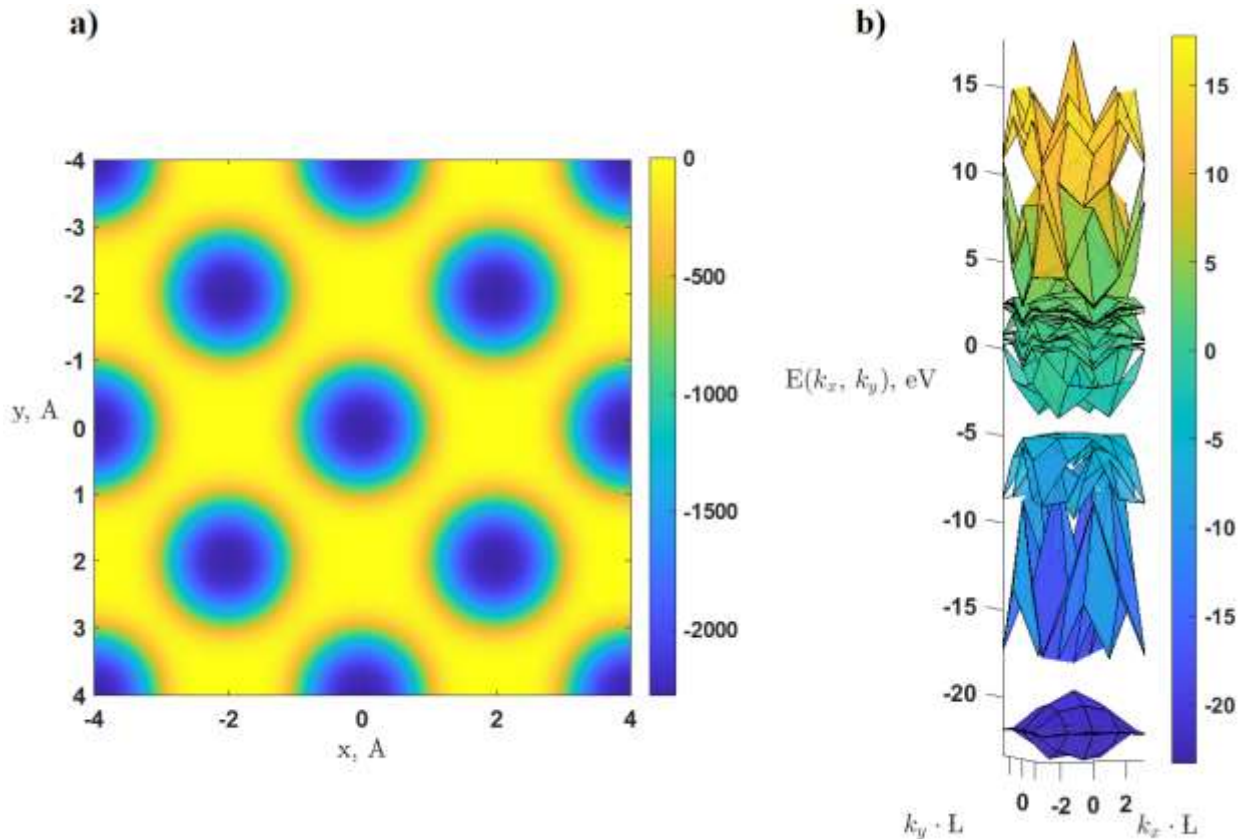


Рис. 5.16. а) – двумерный график элементарной ячейки функции потенциальной энергии $U(x, y)$, б) – дисперсионное соотношение, нулевой уровень отвечает уровню Ферми.

Как видно из Рис. 5.16 а, значение запрещённой зоны равно $E_g = 0 \text{ eV}$, т.е. валентная зона и зона проводимости сливаются в одну, что говорит о том, что кристаллический алюминий является хорошим проводником с объёмной проводимостью $\sigma_0 = 3.8 \cdot 10^7 \text{ S/m}$. По мере нарушения периодичности расположения потенциальных ям внутри элементарной ячейки, Рис. 5.17 а, сплошная энергетическая зона $E_v \cup E_c$, Рис. 5.16 б, разбивается на несколько зон с образованием запрещённой зоны $E_g = 0.08 \text{ eV}$, Рис. 5.17 б. Подставляя последнюю

в (5.60), получим проводимость аморфного алюминия, равную $\sigma = 1.8 \cdot 10^6$ S/m. Следовательно, даже незначительное нарушение геометрии двумерной ГЦК решётки ведёт к уменьшению проводимости аморфного металла как минимум на один порядок по сравнению с объёмным кристаллическим проводником [274].

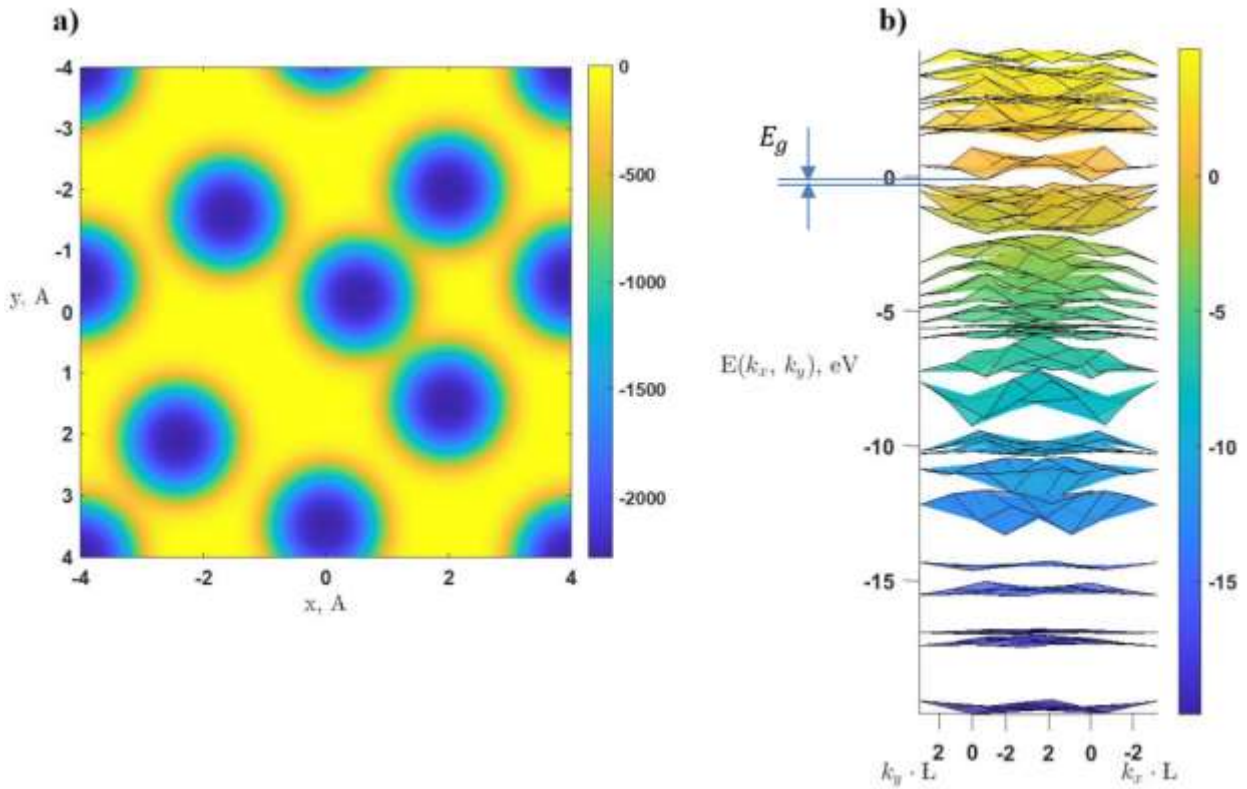


Рис. 5.17. Распределение функции потенциальной энергии в ячейке 8×8 Å $U(x, y)$ (a) и дисперсионное соотношение аморфной алюминиевой наночастицы (b).

Для сравнения влияния кристаллической и аморфной проводимости на поглощение СВЧ, энергии были рассчитаны, используя модели [265], оптические коэффициенты сверхтонких алюминиевых плёнок с учётом образования запрещённой зоны в $0,07$ eV при нарушении симметрии решётки, Рис. 5.18. Полученные зависимости показывают, что падение проводимости от $\sigma_0 = 3,8 \cdot 10^7$ S/m до $\sigma = 1,8 \cdot 10^6$ S/m приводит к смещению максимума коэффициента поглощения с $0,3$ nm в 3 nm.

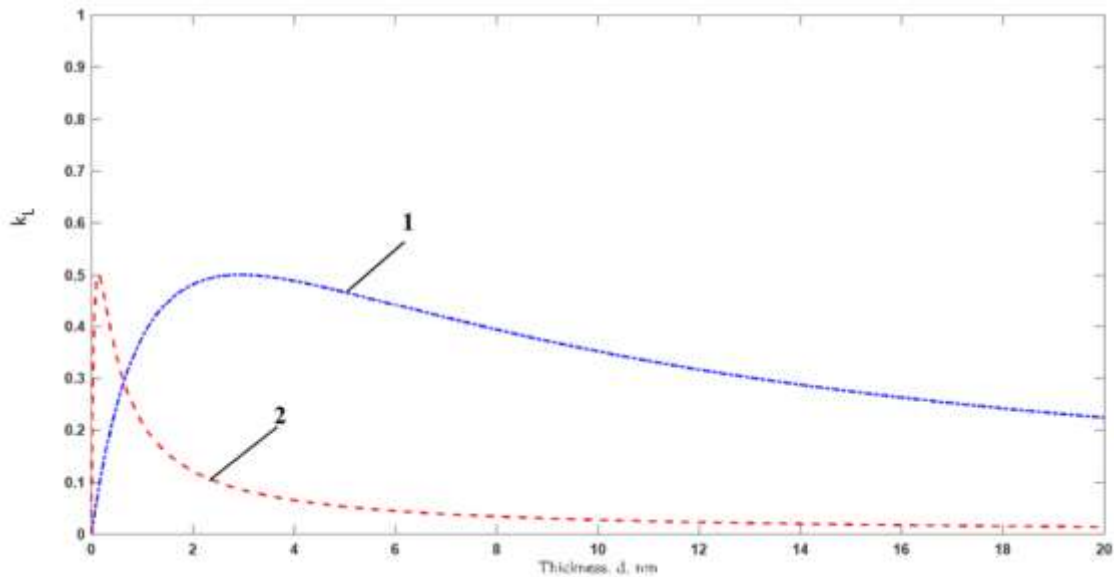


Рис. 5.18. Зависимости коэффициентов поглощения МДС от толщины: 1 – для аморфного алюминия $\sigma = 1.8 \cdot 10^6 \frac{S}{m}$, 2 – для кристаллического алюминия $\sigma_0 = 3.8 \cdot 10^7 \frac{S}{m}$.

Численные расчёты приводят к выводу, что незначительные нарушения идеальной геометрии кристаллического материала могут привести к появлению малой запрещённой зоны. А в силу того, что проводимость металлической плёнки имеет экспоненциальную зависимость от ширины запрещённой зоны E_g , данные нарушения сильно влияют на её электродинамические характеристики, в частности, на коэффициент поглощения. Т.е. максимум коэффициента поглощения смещается из области десятых долей нанометров в единицы нанометров.

Таким образом, при исследовании взаимодействия тонких проводящих плёнок с толщиной менее 10 nm, следует учитывать как сложную геометрию распределения проводящих островков на поверхности подложки, так и степень аморфности кристаллической решётки напыляемого металлического материала, которая довольно сильно влияет на значение проводимости, а, следовательно, и на электродинамические свойства МДС (в СВЧ диапазоне).

5.7. Предельное воздействие электромагнитных волн на наноразмерные тонкопленочные среды

Дифракционные свойства исследуемых сред в волноводе характеризуются коэффициентом стоячей волны и ослабления, которые сохраняются в широком диапазоне мощностей от долей милливатт до десятка и сотен ватт. При переходе максимального значения по мощности в объекте наступают, как правило необратимые явления, приводящие к изменению дифракционных характеристик. Обычно это приводит к пробоям в объекте или его горению [33, 256, 257]. При исследовании различных сред в волноводе с проводящими наноструктурами практически отсутствуют работы по пробоям МДС при воздействии мощных ЭМП. В отличие от предыдущих моделей, которые разрабатывались для исследования связи между характеристиками наноразмерных структур и дифракционными характеристиками волн, разработанная численная модель посвящена исследованию радиофизических закономерностей преобразования волновой энергии, приводящего к пробоям в МДС при воздействии мощных ЭМП. При этом, в меньшей мере интересовали вопросы, связанные дифракционными характеристиками при пробое, а, в первую очередь, исследования были направлены на выяснение радиофизических закономерностей развития пробоя перпендикулярно вектору электрической компоненты поля в волноводе.

Для анализа процессов пробоя МДС в волноводе решалась самосогласованная задача из последовательного решения волнового уравнения и уравнения теплопроводности [18, 17]. Для решения волнового уравнения использовался метод конечных элементов [57, 58] и метод FDTD [57, 58]. Численная реализация модели позволила оценить распределения плотностей тока в проводящей структуре и рассмотреть динамику изменения распределения токов и тепла в зависимости от ширины канала.

Анализ транспортных явлений на всей площади наноразмерной структуры исследуемых металлов, глава 3, показал наличие градиента плотности тока и температуры, которые появляются на торцах плёнок, параллельных электрической компоненте поля волны H_{10} в волноводе, Рис. 5.19. Достижение критической мощности потерь, при которой температура структуры порядка температуры плавления [18], приводит к прожогу и выгоранию металлизации [33]. Это, в свою очередь, уменьшало площадь поперечного сечения токоведущего канала. На следующем шаге итерации расчёты производились для меньших сечений.

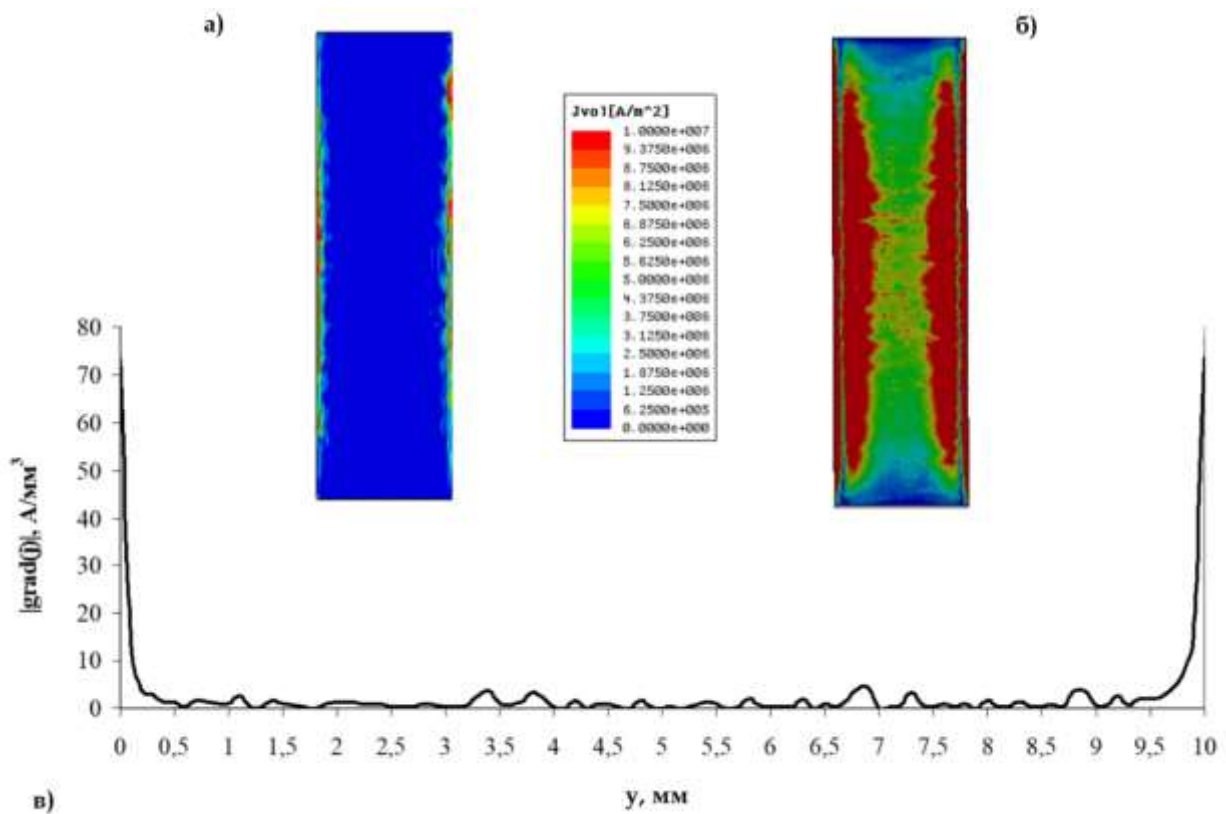


Рис. 5.19. Распределения плотностей тока в тонкоплёночной проводящей структуре (а, б) и градиент плотности токов (в), индуцируемых падающей волной.

Распределение плотности тока в МДС является ключевым для объяснения физики пробоя МДС в волноводе. Наибольшее значение электрической компоненты поля имеет место на ребрах МДС, параллельных электрической

компоненте поля и убывающей к центру МДС. Это приводит к тому, что на электроны действует сила Лоренца, направленная к ребрам МДС, параллельным электрической компоненте поля. Наглядное пояснение этого процесса содержится на Рис. 5.20. В этом случае имеет место нечто подобное поверхностному эффекту в проводящей структуре МДС, но не в направлении, а перпендикулярно распространению волны.

При решении электротепловой задачи рассматривались варианты нагрева металлизации до температуры плавления, вопросы, связанные с кинетикой не рассматривались.

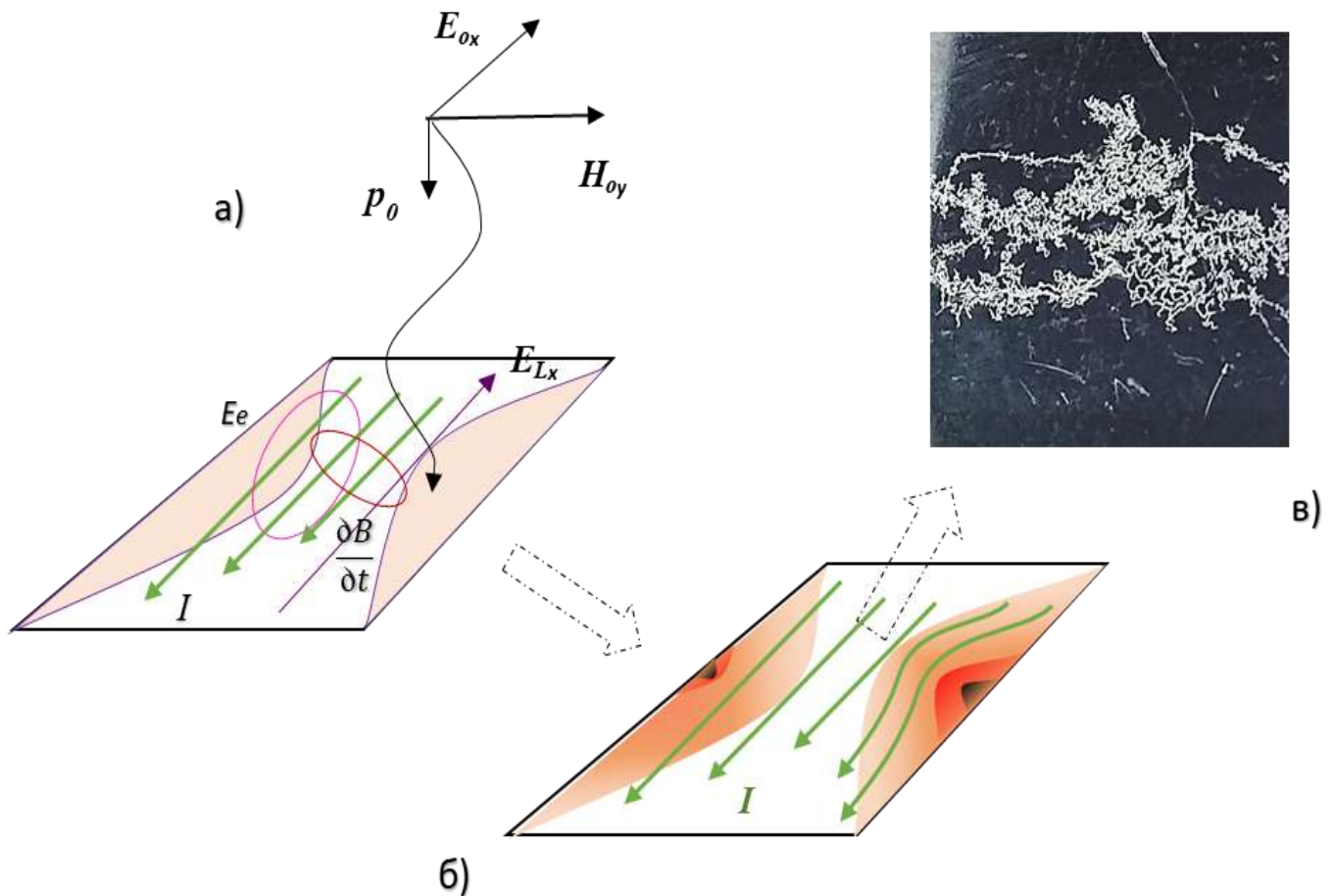


Рис. 5.20. Наведенные токи и пробой под действием падающей электромагнитной волны.

5.8. Выводы пятой главы

Глубокое понимание физики взаимодействия ЭМП с наноразмерными структурами только экспериментальными методами практически невозможно, поскольку эта связь проявляется через достаточно большое количество характеристик структур в совокупности, некоторые из совместных характеристик, например, значение тангенциальных составляющих поля по обе стороны проводящей структуры, экспериментально невозможно даже оценить.

Наиболее сложными в наноразмерных проводящих средах являются структуры с толщинами от 0 до 10 нм, когда происходит формирование сплошной проводящей среды, что выражается однозначной связью толщины структуры и ее удельной проводимостью.

Первая модель в приближении однородности параметров нанослоя и границ позволила оценить значения удельной проводимости, при которых начинается заметное и максимальное преобразование энергии ЭМП в тепловую энергию. А также, рассчитать напряженности электрической компоненты поля, $0 < E_s/E_0 < 0,6$ и удельную проводимость $\sim 10^6$ См/м для $k_l = 50\%$ для толщин $d > 2$ нм. Данная модель полуэмпирическая, поскольку базируется на балансе энергии и экспериментальных данных.

Отбрасывая временные затраты, существующие численные методы не в состоянии учесть аномальное поглощение, поскольку исходят из идентичности электронного транспорта носителей для сверхтонких металлизированных сред, 1 – 10 нм, и проводящих структур толщинами более 10...20 нм. Представленная модель, описывающая транспортные явления посредством кинетического уравнения Больцмана, позволила получить аналитическую экспоненциальную зависимость удельной проводимости от толщины наноструктуры и пригодна для расчета электродинамических характеристик взаимодействия ЭМП с

наноразмерными средами, имеющими пониженную размерность. Показано, что максимум поглощения реализуется при толщине проводящего слоя 5 нм, при предельной проводимости σ_0 равной $3,5 \cdot 10^7$ См/м, что подтверждается экспериментальными исследованиями главы 3.

Модель Френеля-Эйри достаточно адекватно описывают коэффициенты отражения k_R и прохождения k_T в зависимости от толщины проводящей среды. Полученные результаты свидетельствуют, что при отсутствии шероховатости, для толщины проводящей области $d \cong 2$ нм с удельной проводимости $\sigma = 3 \cdot 10^6$ См/м коэффициент поглощения равен $k_L = 50\%$.

Проведено численное моделирование взаимодействия электромагнитных волн с проводящими плёнками нанометровой толщины в приближении среды в виде совокупности рассеивающих центров. С помощью метода связанных волн исследована динамика изменения оптических коэффициентов от значений и показано, что при малых толщинах проводящих плёнок ($d \cong 2 - 10$ нм) коэффициент поглощения сильно зависит от степени перекрытия диэлектрической подложки проводящим материалом.

Проведенный анализ влияния размеров и распределения проводящих островков на электродинамические характеристики, показал, что в случае, когда плёнка не сплошная, коэффициент поглощения имеет меньшие значения и определяется отношением токов смещения и токов проводимости, но, в любом случае, в радиодиапазоне практически не зависит от частоты. Увеличение площади металлизации в функции $\varepsilon_r(x, y)$ приводит к возрастанию коэффициента поглощения k_L и для сплошной плёнки толщиной $d = 2 - 3$ нм стремится к предельному значению $k_L \rightarrow 50\%$.

Более строгий подход к анализу природы электронного транспорта в некристаллических неоднородной среде осуществлялся посредством

использования квантового подхода для неупорядоченной структуры. Учет широкого спектра неоднородностей, вносимых дефектами, осуществлялся вводом псевдопериодичности дефектов, задавая качественный ξ_j и количественный b_j параметры, что дает возможность экспериментального «зондирования конструктива» внутренней структуры рабочих слоев полупроводниковых приборов в зависимости от методов их получения.

В работе представлен квантово-механический подход к анализу взаимодействия электромагнитного излучения в гигагерцовом диапазоне со сверхтонкими металлизированными структурами. Показано, что при толщинах плёнок менее 10 нм необходимо учитывать симметрию строения атомной решётки проводящей среды, нарушение которой может привести к расщеплению проводящей зоны. Это, в свою очередь, влияет на проводимость тонкой металлической среды и её электродинамические характеристики, k_R падает до 0,1, а k_L возрастает до 0,5.

Кроме того, в данной главе проведены исследования, позволяющие объяснить физику пробоя и переход к нелинейной дифракции при воздействии мощных ЭМП. Электротепловая самосогласованная модель из последовательности «волновое уравнение - уравнение теплопроводности» позволила объяснить пробой в волноводе пленки МДС, перпендикулярно вектору напряженности электрической компоненты поля. Пробой обусловлен сносом электронов к ребрам проводящей структуры, параллельным электрической компоненте поля, образованию больших градиентов плотности тока и температуры.

Глава 6. Модельные представления поглощения терагерцовых волн в наноструктурированных полупроводниковых системах

В случае, когда длина волны электромагнитного излучения достигает микронных и субмикронных величин, тогда, при её взаимодействии с объектами, необходимо учитывать электронный спектр материала. Как для тонких проводящих, так и полупроводниковых плёнок нарушение трансляционной симметрии атомной решётки значительно усложняет эту энергетическую картину.

В апробированных ниже модельных представлениях взаимодействия оптического излучения с тонкопленочными средами, а также со структурами на их основе, вводится ряд допущений, основным из которых является утверждение, что волна взаимодействует отдельно с базовой атомной симметрией (кристаллическая составляющая) и отдельно с неоднородностями (дефектная составляющая). Тогда абсолютные значения общего коэффициента поглощения можно разбить на сумму:

$$k_l = k_{ls} + k_{lh} , \quad (6.1)$$

слагаемые которой: k_{ls} отвечает за взаимодействие излучения с периодической частью среды, а k_{lh} – описывает часть спектра, связанную с её дефектами [247, 106, 281].

6.1. Поглощение на переходах псевдозона-псевдозона

Представленные в предыдущих главах, экспериментальные и теоретические описания коэффициентов отражения и прохождения строятся на варьировании проводимости плёнок. При этом для полного понимания физических явлений электронного транспорта в проводящих и полупроводниковых структурах, необходимо установить взаимосвязь микро- и макропараметров, а также согласовать теоретические результаты с экспериментальными данными.

Предлагаемые модельные представления, интересны с точки зрения генерации избыточного электрона [130]. Однако, нужно отметить сложность представления функции распределения электронов в непрямозонных

полупроводниках, и, к тому же, немонотонных [130, 134]. Приняв аппроксимацию энергетических зон как квадратичную зависимость от волнового вектора можно использовать теорию кубической решётки [136].

При этом описывая нарушение периодичности, можно ввести дефекты в структуру посредством изменения распределения во внутренней энергетической картине кристаллической решётки [124, 125, 281].

Непрерывная квадратичная зависимость энергии электрона от волнового вектора, в нижней и верхней разрешённых зонах, будет смещена за счёт присутствия дефектных центров, например, оборванных связей, которые образуют локальные центры в запрещённой зоне [282]. Следовательно, электронам нижней (верхней) зоны приходится занимать более низкие (высокие) положения энергии: $\epsilon_c = \epsilon_c + \Delta\epsilon_c, \epsilon_v = \epsilon_v - \Delta\epsilon_v$ [259].

В этом случае, волновая функция электрона $\varphi_n(\zeta)$, в подобной псевдосимметрии для приведённого волнового вектора электрона ζ , будет записана как:

$$\varphi'_{n\zeta}(\chi) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_n(\zeta) + \Delta\epsilon_n(\zeta))t} \theta_{n\zeta}(\chi) e^{i\chi\zeta}, \quad (6.2)$$

где n – номер зоны, $\theta_{n\zeta}(\chi)$ – периодическая функция решётки, t – время, \hbar – постоянная Планка [94]. Введение апострофа в обозначение волновой функции означает псевдокристалличность.

Продолжая данные рассуждения, можно определить отличие поликристаллических и изотропных аморфных полупроводников от идеальных кристаллов посредством ведения двух составляющих: базовой кристаллической (псевдокристаллической) и дефектной. Фундаментальное поглощение неидеальными кристаллами определяется основными переходами зона-зона, тогда как дефектная составляющая характеризуется переходами: локальный центр – зона. В данной главе рассматривается базовый переход зона – зона [283]. Локальные переходы с конкретных дефектных уровней рассмотрены в работах [281, 284].

В случае базового перехода необходимо учитывать уширение запрещённой

зоны за счёт локализации отдельных энергетических уровней, Рис. 6.1. Матричный элемент энергии возмущения, связанный с поглощением кванта, для перехода $\zeta_1 \rightarrow \zeta_2$, можно описать [94]:

$$\langle n_2, \zeta_2 | \hat{H}' | n_1, \zeta_1 \rangle = \int d^3 \chi \varphi_{n_2 \zeta_2}^* \hat{H}' \varphi_{n_1 \zeta_1}, \quad (6.3)$$

где \hat{H}' - гамильтониан взаимодействия фотонов с полупроводниковой структурой.

Матричный элемент энергии возмущения (6.3), связанный с поглощением электромагнитного кванта, для перехода $(n_1, \zeta_1) \rightarrow (n_2, \zeta_2)$, равен:

$$\begin{aligned} \langle n_2, \zeta_2 | \hat{H}' | n_1, \zeta_1 \rangle &= \int d^3 \chi \varphi_{n_2 \zeta_2}^* \hat{H}' \varphi_{n_1 \zeta_1} = -\frac{i\hbar e}{mc} A_0 \int d^3 \chi [\theta_{n_2 \zeta_2}^* e^{-i(\zeta_2 - \zeta_1)\chi} e^{\nabla \theta_{n_1 \zeta_1}} e^{i\zeta_1 \chi}] \cdot \\ &\cdot e^{\frac{i}{\hbar} [(\epsilon_{n_2}(\zeta_2) + \Delta \epsilon_{n_2}(\zeta_2)) - (\epsilon_{n_1}(\zeta_1) + \Delta \epsilon_{n_1}(\zeta_1)) - \hbar \omega] t} = \\ &= X_{1,2} e^{\frac{i}{\hbar} [(\epsilon_{n_2}(\zeta_2) + \Delta \epsilon_{n_2}(\zeta_2)) - (\epsilon_{n_1}(\zeta_1) + \Delta \epsilon_{n_1}(\zeta_1)) - \hbar \omega] t}, \end{aligned} \quad (6.4)$$

здесь $X_{1,2}$ — независимая от времени часть матричного элемента.

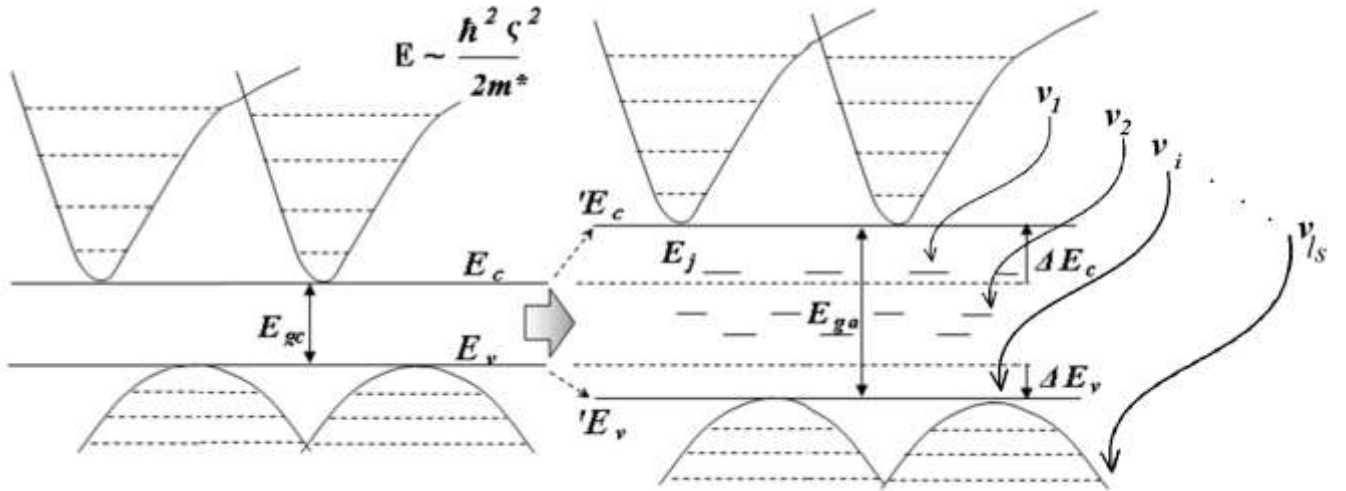


Рис. 6.1. Поглощение оптической волны на симметричной структуре и неоднородностях среды.

Выражение под интегралом будет равно:

$$[\dots] e^{i(\dots)} = [\theta_{n_2 \zeta_2}^* e^{\nabla \theta_{n_1 \zeta_1}} + i(\epsilon \zeta_1) \theta_{n_2 \zeta_2}^* \theta_{n_1 \zeta_1}] \cdot e^{i(\zeta_1 + \zeta - \zeta_2)\chi}. \quad (6.5)$$

Пусть дан радиус-вектор $\chi = \mathbf{a}_n + \chi'$, где \mathbf{a}_n - вектор узла решётки n . Так как

$\theta_{n\zeta}(\chi)$ - периодическая функция, то интеграл получит вид:

$$\sum_m e^{i(\zeta_1+\zeta-\zeta_2)} \mathbf{a}_n \int [\dots] e^{i(\zeta_1+\zeta-\zeta_2)} \chi' d^3 \chi' . \quad (6.6)$$

Выражение в квадратной скобке – это выражение в (6.5).

Интегрирование по $d^3 \chi'$ берётся по объёму элементарной ячейки Ω_0 и может быть заменено суммированием, тогда:

$$\sum_m e^{i(\zeta_1+\zeta-\zeta_2)} \mathbf{a}_n = N \delta_{0,\zeta_1+\zeta-\zeta_2} = \frac{V}{\Omega_0} \delta_{0,\zeta_1+\zeta-\zeta_2} = \frac{1}{\Omega_0} \delta_{0,\zeta_1+\zeta-\zeta_2}. \quad (6.7)$$

В приведённом выше равенстве $\delta_{0,\zeta_1+\zeta-\zeta_2}$ — символ Кронекера, N — число элементарных ячеек объёма Ω_0 в основной области кристалла $V = 1 \text{ см}^3$, а вектор обратной решётки $b_g = 0$.

Пусть гамильтониан системы имеет вид:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t), \quad (6.8)$$

где $\hat{H}'(t)$ — это малое возмущение, зависящее от времени. Временное уравнение Шредингера будет иметь вид:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \varphi(t). \quad (6.9)$$

Решение данного уравнения может быть представлено разложением по полной системе собственных функций $\varphi_n(t) = \theta_n e^{-\frac{i(\epsilon_n + \Delta\epsilon_n)t}{\hbar}}$ невозмущённого гамильтониана \hat{H}_0 [134]:

$$\varphi(t) = \sum_n a_n(t) \theta_n e^{-\frac{i(\epsilon_n + \Delta\epsilon_n)t}{\hbar}}. \quad (6.10)$$

Пусть в начальный момент времени (т. е. при $t = 0$) система находится в i -м квантовом состоянии, следовательно, $a_i^{(0)} = 1, a_n^{(0)} = 0$ ($n \neq i$). Необходимо найти амплитуду $a_f^{(1)}(t)$ конечного состояния f к моменту времени t , если возмущение $\hat{H}'(t)$ начинается в момент $t = 0$.

При этом $a_f^{(0)} = 0$ и

$$a_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^1 \Xi'_{fi}(t') e^{\frac{i}{\hbar}((\epsilon_f + \Delta\epsilon_f) - (\epsilon_i + \Delta\epsilon_i))t'} dt'. \quad (6.11)$$

Можно показать, что

$$\frac{da_k^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \Xi'_{kn} a_n^0 e^{\frac{i}{\hbar}((\epsilon_f + \Delta\epsilon_f) - (\epsilon_i + \Delta\epsilon_i))t}, \quad (6.12)$$

$$\frac{da_k^{(2)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \Xi'_{kn} a_n^2 e^{\frac{i}{\hbar}((\epsilon_f + \Delta\epsilon_f) - (\epsilon_i + \Delta\epsilon_i))t}, \quad (6.13)$$

где $\Xi'_{kn} = \int \theta_k^* \hat{H}' \theta_n d\tau$ — матричный элемент.

Если Ξ' не зависит от времени, то просуммировав предыдущие выражения, получаем:

$$a_f^{(1)}(t) = -\frac{1}{\hbar} \Xi'_{fi} \frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{\omega_{fi}}, \quad (6.14)$$

при этом $\Xi'_{fi} = \text{const}$, а $\omega_{fi} = \frac{(\epsilon_f + \Delta\epsilon_f) - (\epsilon_i + \Delta\epsilon_i)}{\hbar}$.

Квадраты модулей коэффициентов в (2.6) показывают относительные вероятности соответствующих состояний. Вероятность найти систему в состоянии f в момент времени t будет равна:

$$|a_f^{(1)}(t)|^2 = |\Xi'_{fi}|^2 \frac{4 \sin^2\left(\frac{\omega_{fi}t}{2}\right)}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} = \frac{2\pi i}{\hbar^2} |\Xi'_{fi}|^2 \left[\frac{t \sin^2\left(\frac{\omega_{fi}t}{2}\right)}{2\pi \left(\frac{\omega_{fi}t}{2}\right)^2} \right]. \quad (6.15)$$

В начальный момент времени, равный нулю, $a_i^{(0)} = 1$, а $a_f^{(1)} = 0$, то $|a_f^{(1)}(t)|^2$ можно рассматривать как вероятность перехода системы за время t из состояния i в f .

Можно показать, что функция в квадратной скобке, при больших t ($t \gg 1/\omega_{fi}$) ведёт себя как δ -функция от ω_{fi} .

Структура квадратной скобки в (6.15), которая приводится к δ -функции, показывает пропорциональность $|a_f^{(1)}(t)|^2$ времени, а ω_{if} от времени не зависит.

Если $\hat{H}'(t)$ зависит от времени гармонически, т.е.

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}^0 (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}), \quad (6.16)$$

то из (6.16):

$$\begin{aligned} a_f^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \Xi_{fi}^0 (e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'} + e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'}) dt' = \\ &= -\frac{\Xi_{fi}^0}{\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} \right), \end{aligned} \quad (6.17)$$

где $(\omega_{fi} - \omega)$ показывает поглощение кванта, а $\delta(\omega_{fi} + \omega)$ — испускание.

В случае поглощения кванта:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\Xi_{fi}^0|^2 \delta((\epsilon_f + \Delta\epsilon_f) - (\epsilon_i + \Delta\epsilon_i) - \hbar\omega), \quad (6.18)$$

где W_{if} — вероятность перехода системы из состояния с индексом i в состояние с индексом f .

Количество квантов, поглощаемых за 1 с в 1 см³ в результате переходов электронов из нижней в верхнюю зону, будет равно:

$$W_{vc} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |\Xi_{fi}^0|^2 \delta((\epsilon_f + \Delta\epsilon_f) - (\epsilon_i + \Delta\epsilon_i) - \hbar\omega). \quad (6.19)$$

Рассмотрим второе приближение теории квантовых переходов. Это необходимо, например, когда электрон переходит из нижней в верхнюю зону, при поглощении электромагнитного кванта и фонона.

Пусть возмущение:

$$\Xi'(t) = \sum_k \hat{\Xi}^k e^{i\omega_k t}, \quad (6.20)$$

состоит из суммы членов, при этом каждый из них гармонически зависит от частоты ω_k . Рассматривается случай поглощения квантов с энергией $\hbar\omega_k$. Из зависимостей (6.12) и (6.20) получим для перехода $i \rightarrow f$ через промежуточное состояние m :

$$\begin{aligned}
\frac{da_f^{(2)}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k \sum_m \Xi_{fm}^k a_m^{(1)} e^{i(\omega_{fm} - \omega_k)t} = \\
&= -\frac{1}{i\hbar^2} \sum_{k,k'} \sum_m \Xi_{fm}^k \Xi_{mi}^{k'} e^{i(\omega_{fm} - \omega_k)t} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{mi} - \omega_{k'})t} - 1}{\omega_{mi} - \omega_{k'}} \right\} = \\
&= -\frac{1}{i\hbar^2} \sum_{k,k'} \sum_m \frac{\Xi_{fm}^k \Xi_{mi}^{k'}}{\omega_{mi} - \omega_{k'}} \left\{ e^{i(\omega_{fi} - \omega_k - \omega_{k'})t} - e^{i(\omega_{fm} - \omega_k)t} \right\}. \tag{6.21}
\end{aligned}$$

Продифференцировав, получим:

$$\begin{aligned}
a_f^{(2)} &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{k,k'} \sum_m \frac{\Xi_{fm}^k \Xi_{mi}^{k'}}{\omega_{mi} - \omega_{k'}} \cdot \\
&\cdot \left\{ \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega_k - \omega_{k'})t} - 1}{\omega_{fi} - \omega_k - \omega_{k'}} - \frac{e^{i(\omega_{fm} - \omega_k)t} - 1}{\omega_{fm} - \omega_k} \right\}. \tag{6.22}
\end{aligned}$$

Лишь квадраты модулей отдельных слагаемых, которые входят в фигурную скобку вышележащего выражения, приводят к пропорциональности $|a_f^{(2)}(t)|^2$ от времени к соответствующему закону сохранения энергии [94]. Квадрат модуля первого слагаемого в скобке приводит к закону сохранения энергии $(\epsilon_f + \Delta\epsilon_f) = (\epsilon_I + \Delta\epsilon_I) + \hbar\omega_k + \hbar\omega_{k'}$. При этом можно пренебречь вторым слагаемым в фигурной скобке, которое появилось в результате нефизической ситуации – моментального включения возмущения в момент $t = 0$. Для вычисления $\omega_{fi} = |a_f^{(2)}(t)|^2 / t$ необходимо брать квадраты модулей отдельных слагаемых, которые входят в правую часть (6.22), только они обеспечивают пропорциональность $|a_f^{(2)}(t)|^2$ времени t и выполнение закона сохранения энергии между начальным

состоянием и конечным.

Поэтому для вероятности перехода $i \rightarrow f$, через промежуточное состояние m , получаем:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m \frac{|\Xi_{fm}^{\text{фон}}|^2 |\Xi_{mi}^{\text{фот}}|^2}{((\epsilon_m + \Delta\epsilon_m) - (\epsilon_i - \Delta\epsilon_i) - \hbar\omega_{k'})^2} \cdot$$

$$\cdot \delta((\epsilon_m + \Delta\epsilon_m) - ((\epsilon_i - \Delta\epsilon_i) - \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'})). \quad (6.23)$$

При межзонных непрямых переходах возможен двухступенчатый переход: валентный электрон, вблизи $k \approx 0$, сначала поглощает фотон, испытывая прямой переход, а затем электрон поглощает фонон с энергией $\hbar\omega_q$, переходя в другую точку зоны Бриллюэна. Следовательно, переход $m \rightarrow f$ связан с взаимодействием с фононом $\hbar\omega_q$, поэтому:

$$\Xi_{fm}^k = \Xi_{fm}^{\text{фон}}.$$

В результате, для этого перехода (6.23) будет иметь вид:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m \frac{|\Xi_{fm}^{\text{фон}}|^2 |\Xi_{mi}^{\text{фот}}|^2}{(\epsilon_m - \epsilon_i - \hbar\omega)^2} \cdot \delta((\epsilon_m + \Delta\epsilon_m) - ((\epsilon_i - \Delta\epsilon_i) - \hbar\omega - \hbar\omega_q)). \quad (6.24)$$

Выражение для полного числа переходов W получается из (6.24), аналогично (6.19), суммированием по начальному i и конечному f состояниям.

Из теории квантовых переходов, закон сохранения энергии должен выполняться только для начального i и конечного f состояний, а закон сохранения волнового вектора имеет место и для промежуточных переходов.

Можно с достаточным приближением описать электроны и дырки в материале в центре зоны Бриллюэна, т.е. около точки O ($\zeta = 0$), скалярными эффективными массами m_c и m_v , вблизи максимума энергии в валентной зоне для

дырок:

$$\epsilon_i = \epsilon_v(\zeta) = \epsilon_v(0) - \frac{\hbar^2 \zeta^2}{2m_v} = \epsilon_v(0) - \tilde{\epsilon}_v, \quad (6.25)$$

а вблизи минимума энергии в зоне проводимости для электронов:

$$\epsilon_m = \epsilon_c(\zeta) = \epsilon_c(0) + \frac{\hbar^2 \zeta^2}{2m_v} = \epsilon_c(0) + \tilde{\epsilon}_c^0. \quad (6.26)$$

здесь $\tilde{\epsilon}_v$ и $\tilde{\epsilon}_c^0$ – это «кинетические» энергии дырок и электронов, пропорциональные ζ^2 [94].

В данном случае рассматривается поглощение, которое связано с непрямыми разрешёнными переходами, с испусканием фононов j -й колебательной ветви. Принимая поглощение как отношение переходов к количеству носителей на нижнем уроне, можно записать:

$$k_l = \frac{W_{vc}}{N_v}. \quad (6.27)$$

В результате этого, всё выражение для коэффициента поглощения примет вид:

$$k_{l\text{раз}}^{\text{неп}} = \frac{C_j^{\text{исп}}}{\omega(\epsilon_0 - \hbar\omega)^2} \iint \sqrt{(\tilde{\epsilon}_v - \Delta\tilde{\epsilon}_v)(\tilde{\epsilon}_c + \Delta\tilde{\epsilon}_c)} \cdot \delta[(\tilde{\epsilon}_v - \Delta\tilde{\epsilon}_v) + (\tilde{\epsilon}_c + \Delta\tilde{\epsilon}_c) + (\epsilon_G + \Delta\epsilon_G) + \hbar\omega_{k_L} - \hbar\omega] d\tilde{\epsilon}_v d\tilde{\epsilon}_c + \dots, \quad (6.28)$$

где $C_j^{\text{исп}}$ – это константа, которая не зависит от частоты, но зависит от температуры, а также соответствует испусканию фонона j -й ветви колебаний. Используя для интегрирования в (6.28) по $\tilde{\epsilon}_v$ δ -функцию, получим:

$$\int_0^b \sqrt{(\tilde{\epsilon}_c + \Delta\tilde{\epsilon}_c)(b - (\tilde{\epsilon}_c + \Delta\tilde{\epsilon}_c))} d(\tilde{\epsilon}_c + \Delta\tilde{\epsilon}_c) = \frac{\pi}{8} \Phi^2, \quad (6.29)$$

где:

$$\Phi = \hbar\omega - (\epsilon_g + \Delta\epsilon_G) - \hbar\omega_{k_L}. \quad (6.30)$$

Учитывая процессы поглощения и суммируя по j , получается конечная

формула для коэффициента поглощения неидеальной плёнки:

$$k_{l_{\text{раз}}}^{\text{неп}} = \frac{C^{\text{исп}}}{\omega(\epsilon_0 - \hbar\omega)^2} (\hbar\omega - (\epsilon_g + \Delta\epsilon_G) - \hbar\omega_{k_L})^2 + \frac{C^{\text{погл}}}{\omega(\epsilon_0 - \hbar\omega)^2} (\hbar\omega - (\epsilon_g + \Delta\epsilon_G) + \hbar\omega_{k_L})^2. \quad (6.31)$$

Для спектров поглощения, в зависимости (6.31) для $k_{l_{\text{раз}}}^{\text{неп}}$, первым слагаемым можно пренебречь. Тогда коэффициент поглощения для непрямых разрешённых переходов записывается более простым выражением:

$$k_{l_{\text{раз}}}^{\text{неп}} = \frac{C^{\text{погл}}}{\omega(\epsilon_0 - \hbar\omega)^2} (\hbar\omega - (\epsilon_g + \Delta\epsilon_G) + \hbar\omega_{k_L})^2. \quad (6.32)$$

Учёт более сложных эффектов поглощения, в которых участвуют непрямые запрещённые переходы электронов с нижних энергетических уровней на верхние, также можно определить, применив приведённый выше алгоритм. При таком взаимодействии коэффициент поглощения $k_{l_{\text{зап}}}^{\text{неп}}$ будет иметь кубическую зависимость как для процессов с поглощением фононов, так и с их испусканием:

$$k_{l_{\text{зап}}}^{\text{неп}} \sim D^{\text{исп}} (\hbar\omega - (\epsilon_g + \Delta\epsilon_G) - \hbar\omega_{k_L})^3 + D^{\text{погл}} (\hbar\omega - (\epsilon_g + \Delta\epsilon_G) + \hbar\omega_{k_L})^3. \quad (6.33)$$

Принимая, что коэффициент поглощения для периодической структуры плёнок k_{l_s} в (6.1), в основном, обусловлен непрямыми переходами:

$$k_{l_s} \approx k_{l_{\text{раз}}}^{\text{неп}},$$

упрощённая зависимость $k_{l_{\text{раз}}}^{\text{неп}}$ (6.31) была сопоставлена с практическими коэффициентами плёнок кремния главы 3. При этом, хочется отметить, неоднозначность измерений и расчёта коэффициента поглощения, которая диктуется сложностью структуры непрямозонных полупроводников, глава 3.

Сравнение зависимостей коэффициента поглощения, приводимых рядом авторов, показывает девиации спектра в пределах 10% [138 - 140, 148, 142-146] для упорядоченных решёток.

Ещё больший разброс параметров наблюдается при анализе поликристаллических и аморфных структур [148, 142, 151, 145]. В отдельных случаях разброс параметров достигает 20%. Это объясняется многофакторностью процессов формирования тонкоплёночных структур и технических условий их получения, физико-химическим составом, а также степенью обработки поверхности. Для сравнения были выбраны экспериментальные образцы тонкоплёночного гидрогенизированного кремния (α -Si и α -Si:H), полученные в магнетронной установке при давлении в рабочей камере $10^{-2} - 10^{-3}$ Па, напряжении и токе мишени – 500-650 В и 1,5-2 А, соответственно [285]. В качестве базисных подложек при осаждении плёнок использовались структуры на основе ситалла и высококачественного стекла (см. главы 2 и 4).

Использование экспериментальных параметров, Рис. 6.2, и модельных значений, согласно (6.32), Рис. 6.2, даёт изменение энергии запрещённой зоны на $\Delta\varepsilon_G = 0,4$ эВ, в α -Si 1,12 эВ и 1,66 эВ в α -Si. В этом модельном представлении используются константы $7700 \text{ эВ}^{-2}\cdot\text{см}^{-1}$ для кристалла α -Si и $2 \cdot 10^5 \text{ эВ}^{-2} \text{ см}^{-1}$ для аморфного кремния, которые соответствуют количественному описанию резонансных центров. В общем случае, интересным является качественное изменение ширины запрещённой зоны. Поэтому константы C_j , не зависящие от частоты, в этом расчёте подробно не рассматривались. Они были выбраны из соображений наилучшего согласия между теоретическими и экспериментальными зависимостями.

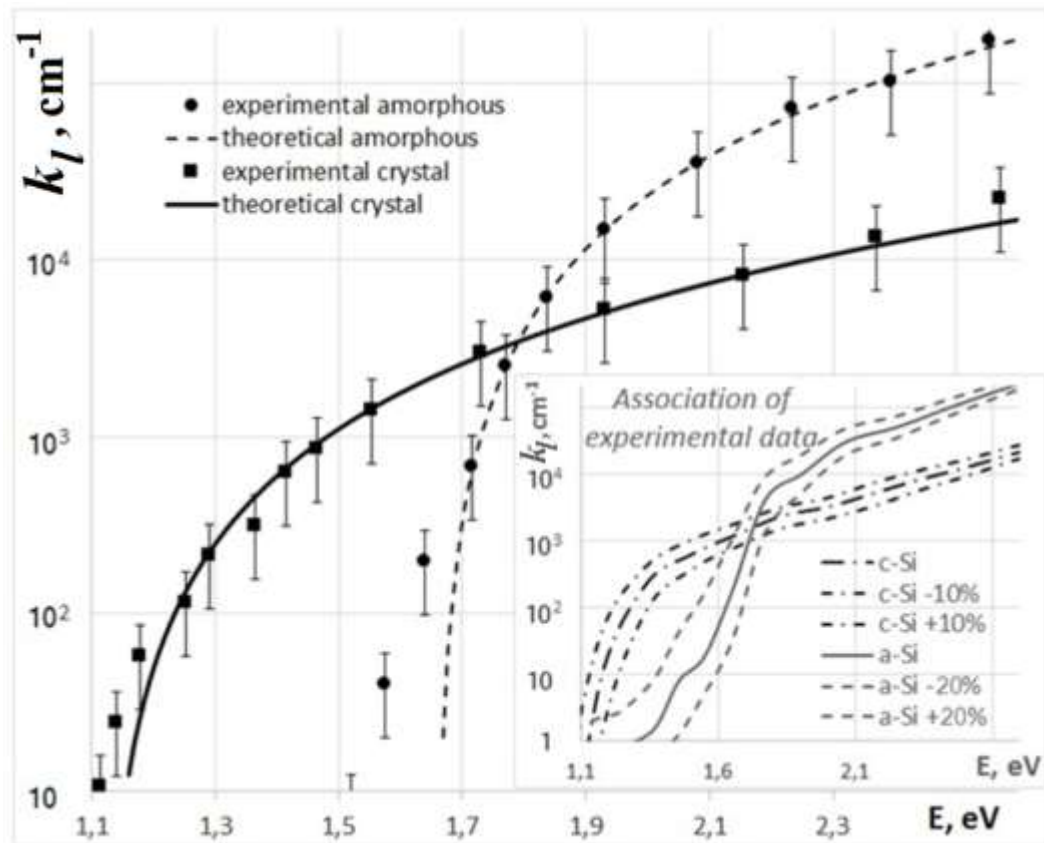


Рис. 6.2. Сравнение эксперимента и теории для коэффициента поглощения кремниевого кристалла и его аморфных плёнок.

Включение микрокристаллического материала, в общее сравнение к кристаллическому и аморфному кремнию, осуществлялось выборкой по авторам: для mc-Si Oliber (♦) и Poruba (●), для α-Si Дорофеев (■) и Green (▲), для a-Si Poruba (-) и Shah (-), [139, 140, 142, 259, 216, 151], Рис. 6.3. Как в случае сравнения монокристаллического и разупорядоченного кремния, наилучшее совпадение наблюдается для микрокристаллического материала при энергетической щели $1,155 \pm 0,005$ эВ. При этом расчётные константы $C^{\text{неп}}$, для коэффициента поглощения микрокристаллического кремния по Oliber, равнялись $4500 \text{ эВ}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$, а для Poruba – $6000 \text{ эВ}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$. При поглощении некристаллического $10^5 \text{ эВ}^{-2} \text{ см}^{-1}$, Porub, и $1,5 \cdot 10^5 \text{ эВ}^{-2} \text{ см}^{-1}$, Shah. В случае α-Si – $7700 \text{ эВ}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$, Дорофеев и Green – $4200 \text{ эВ}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$.

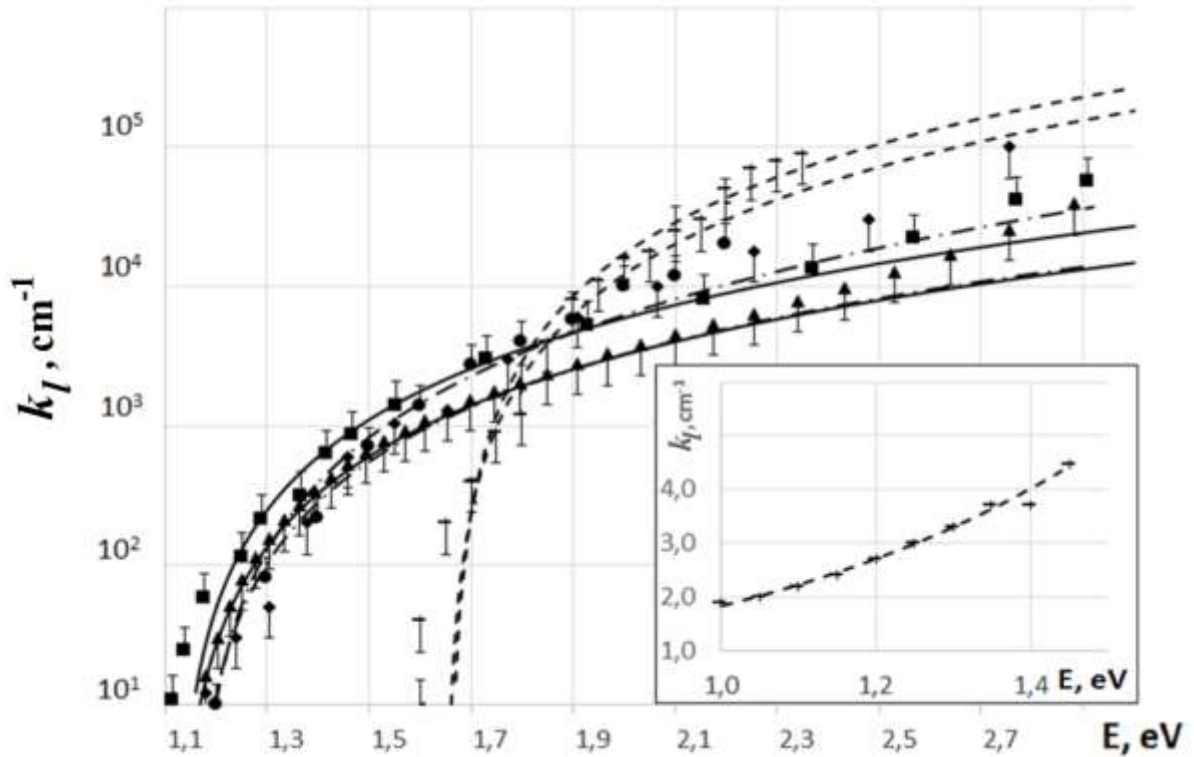


Рис. 6.3. Модельные расчёты и экспериментальные зависимости для аморфных плёнок (- и -), микрокристаллического (◆ и ●) и монокристаллического (■, ▲) кремния. Вставка – совпадения теоретических расчётов с экспериментальными коэффициентами поглощения для неоднородной полупроводниковой среды на энергиях от 1 до 1,5 эВ.

Однако, на более низких частотах, в отрезке энергии от 1 до 1,5 эВ, Рис. 6.3 правый нижний угол, лучшего совпадения модельных расчётов с экспериментальными данными удалось достичь при экспоненциальной аппроксимации зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего излучения с энергией перехода $\epsilon_{st} = 50$ мэВ:

$$k_{asi} = A_1 e^{\frac{A_2(\hbar\omega - \epsilon_{st})}{kT}}, \quad (6.34)$$

при экспоненциальных константах $A_1 = 0,28 \text{ см}^{-1}$ и $A_2 = 0,051$.

Таким образом, в результате исследований, можно сделать вывод, что сложную природу взаимодействия оптического излучения с разупорядоченной

структурой среды можно представить, как поглощение квазикристаллической и дефектной частями. При этом, увеличение ширины запрещённой зоны, для квазикристалла, относительно монокристалла, можно объяснить посредством введения энергетической добавки в решение уравнения Шредингера. Соответствующая энергетическая добавка $\Delta\epsilon_G$ обуславливается дефектностью структуры в целом, а её точное определение можно получить из максимального совпадения теории и эксперимента. А из утверждения, что верно и обратное, можно определять особенности структуры и дефектности конкретного образца, зная величину энергетической добавки $\Delta\epsilon_G$ в его спектрах.

Однако, природа взаимодействия значительно шире. Подтверждением этого является несовпадение теоретических и экспериментальных графиков для запрещённых зон: 1,12 эВ для кристалла и 1,66 эВ для аморфного материала. Скорее всего, данное несоответствие обусловлено отсутствием учёта влияния непрямых запрещённых переходов, то есть кубической зависимости (6.33). Следовательно, квадратичная зависимость разрешённых переходов (6.32) недостаточна для описания поведения взаимодействия фотонов со сложной непрямоугольной структурой кристалла и, тем более, аморфного материала. С другой стороны, неточности в области фундаментальных поглощений могут быть обусловлены неточностью модельного подбора количественных констант испускания и поглощения $S^{\text{исп}}$ и $S^{\text{погл}}$.

6.2. Поглощение на низкочастотных внутризонных переходах

Описание взаимодействия электромагнитного излучения, имеющего микронные длины волн, возможно посредством детерминирования энергетического спектра в хвостах запрещённой зоны и определения коэффициента поглощения немонокристаллической атомной структуры. Для объяснения оптических и электрофизических процессов в аморфных структурах была

предложена модель описания абсолютного коэффициента поглощения разупорядоченной атомной матрицы плёнок k_{lh} (6.1), основанная на стехиометрических и структурных параметрах [283].

Локализация отдельного дефекта, Рис. 6.4 а, в изотропном материале может быть описана макропериодичностью по всему образцу [286]. Следовательно, энергетическую картину аморфного или поликристаллического материала можно описать псевдозонами (валентной, зоной проводимости) и макроскопической периодичностью локализованных центров, Рис. 6.4 б.

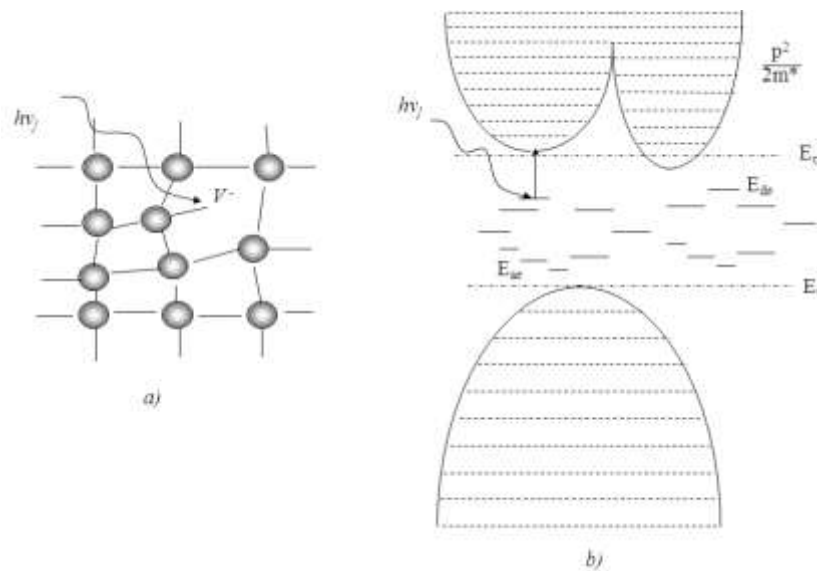


Рис. 6.4. Представление неоднородной среды: а) оборванная связь – отрицательно заряженная вакансия; б) дисперсионная диаграмма образования псевдозон и дефектной периодичности.

В структуре материала тонких плёнок, в частности, кремния, Рис. 6.5, имеются множество неоднородностей, обусловленных неидеальностью роста на начальных стадиях [74]. Такие дефекты как вакансия (V), межузельный атом (I), дивакансия (V-V) и так далее [287], образуют локализованные энергетические уровни, Рис. 6.6 а, [247, 106, 288].

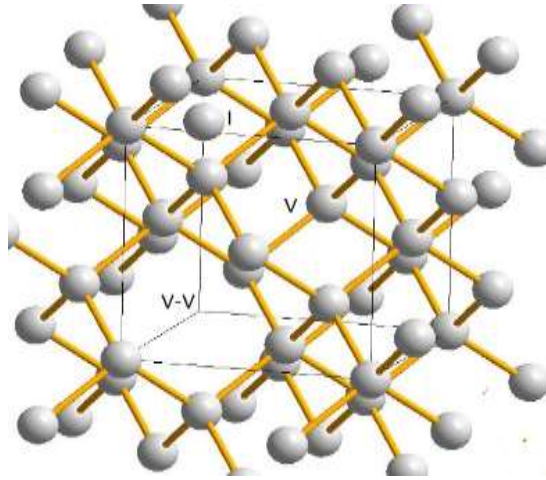


Рис. 6.5. Трёхмерное представление основных дефектов, на примере кремния, присутствующего в тонких плёнках.

Локализация каждого из подобных центров [283], Рис. 6.6 а, позволяет представить их набором эйнштейновских двухуровневых энергетических подсистем с концентрациями $M_c = M_{cq}$ и $M_j = M_p$, Рис. 6.6 б, [247, 106].

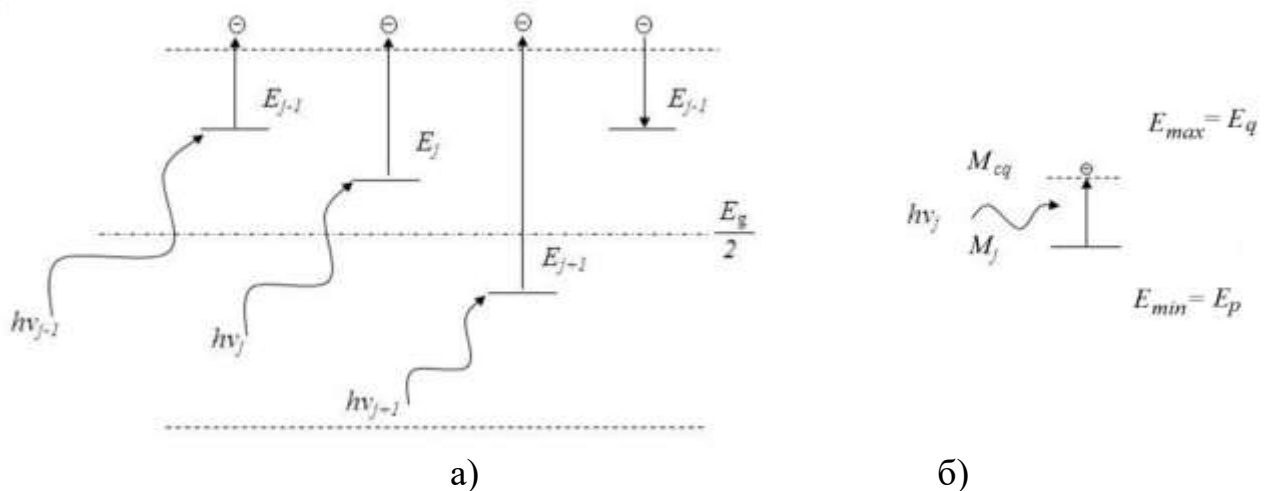


Рис. 6.6. Поглощение терагерцового излучения аморфной средой: а) поглощение дефектными центрами; б) представление отрицательной заряженной вакансии двухуровневой эйнштейновской аппроксимацией.

В случае воздействия внешних условий или целенаправленного легирования плёнки сторонними атомами, в запрещённой зоне появляются дополнительные энергетические центры, которые могут значительно повлиять на спектры

взаимодействия. Например, при гидрогенизации кремния атомами водорода, в запрещённой зоне появляются колебательные моды, образованные связями кремний-водород (Si-H). Каждая из подмодификаций связи Si-H, таких как ножницы, растяжение связи, валентные и так далее [289], вносит свою часть в распределение в хвостах запрещённой зоны, Рис. 6.7.

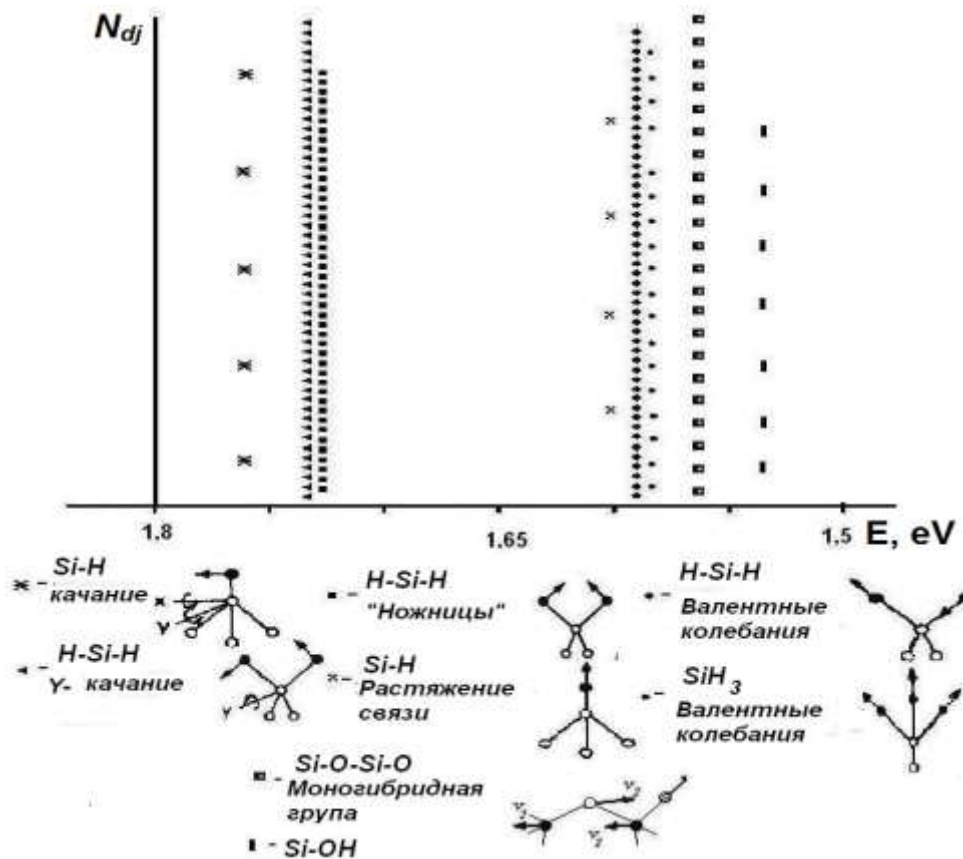


Рис. 6.7. Типы колебательных центров, образованных примесными атомами и их распределение по энергиям в хвостах разрешённой зоны.

При падении электромагнитной волны наведённое электрическое поле легко смещает электронное облако асимметричной связи, создавая при этом полярную пару: положительно заряженного иона атома и отрицательного заряда электронов. Следующая полуволна падающего излучения, меняя полярность, смещает

электроны в противоположном направлении, относительно встроенного в кристаллическую решётку иона.

В случае, когда собственная частота колебания центра $\omega_{\text{соб}}$ совпадает с частотой падающего излучения $\omega_{\text{пад}}$, будет иметь место поглощение электромагнитного кванта и тогда можно утверждать [131, 132]:

$$\omega_{\text{пад}} = \omega_{\text{соб}} = \frac{E_q - E_p}{\hbar}, \quad (6.35)$$

где E_q — энергия верхнего энергетического уровня, на который переходит электрон, E_p — нижний энергетический уровень, на котором электрон покоился, Рис. 6.6.

Таким образом, повторяя колебания электромагнитной волны, каждый из центров совершает периодические колебания, что, в свою очередь, можно описать дипольной моделью. При этом электрон с массой m_0 , под действием падающей волны с амплитудой E_0 и частотой $\omega_{\text{пад}}$, будет совершать перемещение, описываемое уравнением движения [132]:

$$m_0 \ddot{z} + m_0 \zeta^* \dot{z} + m_0 \omega_{pq}^2 z = q E_0 e^{i\omega_{\text{пад}} t}. \quad (6.36)$$

В данном уравнении, коэффициент ζ^* , характеризует затухание и определяется временем жизни возбужденного ион-электрон резонатора. Умножив обе части (6.36) на заряд электрона и разделив на его массу, можно переписать (6.36) в уравнение для дипольного момента:

$$\ddot{D}_{pq} + \zeta^* \dot{D}_{pq} + \omega_{pq}^2 D_{pq} = \frac{q^2 E_0 e^{i\omega t}}{m_0}, \quad (6.37)$$

в котором D_{pq} для каждого энергетического уровня определяется произведением его заряда q на координату z :

$$D_{pq} = qz. \quad (6.38)$$

Решение уравнения (6.37) позволяет определить взаимосвязь между напряженностью падающей электромагнитной волны и дипольным моментом для p -го уровня:

$$D_p = \frac{\frac{q^2}{m_0} E_0}{w_{pq}^2 - w^2 + iw\zeta^*} , \quad (6.39)$$

q -го уровня:

$$D_q = \frac{-\frac{q^2}{m_0} E_0}{w_{pq}^2 - w^2 + iw\zeta^*} . \quad (6.40)$$

Для количественного определения коэффициента поглощения необходимо оценить общее количество элементарных резонаторов, образованных дефектными уровнями. К представленным ранее центрам, Рис. 6.6, необходимо добавить еще переходы, образованные разностью энергий между самым нижним уровнем, связанным состоянием E_v , Рис. 6.4 б, и j -уровнем, образованным неоднородностью, Рис. 6.6 а. То есть, необходимо рассмотреть переходы $E_v \rightarrow E_j$, Рис. 6.8 а, а так же учесть переходы между внутризонными центрами $E_j \rightarrow E_{j+1}$, Рис. 6.8 б.

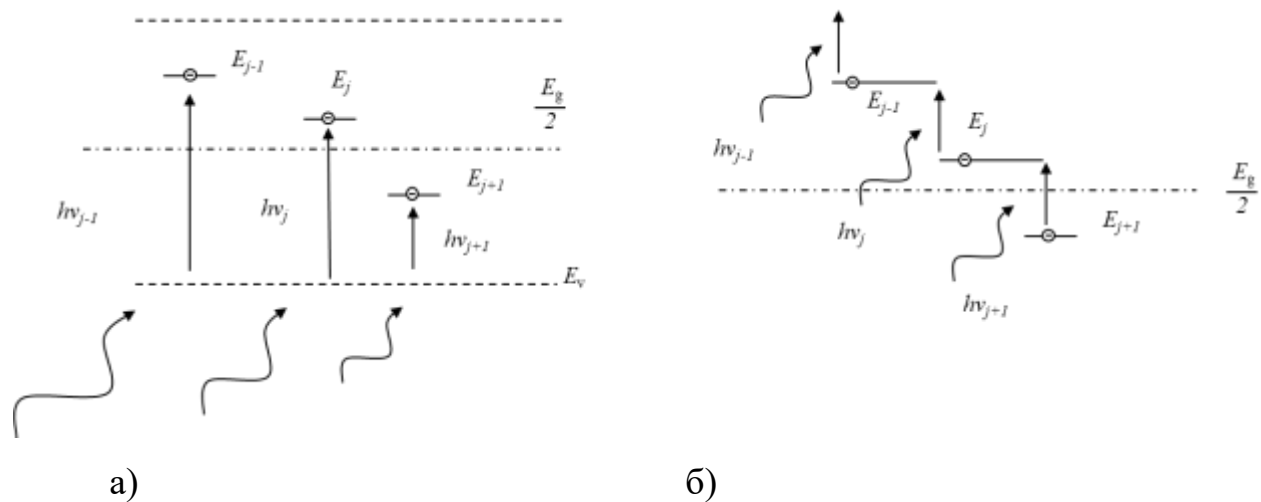


Рис. 6.8. Поглощение на переходах электронов на внутризонные состояния (а) и между дефектными уровнями (б).

Поэтому, концентрацию M_{pq} , можно оценить, используя плотность состояний в зоне проводимости и валентной зоне. Например, для кристаллического кремния их значения составляют порядка 10^{19} см⁻³. Принимая, что количество элементарных резонаторов обусловлено дефектной структурой, то j -й переход определяется p - и q -м дефектами. Для каждого дефектного центра выполняется условие:

$$M_v, M_c \gg M_p, M_q,$$

то есть количество дефектов намного меньше атомов упорядоченной матрицы. Это условие фактически ограничивает количество переходов количеством дефектных центров. И, следовательно, можно принять, что максимальное количество переходов M_{pq} будет ограничено количеством типов дефектов, а точнее, различием между ними.

Следовательно, при определении коэффициента поглощения, необходимо учесть разность концентраций на уровнях p и q , которая определяется:

$$\Delta M_{pq} = M_q - (g_q/g_p)M_p, \quad (6.41)$$

где g_p и g_q - статистические коэффициенты, определяющие соответствующие веса населенности каждого уровня.

Тогда, с учетом взаимосвязи между дипольным моментом и напряженностью электрической компоненты падающей электромагнитной волны, при переходе к частотной зависимости, поглощение резонаторами одного типа можно описать как:

$$k_a(\nu) = \frac{4\pi q^2 \Delta M_{pq}}{c m} \cdot \frac{w^2 \zeta}{(w_{pq}^2 - w^2)^2 + w^2 \zeta^2}. \quad (6.42)$$

Приняв, что количество переходов определяется разностью ΔM_{pq} , можно определить частотную зависимость коэффициента поглощения k_a :

$$k_a(\nu) = \frac{4\pi q^2 \Delta M_j}{c m} \cdot \frac{w^2 \zeta_j}{(w_j^2 - w^2)^2 + w^2 \zeta_j^2}, \quad (6.43)$$

здесь $w_j = w_{pq}$ - частота j - перехода, а также учитывается, что время затухания для каждого из типов дефектов различается, то есть $\zeta \rightarrow \zeta_j$.

Общий коэффициент поглощения дефектной составляющей k_{lh} , изначально определяемой выражением (6.1), является суммой поглощения всех типов дефектов:

$$k_{lh}(\nu) = \sum_{j=1}^K k_{aj}(\nu), \quad (6.44)$$

где K - количество видов центров поглощения в аморфной составляющей, определяемое различием природы дефектных центров.

Следовательно, с учётом (6.43), частотная зависимость дефектной составляющей $k_{lh}(\nu)$ представляется как:

$$k_{lh}(\nu) = \sum_{j=1}^K \frac{4\pi q^2 \Delta M_j}{c m} \cdot \frac{w^2 \zeta_j}{(w_j^2 - w^2)^2 + w^2 \zeta_j^2}. \quad (6.45)$$

Для перехода к фундаментальным параметрам необходимо ввести общую плотность состояний, которую, для валентной зоны и зоны проводимости, можно принять $M_c \approx M_v$. И, с учетом периодичности дефектов одного типа b_j , предложенной в предыдущей главе и работе [279], $k_{lh}(\nu)$ можно переписать как:

$$k_{lh}(\nu) = \sum_{j=1}^K \frac{4\pi q^2 M_c b_j}{c m} \cdot \frac{w^2 \zeta_j}{(w_j^2 - w^2)^2 + w^2 \zeta_j^2}. \quad (6.46)$$

А для привязки каждого типа резонаторов к середине ширины запрещённой зоны E_g , также как и в случае с коэффициентом b_j , используя модельные представления энергетических переходов между уровнями ξ_j дефектной составляющей плёнки [279], коэффициент поглощения можно представить как:

$$k_{lh}(\nu) = \sum_{j=1}^K \frac{4\pi q^2 M_c b_j w^2 \zeta_j}{c m \left[\left(\left(\frac{E_g}{2\hbar} - \frac{\xi_j}{\hbar} \right)^2 - w^2 \right)^2 + w^2 \zeta_j^2 \right]} . \quad (6.47)$$

При этом, стоит отметить, что начало отсчета берется с середины, между минимумом верхней и максимумом нижней зон.

6.2.1. Поглощение на собственных неоднородностях.

Полученная выше частотная зависимость коэффициента поглощения (6.47), обусловленная неидеальностью физической структуры плёнок, достаточно сложна. С другой стороны, и сами спектры некристаллических материалов также сложны и неоднозначны для понимания. Однако, несмотря на всю сложность соответствия, при последовательном приближении можно расшифровать спектр прохождения аморфного кремния и детерминировать дефектный спектр в хвостах зон посредством определения коэффициентов b_j и ξ_j .

Привлекательность тонких плёнок, как перспективных структур современной радиофизики, заключается в широкополосности их спектра взаимодействия, который обеспечивается не только увеличением оптической ширины запрещённой зоны, но и наличием большого количества дефектных центров, Рис. 6.4 б, дающих многочисленные квантовые переходы, Рис. 6.6 б.

Как пример реализации данного утверждения, в работе был рассмотрен ИК спектр аморфного кремния в длинноволновой части диапазона, Рис. 6.9.

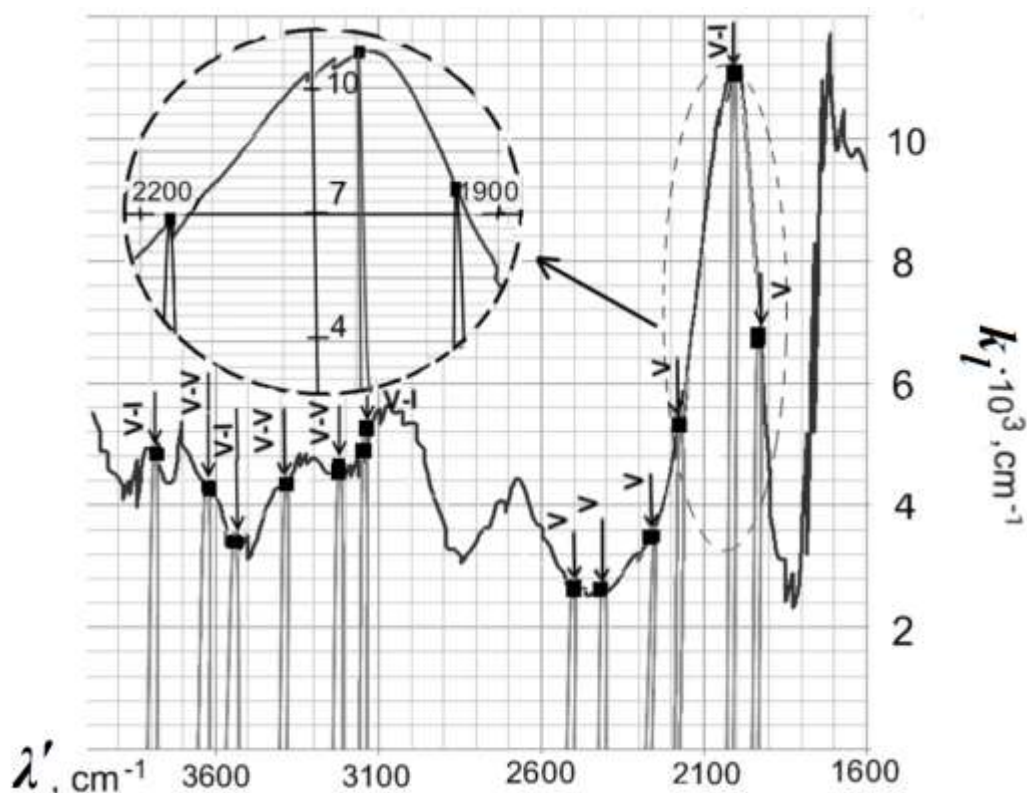


Рис. 6.9. ИК поглощения плёнок аморфного кремния в диапазоне волновых чисел 1600-3900 см^{-1} . На вставке – детальное рассмотрение пика в диапазоне 1900-2200 см^{-1} .

Экспериментальные спектры получены для образцов гидрогенизированного кремния (a-Si и a-Si:H), нанесенных магнетронным методом, глава 2, при давлении в рабочей камере $10^{-2} - 10^{-3}$ Па. Напряжение и ток мишени – 500-650 В и 1,5-2 А, соответственно, обеспечивали скорость роста плёнок 0,1-0,4 мкм/мин [285, 247, 106].

Сама кремниевая плёнка, в силу своей тетраэдральной симметрии, может иметь множество неоднородностей, базовыми из которых принято считать вакансии, находящиеся в узлах (V) и междоузельные атомы (I), Рис. 6.5, а также заряженные и нейтральные дивакансии ($V-V^-$, $V-V^+$, $V-V^0$), и их комплекс с донорными и акцепторными примесями [162, 163].

Полученные зависимости поглощения представляют собой сложную кривую, имеющую неоднозначную «шумовую картину», Рис. 6.9. Для понимания физики

взаимодействия, были проанализированы всевозможные дефектные составляющие, которые образуются при росте тонких плёнок кремния на неидеальных подложках.

Согласно (6.47), выбранный непрерывный спектр был рассмотрен суммой коэффициентов поглощения при фиксированных волновых числах λ' на соответствующих длинах волн (указаны ниже в скобках в микрометрах):

$$k_{lh}(v) = \sum_{j=1}^K k_{lhj}(v) = k_{lh_1}(2,64) + k_{lh_2}(2,76) + k_{lh_3}(2,82) + k_{lh_4}(2,95) + \\ + k_{lh_5}(3,10) + k_{lh_6}(3,18) + k_{lh_7}(4,0) + k_{lh_8}(4,13) + k_{lh_9}(4,43) + k_{lh_{10}}(4,59) + \\ + k_{lh_{11}}(4,96) + k_{lh_{12}}(5,17). \quad (6.48)$$

Для определения природы каждого слагаемого $k_{l_{\text{деф}j}}$, пики сопоставлялись с энергиями дефектов в запрещённой зоне, Рис. 6.10. Так, $k_{lh}(2,64)$ принадлежит собственному межузельному атому, с энергией, расположенной близко к середине запрещённой зоны $E = (E_c - 0,47) \text{ эВ} \pm 0,04 \text{ эВ}$.

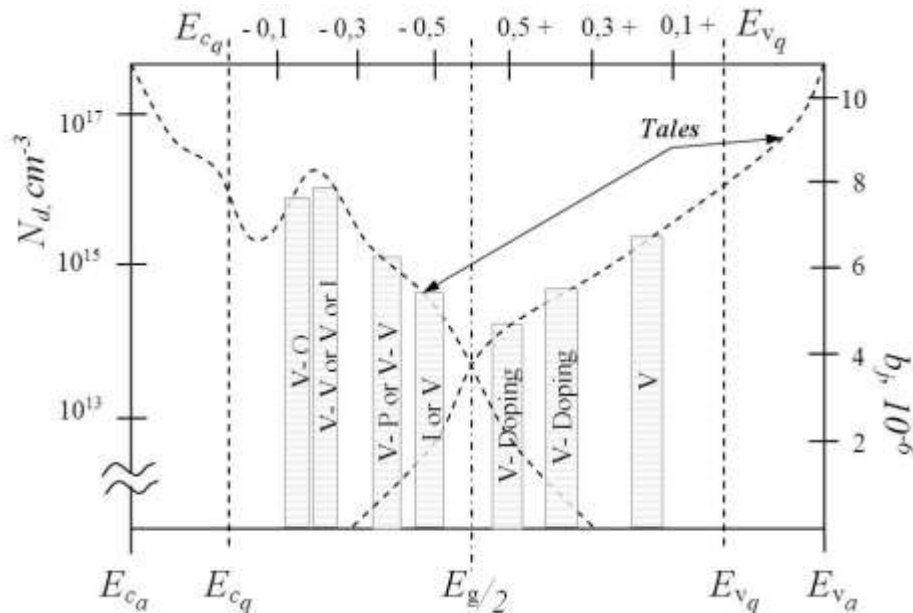


Рис. 6.10. Вклад базовых дефектных уровней в диапазоне волновых чисел $1600\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$ на спектр поглощения аморфного кремния.

Коэффициент поглощения на 2,95 мкм обусловлен взаимодействием вакансии с примесным атомом фосфора. Являясь акцепторным уровнем, он образует энергетический центр на $E = (E_c - 0,44)$ эВ $\pm 0,04$ эВ. Более сложным является энергетический центр на уровне 0,4 эВ. Физика его образования весьма неоднозначна, и, в зависимости от природы формирования полупроводниковой структуры, может быть различна. С одной стороны, она может быть представлена собственным межузельным атомом, находящимся в расщепленном «гантелеобразном» состоянии электрона, которое может трактоваться как двойное междоузлие. С другой стороны, этот же энергетический уровень занимает комплекс вакансии с атомом водорода, имеющий акцепторные свойства. Либо вакансия, объединяясь с себе подобной, образует дивакансию. Практически сливаясь с данным энергетическим центром на уровне 0,39 эВ, вакансия, объединяясь с межузельным центром на 3145 см^{-1} , образует следующий пик поглощения.

Три последующих пика можно отнести к энергетическим состояниям со значениями 0,31, 0,30 и 0,28 эВ. Такие уровни энергий имеют модифицированные уровни вакансий.

Отдельно можно выделить группу колебательных мод, лежащих в области от 1900 до 2200 см^{-1} . Вакансия в этой области спектра образует энергетический центр $E = (E_c - 0,27)$ эВ $\pm 0,03$ эВ, тогда как межузельный дефектный атом кремния располагается на 0,25 эВ ниже зоны проводимости. Резонансный центр поглощения на длине волны 5,17 мкм принадлежит либо вакансии, либо дивакансии.

Связь центров с микроскопическими параметрами плёночной среды, согласно формуле (6.47), осуществляется подбором коэффициентов b_j и ξ_j , характеризующих разупорядоченность материалов. Описание всего спектра требует длительного расчёта и является предметом отдельных спектроскопических работ по физике конкретного материала. В качестве работоспособности представленного подхода ниже представлена интерпретация максимума на отрезке

от 1900 до 2200 см^{-1} . На округленной вставке, в центре Рис. 6.9, он показан в увеличенном масштабе. Данный монопик поглощения, с точки зрения модельного представления, образуется тремя дефектными уровнями. Таблица 6.1 объединяет численные значения для каждого из этих центров, образующих данный пик поглощения, которые описываются коэффициентами b_j и ξ_j . Подбирая для каждого из таких пиков соответствующие коэффициенты (b_j , ξ_j), можно детализировать дисперсионную картину, Рис. 6.7, распределения дефектов в хвостах запрещённой зоны, Рис. 6.10.

Таблица 6.1. Численные значения параметров неоднородностей b_j и ξ_j .

| <i>Вид дефекта</i> <i>Параметр</i> | <i>Межузельный</i> <i>атом</i> | <i>Вакансия</i> | <i>Двойная</i> <i>дивакансия</i> |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------------|
| <i>Обозначение</i> | I | V | V-V |
| $k, \text{см}^{-1}$ | 2177 | 2016 | 1936 |
| $\xi_j, \text{эВ}$ | 0.63 | 0.65 | 0.66 |
| $b_j \cdot 10^6$ | 3.8 | 7.7 | 1.5 |

6.2.2. Поглощение на неоднородностях, образованных внешними атомами.

В случае образования резонансных центров при взаимодействии собственных атомов плёнок с атомами других веществ, в частотной зависимости коэффициента поглощения (6.47), коэффициенты b_j и ξ_j также могут характеризовать степень легирования или пассивирования плёнок. Так, на примере гидrogenизированных плёнок кремния с центрами колебательных мод Si-H, Рис. 6.7, можно описать пики поглощения в интервале энергий от 0,07 эВ до 0,3 эВ.

Непосредственно сама кремний-водородная связь представляется двумя модами: валентные колебания, характеризующиеся значениями $\xi_1 = 0,652$ эВ и $b_1 = 5,110^{-4}$ см, и качания – $\xi_2 = 0,821$ эВ и $b_2 = 5,110^{-4}$ см. Комплекс с двумя водородами H-Si-H описывался коэффициентами ξ и b : валентные колебания – $\xi_3 = 0,640$ эВ и

$b_3 = 5,210^{-3}$ см, «ножницы», т.е. осевые колебания – $\xi_4 = 0,791$ эВ и $b_4 = 5,210^{-3}$ см, и Y- качания – $\xi_5 = 0,795$ эВ и $b_5 = 5,210^{-3}$ см. Энергетическую и количественную составляющую валентной SiH₃ моды возможно представить с $\xi_6 = 0,637$ эВ и $b_6 = 2,110^{-3}$ см.

Участие кислорода в образовании новых колебательных мод рассмотрено посредством поглощений группой Si–НО, с коэффициентами $\xi_7 = 0,572$ эВ и $b_7 = 2,210^{-4}$ см⁻¹, и 4-х атомной связью Si–O–Si–H с $\xi_8 = 0,608$ эВ и $b_8 = 2,310^{-3}$ см⁻¹. Хотя и стоит оговориться, что многоатомные колебательные моды достаточно сложны и неоднозначны при интерпретации спектров.

Используя выбранные параметры, возможна интерпретация изменения спектров в зависимости от концентрации водорода в плёнках кремния [272]. Так, на примере Рис. 6.11, показано изменение спектра поглощения плёнок, полученных методом магнетронного распыления α -Si мишени в аргоновой плазме с изменением парциального давления водорода до 40% [222]. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения в длинноволновом ИК пересчитаны в коэффициент поглощения. Теоретическое описание максимумов поглощения в частотном диапазоне от 1700 до 2600 см⁻¹ сопоставлено с экспериментальными пиками, Рис. 6.11. Квадратами обозначены модельные максимумы поглощения для каждой из выбранных мод. Экспериментальная кривая представлена сплошной кривой.

Наглядная динамика ξ_j и b_j при изменении условий осаждения показывает значительную модификацию моногибридной группы Si–O–Si–H с $\xi_8 = 0,608$ эВ и валентных Si–H и SiH₃ с $\xi_1 = 0,652$ эВ и $\xi_6 = 0,637$ эВ. Отсюда следует вывод, что изменение гаммы неоднородностей гидрированного кремния обусловлено возрастанием валентных энергетических центров. Количественные значения, для каждого из серии образцов, подтверждают это утверждение, Таблица 6.2.

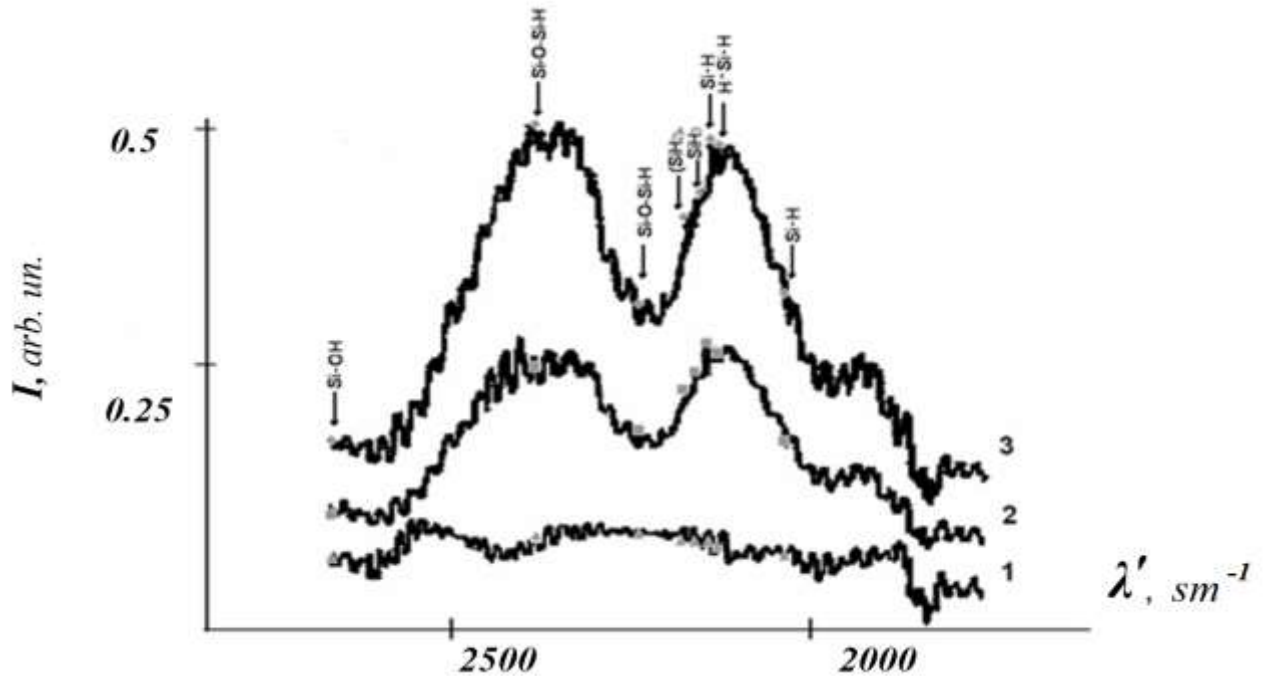


Рис. 6.11. Теоретическая интерпретация колебательных мод неоднородной полупроводниковой среды и экспериментальные зависимости спектров поглощения кремния в зависимости от парциального давления водорода (1–0%; 2–30%; 3–40%).

Таблица 6.2. Колебательные моды гидрированных плёнок кремния.

| Моды | ξ_j , eV | $b_j \cdot 10^4$ | | |
|----------------------------------|-----------------|------------------|------|------|
| | | 0 % | 30 % | 40 % |
| Si-OH | 0,572 | 0,7 | 1,1 | 1,8 |
| Si-O-Si-H | 0,608 | 1,0 | 2,5 | 4,8 |
| Si-O-Si-H | 0,627 | 0,9 | 1,9 | 3,1 |
| (SiH ₂) _n | 0,634 | 0,9 | 2,4 | 4,0 |
| SiH ₃ | 0,638 | 0,8 | 2,5 | 4,3 |
| Si-H | 0,639 | 0,8 | 2,8 | 4,7 |
| H-Si-H | 0,641 | 0,8 | 2,6 | 4,7 |
| Si-H | 0,653 | 0,7 | 1,8 | 3,2 |

Увеличение гидрированности нанометровых плёнок кремния показано возрастанием значений параметра b_j для фиксированных энергий (ξ_j). А с возрастанием парциального давления водорода с 30% до 40% растут все кремний-водородные моды. Это связано с увеличением вероятности взаимодействия атомов Si с газообразным H_2 , что, в результате, дает уменьшение оборванных Si- связей и оптической ширины запрещённой зоны (см. предыдущий раздел).

Анализ составляющих b_8 для ξ_8 и наличие b_7 при ξ_7 дает основание говорить об условиях промышленного вакуума (см. главу 1), в котором были получены наноразмерные плёнки гидрогенизированного кремния [290, 222] с водородной пассивацией образцов и с остаточной концентрацией кислорода в рабочем объёме. Подтверждением этого могут служить температурные зависимости проводимости и малые энергии активации рассматриваемых образцов.

6.3. Построение потенциальных барьеров, преобразующих ЭМ волну

Одним из наиболее эффективных преобразований энергии электромагнитного излучения в полезный сигнал является взаимодействие падающего излучения с многослойными структурами, которые обладают потенциальным барьером и разделяют генерируемые носители заряда.

В этом случае, важным вопросом является построение такого энергетического барьера, который бы разделял электрон-дырочную пару с наименьшими потерями. К сожалению, расчёт подобных барьеров на основе плёнок сложен, в силу выше описанных неидеальностей их атомных решёток. Конструирование же преобразующих структур на основе монокристаллических материалов хорошо изучено и в настоящий момент поставлено на поток. При этом базовой технологией построения барьера остается диффузионный метод. Основным критерием при этом является глубина залегания встроенного заряда,

определяемая длиной волны падающего излучения. Однако, из-за высокой стоимости таких структур и ограниченности их спектральных характеристик требуется поиск новых технологий. В нашем случае плёночная технология позволяет расширить спектральные возможности преобразователей электромагнитного излучения.

Накоплен большой опыт построения барьеров взаимодействия в оптическом диапазоне, в котором структуры позволяют не только преобразовать падающие электромагнитные излучения в полезный сигнал, но также могут и служить источниками тока. При этом, в силу того, что длина волны падающего излучения в данном диапазоне лежит от нескольких сотен нанометров до микрометров, и особенность построения подобных барьеров требует выстраивания заряда на глубине 300 – 500 нанометров. Построение подобных приповерхностных барьеров требует четкого понимания процессов диффузии атомов примеси. Естественным образом, построение такого профиля требует нанометровой точности. Основным параметром, в этом случае, являются диффузионные константы, которые также зависят от точности построения атомной цепочки базового материала [291].

В общем, учесть все нюансы выстраивания разделяющего барьера диффузионным методом практически невозможно в силу того, что при этом задействовано множество элементарных процессов. Из большого ряда материалов, используемых в современной радиоэлектронике, был выбран кремний. Это обусловлено, в первую очередь, его широкой распространённостью и наличием большого экспериментального и теоретического опыта, накопленного множеством научно-исследовательских групп.

Традиционные процессы диффузии для подобных структур задействуют рабочие температуры выше 900 °С. Уменьшение технологических затрат требуют снижения уменьшения этого параметра до 700 °С, хотя при этом значительно

возрастает общее время формирования барьера [214]. Анализ серийно выпускаемых фотоэлектрических преобразователей показал, что при среднем коэффициенте полезного действия, порядка 16 %, отклонение может достигать $\pm 2\%$. Столь ощутимый разброс в 4 % обусловлен неидеальностью каждой конструктивной составляющей преобразователя, Рис. 6.12, который, чисто условно, можно разбить на две части.

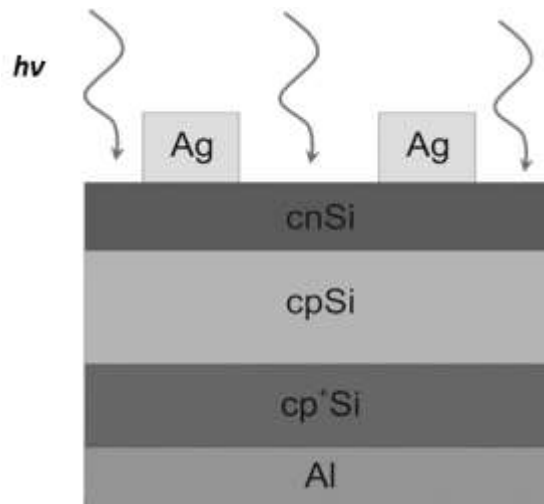


Рис. 6.12. Общая структура преобразователя электромагнитной волны оптического диапазона.

Первая – фронтальная часть прибора, состоящая из серебряной залуженной сетки, нанесенной на текстурированный кремний, перелегированный фосфором, на глубину 300 – 4000 нм. Вторая – тыльная контактная область, так называемая «back contact spase», перелегированная p_{-} p_{++} - часть подложки глубиной от трёх до шести микрометров. База рассматриваемой структуры определялась псевдоквадратом со сторонами 125 мм на 125 мм при толщине 195 - 200 мкм. Полученная из кремния (КДБ – 1, (100)), диаметром 165 мм, исходная пластина имела разброс по удельному сопротивлению от одного до трех ом на сантиметр.

Распределение энергетических зон описанной выше структуры представлено посредством возрастающего потенциала, Рис. 6.13. В силу того, что тыльная контактная область перелегирована алюминием, кремний практически теряет свою

кристалличность и может быть представлен поликристаллической фазой кремния β -Si<B, Al>.

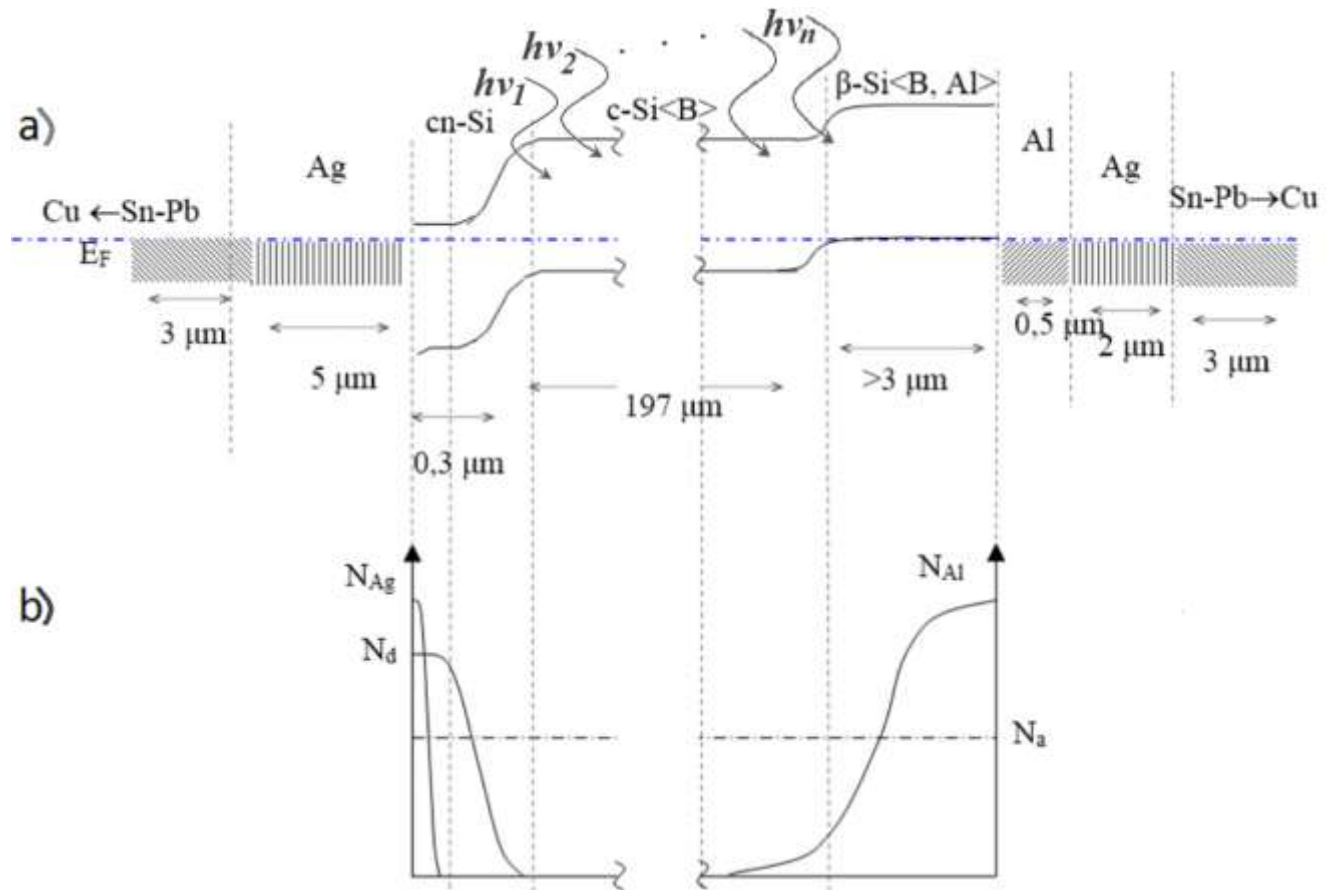


Рис. 6.13. Зонная диаграмма преобразователя оптического электромагнитного излучения (а) и профили концентрации лигандов (б), создающих потенциальный барьер и тыльный токособирающий контакт.

Исходная технология построения преобразователя основывалась на проведении последовательной диффузии. Для создания фронтального барьера фосфоросиликатное стекло получалось насыщением исходного c -Si в потоке фосфина в течение получаса. После проведения процесса источник диффузии стравливался, а пластины промывались. Дополнительное плазменное травление по периметру пластины гарантировало отсутствие закорачивания через торцы.

Серебряный токосъёмный контакт, высотой 5 мкм, наносился трафаретной печатью с дальнейшим вжиганием при температуре 500 °С. При этом создавался

резкий профиль серебра в кремнии, обеспечивающий малые обратные токи, а также гарантирующий отсутствие пробоя потенциального барьера. Токособирающий контакт на обратной стороне преобразователя создавался глубокой диффузией алюминия, до 5 микрон, в исходный p^+ - кремний из толстой алюминиевой плёнки, нанесенной методом магнетронного распыления. Уменьшение отражающих свойства структуры обеспечивалось нанесением плёнки нитрида кремния методом плазмохимии.

6.3.1. Влияние неидеальности среды на профиль распределения заряда барьерных преобразователей электромагнитного излучения.

Для понимания природы формирования потенциального барьера преобразующей структуры и влияния дефектности элементов, была рассмотрена численно-аналитическая модель, базирующаяся на расчёте профиля лигандов с коэффициентом диффузии k_d :

$$k_d(M) = - \frac{\int_{M_0}^{M_m} \chi dM}{2 \cdot \frac{dM}{d\chi}}, \quad (6.49)$$

зависящего от концентрации M и коэффициента χ :

$$\chi = \frac{r}{\sqrt{t}}, \quad (6.50)$$

определяемый отношением координаты r к корню квадратному от времени t .

Из предположения, что распределённые примесные атомы образуют встроенный потенциал в области пространственного заряда, анализировалась точность профиля легирования фосфора в исходном p^+ - кремнии с начальной концентрацией бора $5,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} (\pm 0,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3})$. Отклонение, от средней траектории, рассматривалось допустимыми отклонениями диффузионных констант для расчёта загонки примеси из бесконечного источника в полубесконечный кристалл.

Начальной константой, входящей в расчёт, являлся коэффициент диффузии при $T \rightarrow \infty$, k_d^∞ [292], который также определяется нулевой энергией активации E_a . Предельные случаи $T = \infty$ и $E_a = 0$ экспериментально не достижимы, и поэтому была задействована зависимость Аррениуса. Коэффициент k_d^∞ определялся графической зависимостью $k_d = f(1/T)$ и сравнивался с табличными данными для монокристаллического кремния.

Особое влияние на точность распределения оказывала энергия активации, являющаяся экспоненциальным параметром в расчётной зависимости профиля. Именно энергия перехода примесного атома напрямую зависит от нарушений периодичности в исходной цепочке атомов, а также наличия посторонних атомов и присутствия различных видов дефектов.

Даже в самом общем случае, определив базовые типы дефектов в количестве N , их необходимо разделить на нейтральные, с коэффициентом k_d^0 , отрицательно заряженные, с k_d^{-q} , и положительные, с k_d^{+q} . Общий коэффициент диффузии будет суммой:

$$k_d = k_d^0 + \sum_{q=1}^N (k_d^{-q}) \left(\frac{m}{m_j}\right)^q + \sum_{q=1}^N (k_d^{+q}) \left(\frac{m_i}{m}\right)^q. \quad (6.51)$$

При этом степень ионизации определяется числом q , а собственная концентрация m_i .

В случае, когда концентрация примесных атомов была порядка собственных, использовались коэффициенты $k_{d_0}^\infty = 3,85 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ и $E_a = 3,66$ эВ, которые характеризовали коэффициенты диффузии для трех зарядовых состояний, $\lambda = 0, -, +$, как:

$$k_{d_0}^\lambda = 3,85 \cdot e^{-3,66/kT}. \quad (6.52)$$

Когда же количество легирующего вещества было сопоставимо с исходным, соответствующие константы определялись как $k_{d_+}^\infty = 4,44 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ и $E_a = 4,0$ эВ. Тогда коэффициент диффузии определялся:

$$k_{d_+}^\lambda = 4,44 \cdot e^{-4,0/kT}. \quad (6.53)$$

Для случая перелегирования, т.е. при ощутимом количестве первичных примесных атомов, константы были увеличены, а k_d определялся выражением:

$$k_{d_{++}}^{ad} = 44,2 \cdot e^{-4,37/kT}. \quad (6.54)$$

Девияция предельного коэффициента диффузии k_d^∞ в пределах двух порядков, от 10^{-5} до 10^{-3} м²/с, показала его слабое влияние на изменение профиля, Рис. 6.14, [293].

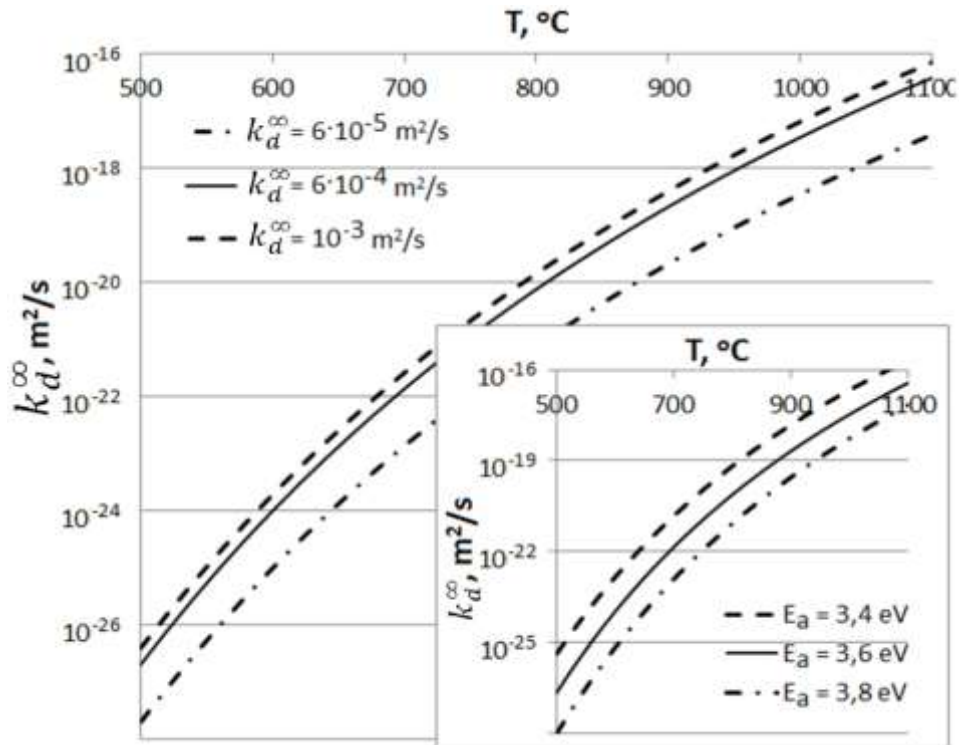


Рис. 6.14. Температурная зависимость коэффициента диффузии фосфора для различных значений предельного коэффициента диффузии, основной рисунок, и для различных энергий активации, вставка.

Максимальная концентрация фосфора, в приповерхностной области, определялась предельной растворимостью в материале подложки. Для низкотемпературной диффузии, при температурах от 750 до 900 °С, в кремнии эта величина определялась значением $M_{II} = 4 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{см}^3}$.

Исходя из рассмотрения в предыдущих главах реальных плёночных структур и учета их неидеальной кристаллической решётки, в данной модельной

аппроксимации нарушение атомной периодичности задавалось вариациями диффузионных констант. Так, изменение предельного коэффициента диффузии, приведенного на Рис. 6.14, показало его незначительное влияние на профиль распределения примеси при различных временах загонки. К примеру, Рис. 6.15, пятидесяти процентное изменение $k_d^\infty = 6 \pm 3 \text{ см}^2/\text{с}$, при энергии активации 3,66 эВ, приводит к смещению барьера на $\pm 20 \text{ нм}$. К тому же, увеличение времени загонки с 54 минут до одного часа приводит к увеличению глубины залегания перехода 75-85 нм.

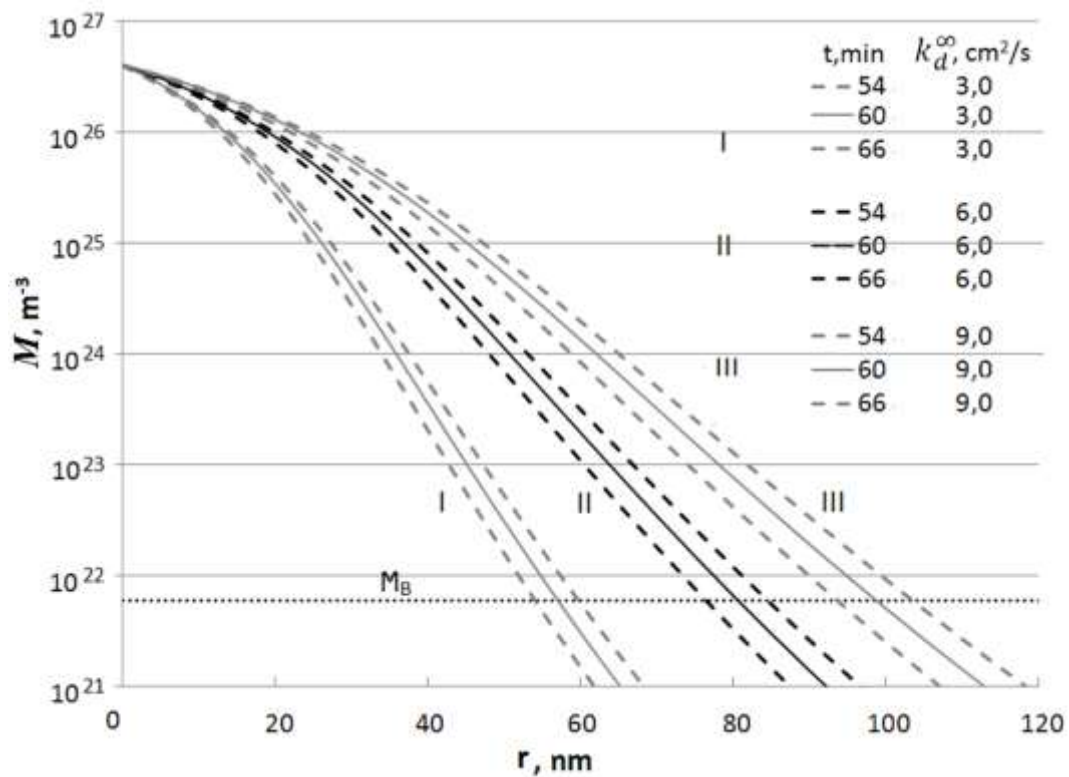


Рис. 6.15. Изменения профиля легирующей примеси при различных значениях предельного коэффициента диффузии.

В случае, если неоднородности влияют на энергию активации в пятипроцентном пределе, то изменение времени загонки на 10 % приведет к смещению перехода в промежутке 40 – 210 нм. Процесс формирования профиля $M(r)$ определялся средним временем, один час, при температуре 865 °С.

Подобно влиянию от изменения энергии активации, процесс диффузии также чувствителен к неточности задания температуры. Одним из множества примеров варьирования параметров ниже приводится пятипроцентное изменение температуры, дающее изменение глубины залегания барьера на 40 – 160 нанометров. Температура и среднее время загонки совпадает с предыдущими расчётами, представленными выше.

Смещение залегания потенциального барьера преобразующего ЭМ волну, в случае влияния дефектности решётки на энергию активации, нелинейно. Так, снижение E_a на 0,2 эВ, относительно 3,6 эВ, приводит к увеличению глубины перехода l_{junc} свыше 250 нанометров, а при увеличении на 0,2 эВ, она снижается только до 50 нм, Рис. 6.16, пунктир. В случае неточного определения температурного режима, в пределах ± 50 °С, ошибка задания l_{junc} может быть увеличена на 50 – 100 нм [294].

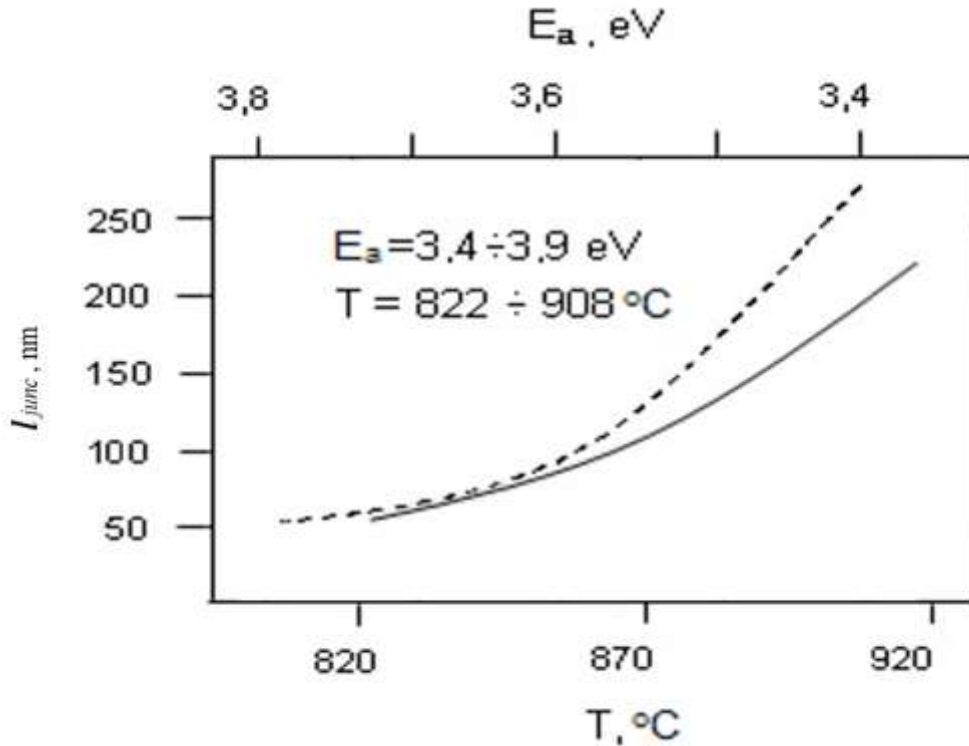


Рис. 6.16. Зависимость глубины, образующего барьера, от девиации энергии активации (пунктир) и изменения температуры (сплошная кривая).

Традиционно процессы диффузии в кремнии проводятся при температурах свыше тысячи градусов, так как количество вакансионных мест для перехода атома легирующего вещества может возрасти на семь – восемь порядков, с $10^7 \frac{1}{\text{см}^3}$ до $10^{16} \frac{1}{\text{см}^3}$, [214, 295]. Это, в свою очередь, дает значительное увеличение скорости проведения технологических циклов. Для наноразмерных плёночных структур используются температуры ниже $900 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Этим отличием можно объяснить различие полученных значений коэффициентов диффузии, представленных в расчётах выше.

Также причиной неточности определения профиля распределения может служить возникновение дополнительных электрических сил. При температурах в несколько сот градусов в полупроводниках существенно возрастает тепловая генерация электронов. Такая поляризация атомной структуры материала, в отдельных случаях, может удвоить диффузионные коэффициенты.

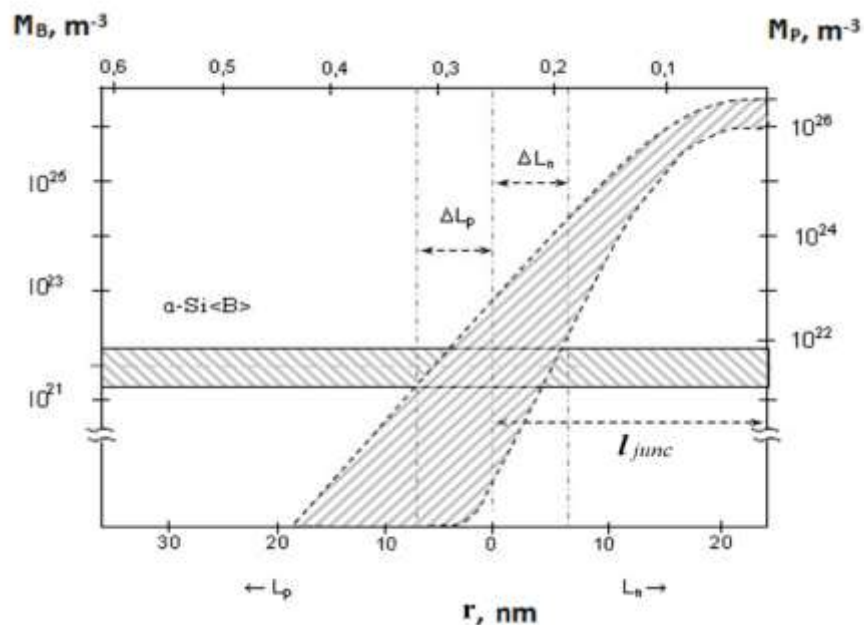


Рис. 6.17. Размытие профиля легирования при неточном задании исходной концентрации легирующих атомов.

Дефектность и состояние поверхности легируемого материала также влияют на точность расчёта залегания разделяющего барьера. В первую очередь, это

обусловлено способностью атомов примеси эффективно взаимодействовать с приповерхностными атомами, и, замещая их, создавать начальную концентрацию M_{II} . Таким образом, неидеальность состояния поверхности можно задавать косвенным параметром M_{II} в расчёте профиля легирования, Рис. 6.17, [294]. Как пример, в приведенном выше анализе рассматривался случай предельной растворимости фосфора в кремнии в 90 %. Неточность задания исходного количества атомов приводит к смещению на 15 нм, Рис. 6.18.

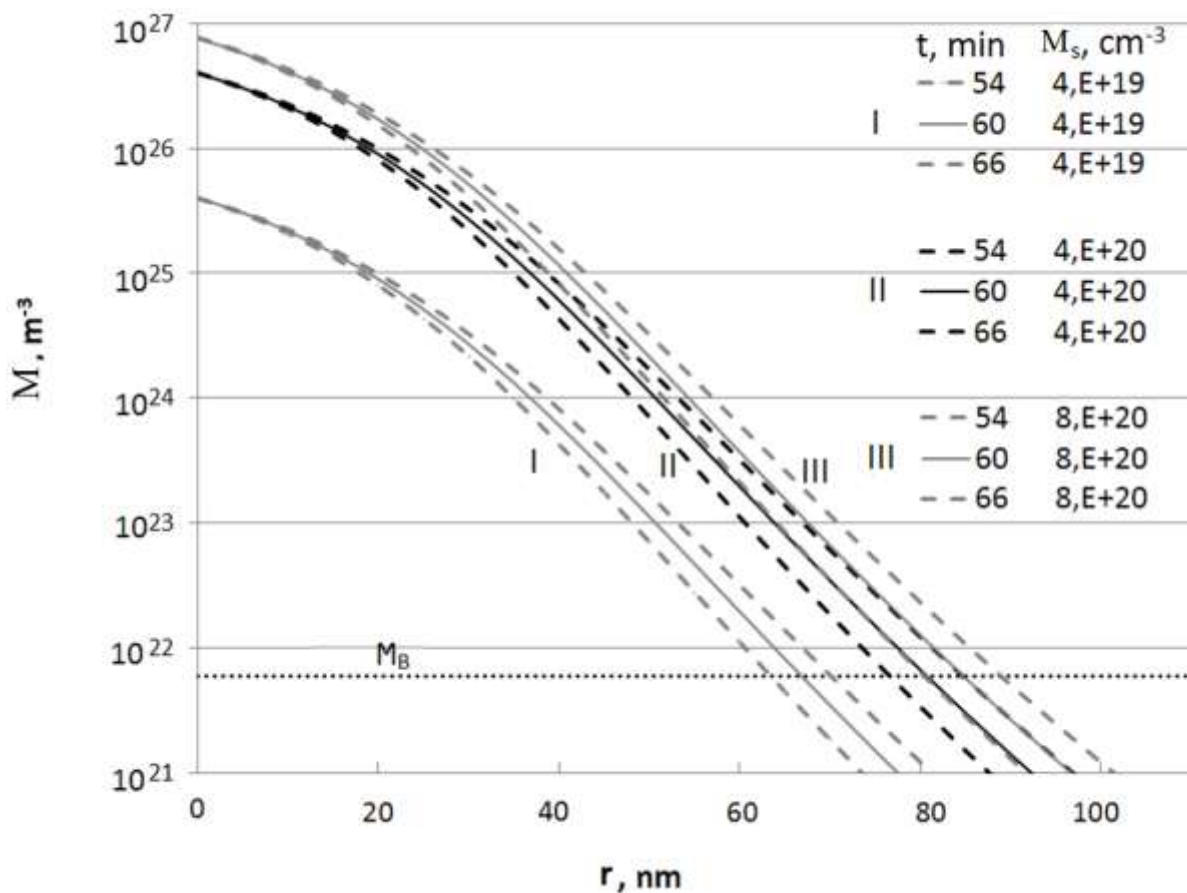


Рис. 6.18. Смещение расположения примеси тянущего барьера при различных начальных концентрациях легирующей примеси.

Более общая зависимость изменения профиля легирования для различных предельных поверхностных концентрациях, в случае низкотемпературной

диффузии при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и энергии активации $3,6\text{ эВ}$, наглядно показывает увеличение глубины залегания барьера при возрастании M_{II} , Рис. 6.19.

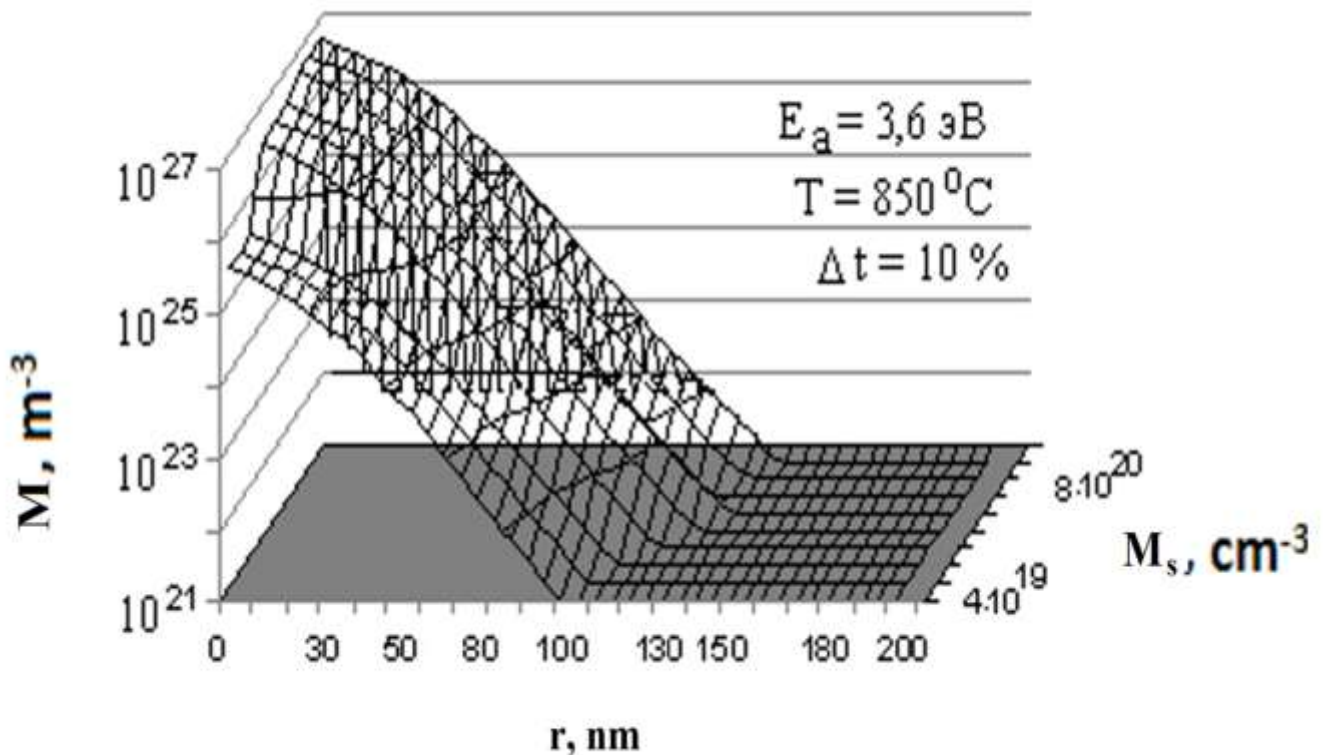


Рис. 6.19. Изменения профиля фосфора в кремнии при низкотемпературной диффузии с энергией активацией в $3,6\text{ эВ}$ при различных начальных концентрациях.

Если же сравнивать влияние поверхностной концентрации с влиянием других параметров, то оно не столь значительно, [293]. Увеличение её значения более чем на порядок приводит к смещению барьера на 20% , что составляет $\sim 10\text{ нм}$, Рис. 6.20 сплошная прямая, [294]. В сравнение, при той же энергии активации, $E_a = 3,6\text{ эВ}$, изменения, вносимые неточностями в определение предельного коэффициента диффузии, в отрезке значений от 1 до $20\text{ см}^2/\text{с}$, Рис. 6.20 пунктирная прямая,

приводят к смещению барьера на порядок. То есть, от 40 нм при $k_d^\infty = 1 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ до 200 нм при $k_d^\infty = 20 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$.

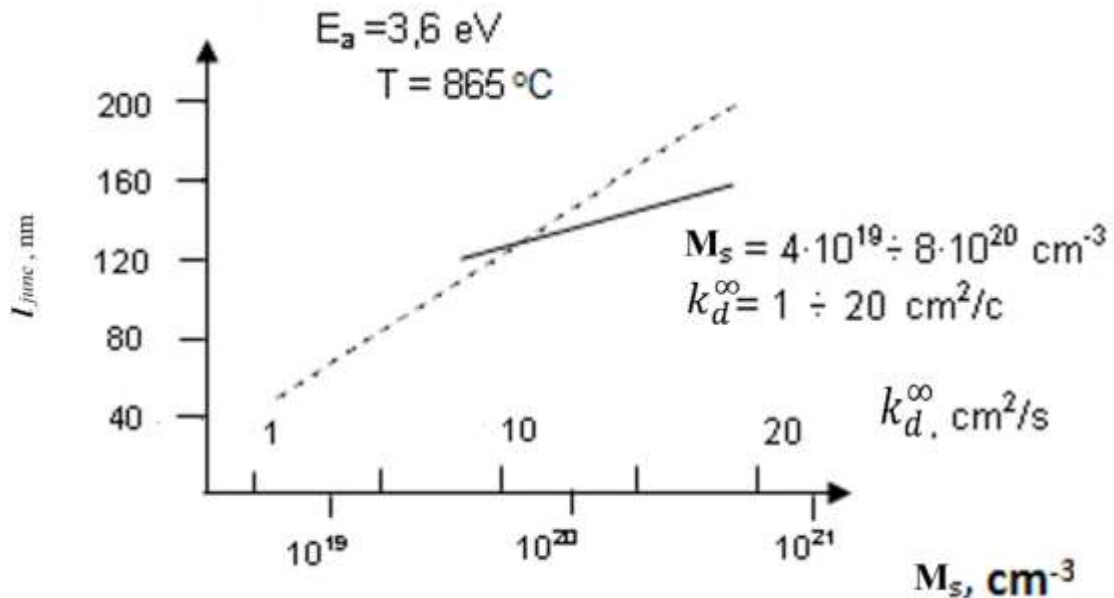


Рис. 6.20. Расположение барьера в зависимости от предельного коэффициента диффузии (пунктирная прямая) и от изменения предельной концентрации лиганда в приповерхностной области (сплошная прямая).

6.3.2. Построение потенциального преобразовывающего барьера

Основной целью анализа точного построения профиля распределения легирующей примеси было понимание возможности построения потенциального барьера многослойной структуры, эффективно преобразующей электромагнитное излучение в полезный сигнал. Как правило, расчёты геометрии области пространственного заряда и соответствующего ему распределения потенциала, строятся на моделях, в основе которых в том или ином виде лежит решение уравнения Пуассона.

Базируясь на полученных профилях, в работе рассматривалось распределение мобильных и стационарных зарядов [294]:

$$\varphi_{об}(r) = \varphi_{ст}^+(r) + \varphi_{ст}^-(r) + \varphi_{мб}^+(r) + \varphi_{мб}^-(r). \quad (6.55)$$

В силу того, что потенциальный барьер строился посредством перекомпенсации основной примеси, было необходимо учитывать как положительные $\varphi_{ст}^+(r)$ и отрицательные $\varphi_{ст}^-(r)$ стационарные заряды, так и их мобильные противоположности, $\varphi_{мб}^+(r)$ и $\varphi_{мб}^-(r)$, соответственно. Плотности неподвижных зарядов, $\varphi_{ст}^+(r)$ и $\varphi_{ст}^-(r)$, определялись, исходя из полной ионизации соответствующих концентраций лигандов M_p и M_b . Предположение полной перекомпенсации дает возможность записать в каждой из областей суммарный заряд структуры, Рис. 6.21:

$$\varphi_n(r) = \varphi_{ст}^+(r) + \varphi_{мб}^-(r) = \varphi_p^+(r) + \varphi_n^-(r), 0 < r < L_n, \quad (6.56)$$

и

$$\varphi_p(r) = \varphi_{ст}^-(r) + \varphi_{мб}^+(r) = \varphi_B^-(r) + \varphi_p^+(r), 0 < r < L_p. \quad (6.57)$$

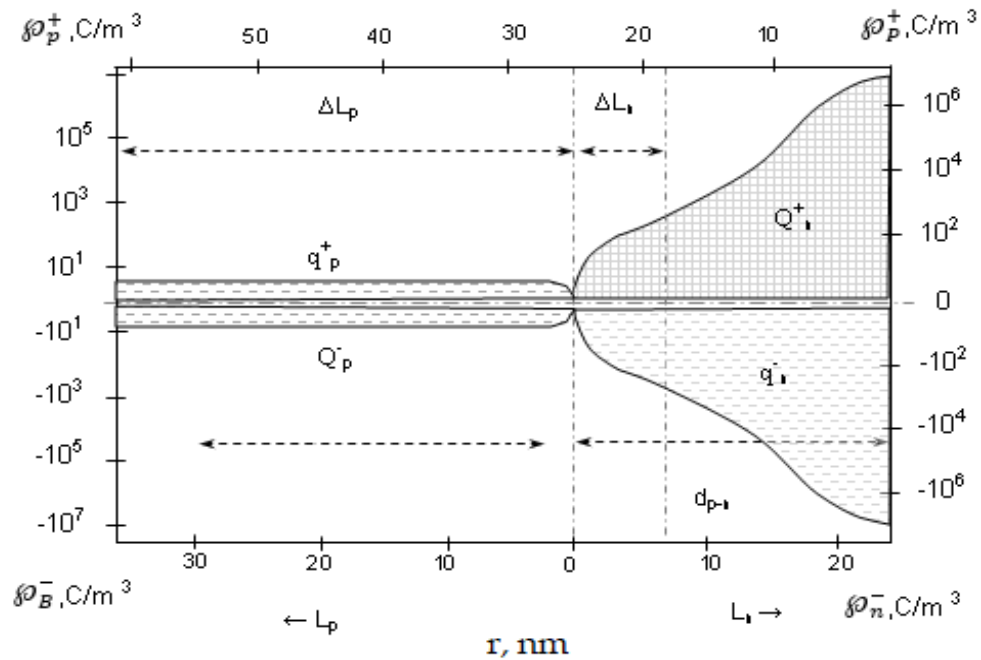


Рис. 6.21. Распределение стационарных и подвижных зарядов во фронтальной и тыльной областях преобразующей структуры.

Основной тянущий потенциал, определяемый разностью донорной и акцептной примесей:

$$\varphi_{ст}^+(r) = e \cdot (N_P(r) - N_B(r)), \quad (6.58)$$

а в случае постоянной примеси бора распределение плотности заряда во фронтальной области можно записать как:

$$\varphi_{ст}^+(r) = e \cdot \left(M_{\Pi} \operatorname{erf} \frac{r}{2\sqrt{k_{dt}}} - N_B \right). \quad (6.59)$$

При переходе через нулевой потенциал, для $r > l_{junc}$, отрицательный стационарный заряд может быть представлен:

$$\varphi_{ст}^-(r) = e \cdot \left(N_B - M_{\Pi} \operatorname{erf} \frac{r}{2\sqrt{k_{dt}}} \right). \quad (6.60)$$

Как результат, общий uncompensated заряд образует область пространственного заряда, Рис. 6.22.

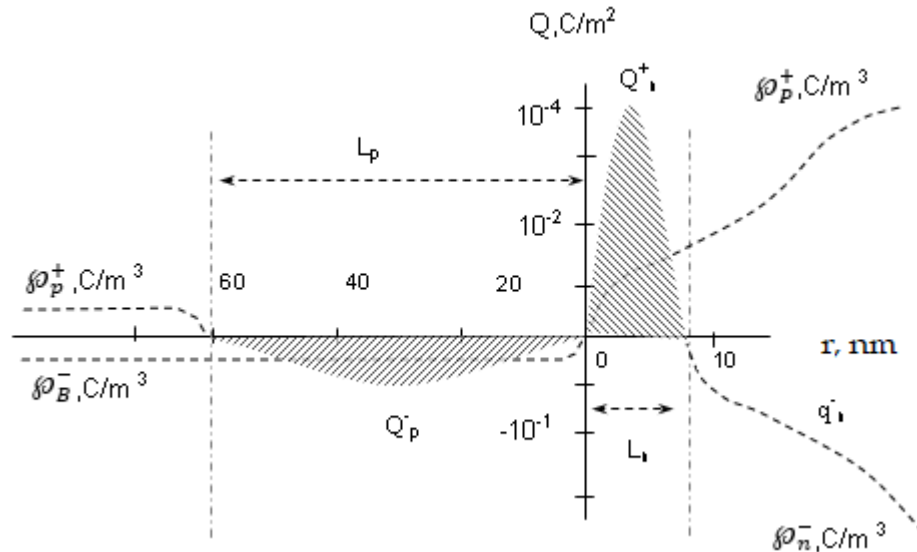


Рис. 6.22. Образование области пространственного заряда, [294].

Расчёт напряженности поля для кремния с диэлектрической проницаемостью ϵ_{Si} по всей глубине легирования донором l_d был разбит на две области l_{dn} и l_{dp} :

$$\mathcal{E} = \int \frac{1}{\varepsilon_{Si} \cdot \varepsilon_0} \rho dr = \int_{-l_n}^0 \frac{1}{\varepsilon_{Si} \cdot \varepsilon_0} \rho_n dr + \int_0^{l_p} \frac{1}{\varepsilon_{Si} \cdot \varepsilon_0} \rho_p dr, \quad (6.61)$$

где ε_0 – электрическая постоянная.

Соответствующий потенциал:

$$\varphi = - \int \mathcal{E} dr = - \int_{-l_n}^0 \mathcal{E}_n dr - \int_0^{l_p} \mathcal{E}_p dr, \quad (6.62)$$

позволил построить зонную диаграмму, Рис. 6.23, структуры с постоянной шириной запрещённой зоны $E_g = 1,11$ эВ на отрезке от 170 нм до 550 нм [296, 297].

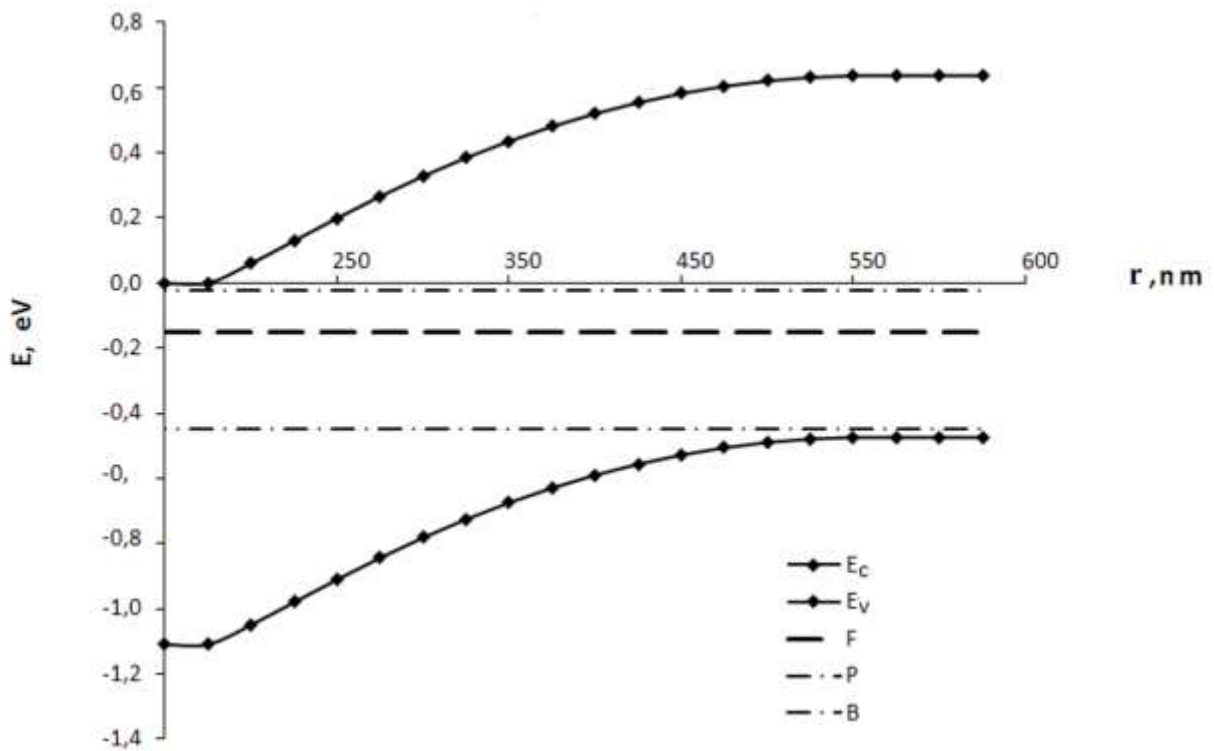


Рис. 6.23. Построение энергетической диаграммы в области объёмного заряда.

Учет ионизации донорной M_d и акцепторной M_a примесей возможен при расчёте уровня Ферми F :

$$F = E_C + \frac{\zeta M_P + \xi M_B}{M_C}, \quad (6.63)$$

посредством введения соответствующих поправочных коэффициентов ζ и ξ , которые изменялись в пределах 0,5 – 1. Плотность состояний M_c , порядка $2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ [297], определялась:

$$M_c = 2 \left(\frac{2 \pi m_n k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (6.64)$$

и позволяла исследовать изменение зонных диаграмм от температуры T и массы носителей заряда m_n .

В случае, если в алгоритм ввести зависимость ширины запрещённой зоны E_g от координаты r , то подобный подход также позволяет рассмотреть и широкополосные преобразователи электромагнитного излучения с переменной шириной запрещённой зоны [298]. Однако, столь подробное рассмотрение физики построения потенциального барьера громоздко для описания интегральных характеристик уже готовых преобразователей. В этом случае, влияние неидеальностей структуры на составляющие всей системы, целесообразно рассматривать, опираясь на экспоненциальную зависимость тока от напряжения.

Для анализа влияния неоднородностей рассматривались экспериментальные зависимости вольт-амперной характеристики, при малых и больших токах, [299], тогда как теоретические характеристики основывались на экспоненциальных зависимостях [134, 210]. Логарифмируя экспериментальные зависимости преобразователей и сравнивая их с соответствующими теоретическим кривыми, можно косвенно проследить природу неидеальности рабочих слоев преобразователей [293].

6.4. Выводы шестой главы

Таким образом, в результате исследований, можно сделать вывод о том, что сложную природу взаимодействия оптического излучения с некристаллическими полупроводниковыми средами можно представить, как поглощение

квазикристаллической и дефектной частями. При этом, смещение края поглощения и увеличение ширины запрещённой зоны, для квазикристалла, относительно монокристалла, можно описать посредством введения энергетической добавки в решение уравнения Шредингера. Соответствующая энергетическая добавка $\Delta\epsilon_G$ обуславливается дефектностью структуры в целом, а её точное определение можно получить из максимального совпадения теории и эксперимента. Из утверждения о том, что верно и обратное, можно определять особенности структуры и дефектности конкретного образца, зная величину энергетической добавки $\Delta\epsilon_G$ в его спектрах.

Описание взаимодействия электромагнитного излучения, имеющего микронные длины волн, задействует детализацию электронного спектра в хвостах запрещенной зоны, в которой локализация отдельного дефекта определяется его псевдопериодичностью. Каждый тип неоднородности создает двухуровневую резонансную подсистему, имеющую собственную колебательную частоту, на которой поглощается соответствующая мода падающего излучения. Общий спектр поглощения, в инфракрасной области, описывается набором подобных резонаторных центров, которые характеризуются двумя параметрами - ζ_j и b_j .

Максимальная эффективность преобразования ЭМ волн в полезный сигнал возможна на приповерхностных потенциальных барьерах, разделяющих сгенерированные электронно-дырочные пары. При построении подобных переходов необходимо учитывать неидеальность атомной структуры некристаллических полупроводников. Нарушение периодичности решётки и наличие дефектов влияют на распределение лиганда в матрице основного материала, который определяет профиль встроенного заряда. Предлагаемая численно-аналитическая модель расчёта встроенного потенциала наглядно демонстрирует зонную диаграмму и дает возможность прогнозировать построение тянущего барьера с переменной шириной запрещённой зоны для создания широкополосных преобразователей излучения.

Заключение и базовые выводы

Таким образом, на основе анализа экспериментальных данных большого объема автором установлены основные закономерности взаимодействия электромагнитного излучения сверхвысокочастотного, инфракрасного и видимого диапазонов с наноструктурированными искусственными средами, сформированными на основе металлизированных, кремниевых, углеродных и органических материалов, и выявлены физические механизмы преобразования волновой энергии в неоднородных и нелинейных, проводящих и полупроводниковых структурах.

Представленная в диссертационной работе совокупность экспериментальных и теоретических исследований проблем взаимодействия электромагнитных волн СВЧ и оптического диапазонов с наноразмерными и наноструктурированными проводящими и полупроводниковыми средами, позволяет сформулировать общие выводы:

1. Спектры взаимодействия электромагнитного гигагерцового излучения с тонкими металлическими пленками практически не зависят от частоты падающего излучения. Частотные зависимости оптических коэффициентов обусловлены особенностями атомного строения наноразмерных проводящих структур, морфологией поверхности и структурой подложки.

2. Максимум поглощения электромагнитных волн СВЧ диапазона сверхтонкими пленками достигает 50% от падающей мощности на толщинах 5 – 7 нм, в зависимости от типа проводящего материала, структуры и геометрии поверхности подложки. Полученные спектральные зависимости тонких и сверхтонких пленок, в совокупности с их размещением в волноводных трактах, можно использовать для создания согласованных нагрузок, аттенюаторов и фильтров в СВЧ схемотехнике.

3. Установлены два механизма влияния на предельные режимы эксплуатации радиоэлектронного оборудования при взаимодействии с СВЧ излучением: антенный механизм, при котором наводится разрушающий потенциал,

создаваемый падающей электромагнитной волной и зависящий от степени поляризации излучения, и тепловой пробой в проводящих пленках, перпендикулярный электрической компоненте воздействующего поля, обусловленный высокочастотной природой излучения.

4. Край фундаментального поглощения наноразмерных пленок кремния изменяется от 0,6 до 1 мкм в зависимости от степени пассивации дефектов разупорядоченной кристаллической решетки.

5. Управление смещением края полосы поглощения пленок фуллеренов возможно посредством задействования различных типов растворителей, которые изменяя молекулярную стехиометрию нанометрической среды обеспечивают различные механизмы её самоорганизации.

6. Пики излучения в области 450 - 600 нм органических пленок на основе гидразона возможно получить путем модификации исходных 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-она и 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина, не обладающих люминесцентными свойствами. При этом общая тенденция спектров прохождения через органические пленки, при усложнении молекулярной единицы, характеризуется увеличением интенсивности пиков поглощения.

7. Усиление оптоэлектронных свойств, до 30 раз, углеродных гетероструктур удалось достичь на основе барьеров фуллеренов с гидразонами. Получены максимальные значения световых ВАХ при взаимодействии широкополосного электромагнитного излучения видимого диапазона с гетероструктурами Al-C₆₀-IPRH-ITO, при котором прямые токи возрастали на три порядка в сравнение с темновыми.

8. Развита модельные расчеты, описывающие взаимодействие СВЧ излучения с пленками, имеющими неидеальную атомную структуру. Сопоставление напряженности полей и коэффициента поглощения с физическими параметрами пленок позволило определить значения удельной проводимости и толщины, при которых значение напряженности поля в них не превышает 50%.

9. На основе квантово-механического анализа взаимодействия электромагнитного излучения частотного диапазона 1-200 ГГц со сверхтонкими металлизированными средами показано, что при толщинах менее 10 нм нарушение симметрии кристаллической решетки проводника может привести к расщеплению электронного спектра и возникновению запрещенной зоны, влияющей на проводимость тонкой металлической плёнки и её электродинамические характеристики.

10. Предлагаемая численно-аналитическая модель расчета встроенного потенциала демонстрирует зонную диаграмму и дает возможность прогнозировать построение тянущего барьера с переменной шириной запрещенной зоны для создания широкополосных преобразователей излучения.

Список основных сокращений и условных обозначений

ε_0 – универсальная электрическая постоянная;

ε_l – амплитуда напряжённости электрического поля волны;

ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

λ – длина волны;

λ' – обратная длина волны (пространственная частота);

μ – подвижность;

ν – частота;

ρ – объёмная плотность заряда;

σ – удельная проводимость;

φ – потенциал электрического поля;

ω – циклическая частота;

D_l – дипольный момент единицы объёма вещества;

ECRCVD – electron cyclotron resonance chemical vapor deposition;

E_0 – расстояние между зоной проводимости и валентной зоной при $k = 0$ нм;

E_a – энергия активации;

E_c – нижний край зоны проводимости;

E_g – ширина запрещённой зоны;
 E_V – верхний край валентной зоны;
 F – уровень Ферми;
 FCM – фуллеренсодержащий материал;
 FDCM – плёнки C_{60} , из суспензий из дихлорметана;
 FDTD – метод конечных разностей;
 FFWS – плёнки C_{60} , осаждённые из водных растворов;
 FWS – Fullerene water system;
 Hydrazone – 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-он;
 HWCVD – hot-wire chemical vapor deposition;
 I – сила тока;
 I – межузельный атом;
 ИβА – Изатин-β-анил $C_{14}H_{10}N_2O$;
 ИМРН 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина;
 k_a – коэффициент ослабления;
 k_L – коэффициент поглощения;
 k_R – коэффициент отражения;
 k_T – коэффициент прохождения;
 k_l – абсолютный коэффициент поглощения;
 k_w , КСВ – коэффициент стоячей волны;
 LTPECVD – low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition;
 MDECRCVD – matrix distributed electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition;
 PECVD – plasma-enhanced chemical vapor deposition;
 PHI – $C_{14}H_{11}N_3O$;
 RF PECVD – radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition;
 RMS – reactive magnetron sputtering;
 RCWA – Rigorous Coupled-Wave Analysis;
 R_z – шероховатость поверхности;
 TRL – Thru, Reflect, Line;
 V – вакансия в узле атомной решётки;
 VHFCVD – very high frequency chemical vapor deposition;

a-Si – аморфный кремний;
pwSi – порошок нанокристаллический кремний;
pwSi+FCM – смесь нанокристаллического кремния и фуллеренсодержащего вещества;
АСМ – атомно-силовой микроскоп;
БУ – блоком управления;
ВАХ – вольтамперная характеристика;
ВМ – ваттметр;
ГКЧ – генератор качающейся частоты;
ГУ – граничные условия;
ИК – инфракрасный;
МГ – магнетронные генераторы;
МДС – металл-диэлектрическая структура;
ОПЗ – область пространственного заряда;
ПК – пористый кремний;
ПХО – плазмохимическое осаждение;
Рис. – рисунок;
РЭМ – растровый электронный микроскоп;
СВЧ – сверхвысокая частота;
ФСМ – фуллеренсодержащий материал;
ШИМ – широтно-импульсная модуляция;
ЭМ – электромагнитная;
ЭМВ – электромагнитные волны;
ЭМП – электромагнитное поле.

Список основной используемой литературы

1. Kemp S., Global digital statshot. / Kemp, S. // Режим доступа: <https://wearesocial.com/global-digital-report-2019> (дата обращения: 10.09.2020).
2. Rout S. 5th Generation Mobile Technology - A New Milestone to Future Wireless Communication Networks. / Rout, S.P. // International Journal of Science and Research, 5 (5) (2016) 529–534.
3. Kumar A. A review on activities of fifth generation mobile communication system. / Kumar, A. Gupta M. // Alexandria Engineering Journal, 57 (2) (2018) 1125-1135.
4. Imec and Cadence Tape Out Industry's First 3nm Test Chip/ LEUVEN. Belgium and SAN JOSE. Calif. 28 Feb 2018. URL:https://www.cadence.com/content/cadence-ww/global/en_US/home/company/newsroom/press-releases/pr/2018/imec-and-cadence-tape-out-industry-s-fi.
5. Konstantinou D. 5G RAN architecture based on analog radio-over-fiber fronthaul over UDWDM-PON and phased array fed reflector antennas/ Konstantinou D, Bressner TAH, Rommel S, et al.//Optics Communications, 2020, 45454: 124464.
6. Hills G. Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors./ Hills G, Lau C, Wright A.// Nature, 2019, 572: 595–602. doi.org/10.1038/s41586-019-1493-8.
7. Khan H. Science and research policy at the end of Moore's law /Khan HN, Hounshell DA, Fuchs ERH./Nature Electronics, 2018, 1(2): 146–146. doi.org/10.1038/s41928-017-0005-9.
8. Peauger F. 12 GHZ RV Power source for the CLIC study. / Peauger, F. Hamdi, and etc. // 1rst International Particle Accelerator Conference (IPAC 2010) May 23-28, 2010. - Kyoto, Japan. IPAC, 2010.
9. Antinone J. Electrical Overstress Protection for Electronic Devices / J. Antinone // New York,1986. – 387 p.
10. Старостенко В. Влияние поляризации электромагнитной волны на соотношение между волнами при воздействии на интегральные микросхемы./ Старостенко В.В, Григорьев Е.В., Малишевский С.В., Таран Е.П. // Радиоэлектроника и информатика. – 2002. - Вып. 129.- С.107 – 110., 2002.
11. Антипин В. Влияние мощных импульсных микроволновых помех на полупроводниковые приборы и микросхемы / В. В. Антипин и др. // Зарубежная радиоэлектроника. – 1995. – Вып.1. – С. 37–53., 1995.
12. Магда И. Исследование физических механизмов деградации изделий электронной техники в мощных электромагнитных полях. / Магда И. И., Блудов С. Б. // Материалы 3-й Крымской конференции СВЧ-техника и

- спутниковый прием, г. Севастополь, 1993, т. 5, с. 523-526.
13. Zuev S. Microwave Range Diffraction Properties of Structures with Nanometer Conductive Films on Amorphous Dielectric Substrates./ Zuev SA, et al.// 26th Telecommunications Forum (TELFOR), 2018, 1-4. doi.org/10.1109/TELFOR.2018.8611867, 2018.
 14. Старостенко В. Исследование стойкости интегральных микросхем при воздействии электромагнитных полей/Старостенко В.В., Таран Е.П., Мазинов А.С.//Тезисы докладов Международной конференции "Современные проблемы физики полупроводников и диэлектриков", Ташкент 1995.- С.87, ТМ, 1995.
 15. Wunsch D. Determination Of Threshold Failure Of Semiconductor Diodes And Transistors Due To Pulse Voltages / D. C. Wunsch and R.R Bell // IEEE Trans. – 1968. – Vol. NS-15, № 6. – P. 244–259.
 16. Electromagnetic fields effect on metal-dielectric structures with nanometer conducting films/ Starostenko, V.V., Arsenichev, S.P., Grigorjev, E.V., Fitaev, I.S., Mazinov, A.S.//Conference Proceedings,Radiation and Scattering of Electromagnetic Waves, RSEMW, 2021, 2. - s2.0 - 85114467152.
 17. Старостенко В. Воздействие статического электричества на интегральные микросхемы/Старостенко В.И., Таран Е.П., Мазинов А.С.//Материалы международного научно-технического семинара Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах, Москва, 1998, С.103.
 18. Старостенко В. Процессы локализации тепла в слоистых структурах/Старостенко В.В., Таран Е.П., Мазинов А.С.//Сборник трудов Международной конференции “Актуальные проблемы физики полупроводниковых приборов”, Ташкент, 1997,- С.45, СТМ, 1997.
 19. Li S. Microwave absorptions of ultrathin conductive films and designs of frequency-independent ultrathin absorbers./ Li S, Anwar S, Lu W, Hang ZH, Hou B, Shen M, Wang CH. // AIP Advances, 2014, 4(1): 017130. doi.org/10.1063/1.4863921.
 20. Пронин С. Исследование оптических коэффициентов нанометровых плёнок меди и золота в СВЧ диапазоне / Пронин С. М., Вдовин В. А., Андреев В. Г. // Учёные записки физического факультета МГУ. 2016. Вып. 5. 165411.
 21. Вдовин В. Нанометровые металлические плёнки в датчиках мощных СВЧ импульсов./ Вдовин В.А. // III Всероссийская конференция Радиолокация и радиосвязь. ИРЭ РАН, 2009, 832-835. 2009.
 22. Pham H. hi, Broadband impedance match to two-dimensional materials in the terahertz domain. /Pham Phi H. Q., Zhang W., Quach N. V., Li J., Zhou W., Scarmardo D., Brown E. R., Burke P. J. // Nature Communications. 2017. V. 18. 2233 DOI: 10.1038/s41467-017-02336-z.

23. Антонец И. Проводящие и отражающие свойства тонких металлических пленок./ Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Карпушов Е.Н. // Журнал технической физики. 2004. том 74, вып. 11. С. 102-106. 2004.
24. Антонец И. Динамическая проводимость наногранулированных плёнок металл-диэлектрик в диапазоне сверхвысоких частот. / Антонец И.В., и др. // Журнал радиоэлектроники. 2018. Вып. 5. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/may182/text.pdf>. DOI: 10.30898/1684-1719.2018., 2018.
25. Moharam M. Stable implementation of the rigorous coupled-wave analysis for surface-relief gratings: enhanced transmittance matrix approach. / Moharam M.G., Pommet D.A., Grann E.B. // J. Opt. Soc. Am. A. 1995. V. 12, No. 5. P. 1077-1086.
26. Котов Л. Статическая проводимость и СВЧ-отражающие свойства тонких Fe, Ni, Ti пленок / Котов Л.Н., тд. // Arctic Environmental Research. Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Естественные науки. 2008.- № 3. С. 50–57. 2008.
27. Murmann H. H. Murmann, Z. Physik, 54, 741, 1929.
28. Черни М. Успехи в области инфракрасной техники. // М. Черни, Х. Рёдер // Успехи физических наук. т. 25, вып. ,1, 1941.
29. Nimitz G. Broad band electromagnetic wave absorbers designed with nano-metal films./ Nimitz G, Panten U. // Ann. Phys. (Berlin), 2010, 19(1-2): 53-59. DOI 10.1002/andp.200910389.
30. Андреев В. Измерение оптических коэффициентов нанометровых металлических плёнок на частоте 10 ГГц./ Андреев ВГ, Вдовин ВА, Пронин СМ, Хорин ИА. // Журнал радиоэлектроники, 2017, 11: 4. 2017.
31. Ahmad N. Ultra-Thin Metal Films for Enhanced Solar Absorption./ Ahmad N., Stokes J., Fox N.A., Teng M., Cryan M.J. // Nano Energy. 2012. V. 1. Is. 6. P.777-782., 2012.
32. Старостенко В. Влияние толщины металлизации на стойкость интегральных микросхем при воздействии электромагнитных полей. / Старостенко В.В., Таран Е.П., Чурюмов Г.И., Зуев С.А., Ахрамович Л.Н. // Прикладная радиоэлектроника. - Т.2, №1. – 2003. - С.88 – 92., 2003.
33. Zuev S. Breakdown features in functional devices of telecommunication systems/ S.A. Zuev et al., // 2019 27th Telecommunications Forum (TELFOR), Belgrade, Serbia, 2019, p.1-3, doi: 10.1109/TELFOR48224.2019.8971293.
34. Vogler D. The Roadmap to 5nm: Convergence of Many Solutions Needed online., SEMI, SEMI Foundation Continues. / Vogler D. // Available at: <http://www.semi.org/en/node/55926> (10.04.19.).
35. Yuan J. Metal organic framework (MOF)-derived carbonaceous Co₃O₄/Co microframes anchored on RGO with enhanced electromagnetic wave absorption

- performances. / Yuan J, Liu Q, Li S, Lu Y, Jin S, Li K. // *Synthetic Metals*, 2017, 228: 32-40. doi.org/10.1016/j.synth.
36. Tran M. Broadband microwave coding metamaterial absorbers./ Tran MC, Pham VH, Ho TH, Nguyen TT, Do HT. // *Scientific Reports*, 2020, 10(1):1810. doi.org/10.1038/s41598-020-58774-1.
 37. Ahmad H. Stealth technology: Methods and composite materials-A review./ Ahmad H, Tariq A, Shehzad A, Faheem MS, Shafiq M, Rashid IA. // *Polymer Composites*, 2019, 1–16 DOI: 10.1002/pc.25311.
 38. Bosman H. Microwave absorption on a thin film / Bosman H., Lau Y.Y., Gilgenbach R.M. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. 1353. DOI: 10.1063/1.1556969.
 39. Fitaev I. Surface topologies of thin aluminum films and absorbing properties of metal dielectric structures in the microwave range./ Fitaev IS, Orlenson VB, Romanets YV, Mazinov AS. // *ITM Web of Conferences*, 2019, 30: 08013. doi.org/10.1051/itmconf/20193008013.
 40. Антонец И. Наноструктура, проводящие и отражающие свойства тонких пленок железа и (Fe)X(BaF₂)Y./ Антонец ИВ, Котов ЛН, Макаров ПА, Голубев ЕА. // *Журнал технической физики*, 2010, 80(9): 134-140. 2010.
 41. Silva T. Evaluation of Epoxy Resin Composites in Multilayer Structure for Stealth Technology./ Silva T.I., Soares K.P., Pereira I.M., Calheiros L.F., Soares B.G. // *J. Aerosp. Technol. Manag.*, 2019, no.11, Special Edition, p.37-40.
 42. Kuzhir P. Microwave absorption properties of pyrolytic carbon nanofilm/ Kuzhir P., Paddubskaya A., Maksimenko S. et al // *Nanoscale Research Letters* 2013 8:60.
 43. Vaimova J. Review on crumpled graphene: unique mechanical properties. / Vaimova, J.A., E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev, B. Liu, K. Zhou // *Reviews on advanced materials science*, 39 (1) (2014) 69-83.
 44. Елецкий А. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. / Елецкий, А.В. // *Успехи Физических Наук*. 2007. Т. 177. № 3. С. 233–274.
 45. Narayanan T. Enhanced Microwave Absorption in Nickel-Filled Multiwall Carbon Nanotubes in the S Band/ Narayanan T. N., Sunny V., Shaijumon M. M. at all// *Electrochemical and Solid-State Letters*, Volume 12, Num.4, K21.
 46. Liu Z. Microwave Absorption of Single-Walled Carbon Nanotubes/Soluble Cross-Linked Polyurethane Composites/ Liu Z., Bai G., Huang Y., Li F., Ma Y. et all// *Phys. Chem. C* 2007, 111, 37, 13696–13700.
 47. Zhang X. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules/ X. F. Zhang, X. L. Donga, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, et al//*Appl. Phys. Lett.*-2006, 89, 053115.
 48. Che R. Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes/CoFe₂O₄

- spinel nanocomposite/R. C. Che, C. Y. Zhi, C. Y. Liang, and X. G. Zhou // *Appl. Phys. Lett.* -2006, 88, 033105.
49. Chen F. Organic thin-film transistors with nanocomposite dielectric gate insulator. / Chen, F.C., C.W. Chu, J. He, Y. Yang, J.L. Lin // *Applied Physics Letters*. 85 (15) (2004) 3295–3297.
 50. Taponnier A. Ultrapure C60 field-effect transistors and the effects of oxygen exposure. / Taponnier, A., I. Biaggio, P. Gunter, // *Applied Physics Letters*, 86 (11) (2005) 112114.
 51. Qin F. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles./Qin, F., Brosseau C.// *Journal of Applied Physics*.2012.-Vol.111, no.6, p.061301.
 52. Woltersdorff W. Uber die optischen Konstanten dunner Metallschichten im langwelligen Ultraro/ W. Woltersdorff // *Z. Physik.*-1934. V. 91, P. 230.
 53. Лебедев И. Техника и приборы СВЧ / Лебедев И.В.// Том 1. М.Высшая Школа,1970 - 439с.
 54. Баскаков С. Основы электродинамики и распространения радиоволн. / Баскаков С.И. // 416 с. (2017).
 55. Taflove A. Computational Electrodynamics. The FDTD Method. ArtechHouse. / Taflove A., Hagness S.C. // 3rd edition. 2005. P. 852.
 56. Liu J. Effect of Graphene on the Sunlight Absorption Rate of Silicon Thin Film Solar Cells/ Liu J.X., Xie X., Du P. et al.// *Plasmonics.*– 2019, 14, p.353–357.
 57. Hiptmair R. Finite elements in computational electromagnetism/ Hiptmair R. // *Acta Numerica*. 2002.Vol. 11. P. 237–339.
 58. Пузанов М. Моделирование нестационарного электромагнитного поля методом векторных конечных элементов с использование декомпозиции области / Пузанов М.В., Шурина Э.П.//*Вычислительные технологии*. 2006. Т.11, 6. С. 104-117.
 59. Кузнецова И. Влияние кинетических граничных условий на сечение рассеяния электромагнитного излучения на малой металлической частице. / Кузнецова И.А., Лебедев М.Е., Юшканов А.А // *Журнал технической физики*, 2015. - Вып. 9, с.1-7.
 60. Завитаев Э. Электрическое поглощение мелкой металлической частицы цилиндрической формы/ Завитаев Э.В., Юшканов А.А.// *Журнал технической физики*. 2005. Т. 75, вып. 9, С.1-7.
 61. Завитаев Э. Поглощение электромагнитного излучения неоднородной цилиндрической частицей/Завитаев Э.В., Юшканов А.А.// *Письма в журнал технической физики*. - 2004, вып. 16, С.74-81.
 62. Ломухин Ю. Квазипериодическая зависимость поля точечного источника от

- плотности случайной дискретной среды/ Ломухин Ю.Л., Атутов Е.Б.// Письма ЖТФ – 2007, Т.33. вып.3, С.15-20.
63. Ломухин Ю. Пространственное распределение поля точечного источника вблизи двухрядной решетки из проводящих цилиндрических элементов / Ю.Л. Ломухин, В.П. Бутуханов, А.Ю. Ветлужский, Е.Б. Атутов // Известия ВУЗов. Физика. 2015. – Т.58, №10/3. – С.45-47.
 64. Rumpf R. Improved formulation of scattering matrices for semi-analytical method that is consistent with convention. / Rumpf R.C. // Progress in Electromagnetics Research B. 2011. V. 35, P. 241 – 261.
 65. Academics. EE-4347 Applied Electromagnetics. / EM Lab. <http://emlab.utep.edu/academics.htm>, В Интернете.
 66. Jamid H. Analysis of deep waveguide method of lines framework / Jamid, H. A. and M. N. Akram// J. Lightwave Technol - 2002. 20, 7, 1204–1209.
 67. Gotz P. Normal vector method for the RCWA with automated vector field generation/ Gotz P., T. Schuster, K. Frenner, S. Rafler, W. Osten// Optics Express - 2008, Vol. 16, No. 22, 17295–17301.
 68. Yee K. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media/ Yee K. S. // IEEE Trans. On Antennas and Propagation. – 1966. 14. 8. 302–307.
 69. Bedghiou D. Novel high/ultrahigh pressure structures of TiO₂ with low band gaps / D. Bedghiou, F. Hamza Reguig, A. Boumaza // Computational Materials Science., 2019. – V. 166., P. 303–310. CMS, 2019.
 70. Claassen J. Transactions on Applied Superconductivity. / John H. Claassen // 2014. Vol. 3 No. 25 P. 3.
 71. Евтихов М. Применение модели Френеля-Эйри при исследовании резонансных осцилляций плоских электромагнитных волн. / Евтихов М. Г. // Журнал радиоэлектроники. 2017. Вып. 9. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/11/text.pdf>.
 72. Poo Y. Measurement of ac conductivity of gold nanofilms at microwave frequencies. / Yin Poo, Rui-xin Wu, Xin Fan, and John Q. Xiao. // Review of Scientific Instruments 81, 064701 (2010).- <https://doi.org/10.1063/1.3436450>, RSI, 2010.
 73. Abdellaoui N. In Situ monitoring of electrical resistance during deposition of Ag and Al thin films by pulsed laser deposition: Comparative study. / N. Abdellaoui, A.Piereira, etc. // Applied Surface Science 418, 517 - 521, 2017. ASS, 2017.
 74. Starostenko V. Forming surface dynamics of conductive aluminum films deposited on amorphous substrates. / V.V. Starostenko, A.S. Mazinov, I.Sh. Fitaev, E.P. Taran, V.B. Orlenson. // Applied Physics. 2019. V. 4. P. 60-65, 2019.

75. Антонец И. Динамическая проводимость аморфных наногранулированных пленок в диапазоне сверхвысоких частот. / Антонец И.В., Котов Л.Н., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. Шавров В.Г., Щеглов В.И. // ЖТФ 2014. Т. 40, Вып. 14. С. 102-106., 2014.
76. Soethe V. J. *Aerosp. Technol. Manag.* / V. L. Soethe, E. L. Nohara, L. C. Fontana, M. C. Rezende // 2011. V. 3. P. 279–286. DOI: 10.5028/jatm.2011.03030511.
77. Li S. *Broadband.* / S. Li, J. Luo, S. Anwar, S. Li, W. Lu, Z. Hong Hang, Y. Lai, B. Hou, M. Shen, C. Wang // *Phys. Rev. B.* - 2015. V. 91. P. 220 – 301. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.220301>.
78. Антонец И. Механизм динамической проводимости аморфных наногранулированных пленок "металл-диэлектрик" в диапазоне сверхвысоких частот/Антонец И.В., Котов Л.Н., Кирпичёва Е.А., Голубев Е.А. и др. //Журнал радиоэлектроники.- 2014, В. 4.,С.1-45.
79. Soethe V. Radar absorbing materials based on titanium thin film obtained by sputtering technique/ Soethe V.L., Nohara E.L., Fontana L.C., Rezende M.C.// *J. Aerosp. Technol. Manag.*, São José dos Campos.- 2011, Vol.3, No.3, pp. 279-286.
80. Антонец И. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких плёнок различных металлов/Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Голубев Е.А.// ЖТФ 2004, Т. 74, В. 3, С. 24-28.
81. Hansen R. Effective Conductivity and Microwave Reflectivity of Thin Metallic Films/ Hansen R. C., Pawlewicz W. T. // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques.*- 1982, vol. 30, no. 11, pp. 2064-2066.
82. Ashcroft N. *Solid State Physics* / Ashcroft N. W., Mermin N. D. // Saunders College Publishers, Fort Worth, 1976.-, 1976.
83. Займан Д. Электроны и фононы. Теория переноса в твердых телах., М.: Издательство иностранной литературы, 1962, р. 488.
84. Лифшиц Е. Физическая кинетика. / Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. // М.: Наука, 1979. - 528 с. 1979.
85. Кузнецов С. Влияние хвостов зон a-Si:H на заполнение оборванных связей и величину фотопроводимости /Кузнецов С.В., Теруков Е.И. // ФТП., 2001. – Т.35, вып.6., С.684-686. ФТП, 2001.
86. Гордиенко Ю. Особенности лавинного пробоя в кремниевых ПТШ по результатам численного моделирования / Гордиенко Ю.Е., Зуев С.А., Старостенко В.В., Терещенко В.Ю., Шадрин А.А. // *Радиотехника. Всеукр. межвед. научн.-техн. сб.* 2006. – Вып.121. – С.146-152. РВМНТ, 2006.
87. Хокни Р. Численное моделирование методом частиц./ Хокни Р., Иствуд Д.// М.: Мир, 1987. - 638 с. 1987.
88. Kurosawa T. Monte Carlo calculation of hot electron problems / Kurosawa T. //

- Proc. 8th Int.Conf.Phys.Semicond., Kyoto (Japan), 1966. – P.1-10a-6. ICPS, 1966.
89. Бонч-Бруевич В. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер и др. // – М: Наука, 1987. – 385 с., 1987.
 90. Никольский В. Декомпозиционный подход к задачам электродинамики. / В. В. Никольский, Т. И. Никольская // Москва: Наука, 1983. – 304 с.
 91. Берёзкин В. Перколяционный переход в углеродном композите на основе фуллеренов и терморасширенного графита / Берёзкин В.И., Попов В.В. // Физика твердого тела. 2018. - Т. 60. Вып. 1. С. 202–206, ФТТ, 2018.
 92. Займан Д. Модели беспорядка, М.: Мир, 1982, р. 591.
 93. Ашкрофт Н. Физика твёрдого тела. / Ашкрофт Н., Мермин Н. // М.: Мир. 1979.- Т. 1. 1979.
 94. Ансельм И. Введение в теорию полупроводников. / Ансельм И.А. // М., Наука. – 1978. 1978.
 95. Gerasimov O. Tamm resonances and minibands in the models of atomic chains and superlattices / O.I. Gerasimov, N.N. Khudyntsev. // Condens. Matter Phys. – 2000. - Vol. 3, No. 1(21). - Pp. 175–182.
 96. Бонч-Бруевич В., Физика полупроводников /Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. // М. Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1987.- т.3, С.679. ГРФМЛ, 1987.
 97. Рыбкин В. Физика твёрдого тела. / Рыбкин В.В., Титов В.А., Смирнов С.А. // Иваново., 2001. 2001.
 98. Kelsall R. Nanoscale science and technology / R. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan.// Chichester: John Wiley & Sons, - 2005. – 472 p. 2005.
 99. Вонсовский С. Квантовая физика твёрдого тела / Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И. // М.: “Наука”. – 1983.- С.336. 1983.
 100. Behera S. Electronic properties of ordered and disordered linear clusters of atoms and molecules / S.N. Behera, S. Gayen, G.V. Ravi Prasad, S. Bose // Physica B. – 2007. – № 390. – P. 124–133.
 101. Harrison W. Solid State Theory / Harrison W. A. // McGraw-Hill, New York, 1970.-, 1970.
 102. Kittel C. Introduction to Solid State Physics / Kittel C. // John Wiley & Sons, 2004.-, 2004.
 103. Hernandez J. Herrejon, Anomalous properties of the Kronig-Penney model with compositional and structural disorder. / Hernandez-Herrejon J. C., Izrailev F. M., Tessieri L. // Physica E, - 2008. - vol. 40, iss. 10, P. 3137-3140. PE, 2008.
 104. Hernandez J. Herrejon, Electronic states and transport properties in the Kronig-Penney model with correlated compositional and structural disorder./ Hernandez-

- Herrejon J. C., Izrailev F. M., Tessieri L. // *Physica E.*, -2010. - vol. 42, iss. 9, P. 2203-2210. 2010.
105. Maksymowicz A. Density of states in structurally disordered 1D chains of atoms. / Maksymowicz A. Z., Woloszyn M. // *J. Non-cryst. Solids*, - 2006. - vol. 352, iss. 40-41, P. 4200-4205. JNS, 2006.
106. Mazinov A. The influence of defects on the energetic spectrum of noncrystalline semiconductors / A.S. Mazinov, A.I. Shevchenko, E.I. Terukov // *JNO.* – 2015. – Vol. 9, no. 6. – p.778–782.
107. Васин М. О некоторых деталях описания неупорядоченной конденсированной системы с помощью теории дефектных состояний ориентационного порядка. /Васин М. Г. // *ТМФ.* — 2009. - т. 161, № 2 — С. 267-277. ТМФ, 2009.
108. Tkachuk V. Quasi-exactly solvable periodic and random potentials./ Tkachuk V., Voznyak O. // *Phys. Lett. A.*, - 2002. - vol. 301, iss. 3-4, P. 177-183. PL, 2002.
109. Ковалевский М. Квазисредние в решении задачи классификации состояний равновесия конденсированных сред со спонтанно нарушенной симметрией /Ковалевский М. Ю. // *ТМФ.* — 2009. - т. 160, № 2 — С. 290-303. 2009.
110. Kronig R. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices / R. de L. Kronig, W.G. Penney // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1931. - Vol. 130. - Pp. 499 - 513.
111. Эфрос А. Локализация электронов в неупорядоченных системах (переход Андерсона) / Эфрос А. Л. // *УФН.* 1978.- т. 126, вып. 1, С. 41-65. 1978.
112. Alferov Z. Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology. /Alferov Z. I. // *Rev. Mod. Phys.*, - 2001. - vol. 73, P. 767-782. RMP, 2001.
113. Бродски М. Аморфные полупроводники. / Бродски, М. // М.: Мир. – 1982г. С.420.
114. Mitra S. *Physics of Structurally Disordered Solids.* /S. S. Mitra// N. Y.: Plenum Press.,1976. - p.351. PP, 1976.
115. Филатова Т. Квазиклассические спектральные серии оператора Шредингера с дельта-потенциалом на прямой и на сфере /Филатова Т. А., Шафаревич А. И. // *ТМФ.* — 2010. -164:2 — С. 279-298. 2010.
116. Davison S. *Basic Theory of Surface States* / Davison S. G., Steslicka M. // Clarendon Press, Oxford, 1992.
117. Delyon F. From power pure point to continuous spectrum in disordered systems / Delyon F., Simon B., Souillard B. // *Ann. I. H. Poincare A*, 1985.- vol. 42, iss. 3, P. 283-309. 1985.
118. Jones H. The energy spectrum of complex periodic potentials of the Kronig-Penney type / Jones H. F. // *Phys. Lett. A*, 1999.- vol. 262, iss. 2-3, P. 242-244.

- 1999.
119. Macleod H. *Thin-Film Optical Filters*/ Macleod H.A.// CRC Press. Taylor & Francis Group, NW.- 2010, 772 p.
 120. Розенберг В. Многолучевая интерферометрия и интерференционные светофильтры / Розенберг В.Г. // *Успехи физических наук*. - 1952, Т.XLVII, В.1. С.3-50.
 121. Axelevitch A. Investigation of Optical Transmission in Thin Metal Films / Axelevitch A., Gorenstein B., Golan G. // *Physics Procedia* 2012, 32, 1 – 13.
 122. Gehle J. ZSW develops thin-film efficiency recor / Gehle J. // *Sun and Wind Energy*, 2013.- Issue 11–12, p. 14, 2013.
 123. Wojcik A. Thin films of ZnO and ZnMnO by atomic layer epitax / Wojcik A., Kopalko K., Godlewski M., Lusakowska E., etc. // *Optica Applicata* 35(3), 2005.- pp. 413–417. 2005.
 124. Cody G. Disorder and the optical absorption edge of hydrogenated amorphous silicon / Cody G.D., etc. // *Journal de Physique Colloques* 42(C4), 1981.- p. C4-301. 1981.
 125. Primer A. *Quasicrystals*. / Primer, A. // Clarendon Press, Oxford - 1994.
 126. Krajangsang T. Band gap profiles of intrinsic amorphous silicon germanium films and their application to amorphous silicon germanium heterojunction solar cells / T. Krajangsang, S. Inthisang, A. Dousse et al. // *Optical Materials*. 2016. – V. 51, P. 245–249. OM, 2016.
 127. Shen S. Infrared and far infrared absorption of B- and P-doped amorphous Si / Shen S.C., Cardona M. // *Journal de Physique Colloques* 42(C4), 1981.- p. C4-349. 1981.
 128. Sidhu L. Infrared vibration spectra of hydrogenated, deuterated, and tritiated amorphous silicon / Sidhu L.S., Kostascki T., Zukotynski S., Kherani N.P.// *Journal of Applied Physics* 85(5), 1999.- pp. 2574–2578. 1999.
 129. Гордиенко Ю. Тонкопленочные фотогальванические элементы на основе аморфных кремниевых сплавов./Гордиенко Ю.Е., Мазинов А.С., Яковлев Д.Р. //"*Радиоэлектроники и информатики*", Харьков, № 5, 2002.- с78-81.
 130. Street R. *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge Solid State Science Series. / Street, R. // Cambridge University Press, New York - 1991. 1991.
 131. Tang C. *Fundamentals of Quantum Mechanics for Solid State Electronics, Optics* / C.L. Tang. //– CUP, 2005. - P. 208.
 132. Королёв Ф. Теоретическая оптика / Ф.А. Королёв. // – М: Korolev F. A., *Theoretical optics*, М.: Высшая школа, 1966. – 555 с.
 133. Цидильковский И. Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика / И.М. Цидильковский. // - М.: Наука, 1972. - 640 с.

134. Shockley W. *Electrons and Holes in Semiconductors* / W. Shockley. – New York: D. van Nostrand Company, 1959, 95. Sapoval, B. *Physics of Semiconductors* / B. Sapoval, C. Hermann. – New York: Springer-Verlag, 1995.
135. Gibson J. Fluctuation microscopy analysis of amorphous silicon models / J.M. Gibson, M.M.J. Treacy // *Ultramicroscopy*. 2017. – V. 176. P. 74–79. U, 2017.
136. Faist J. *Optical Properties of Semiconductors*. / Faist, J.// Eidgenossische Technische Hochschule Zurich, Zurich, - 2008. 2008.
137. Ambroziak A. *Construction and Technology of Photovoltaic Devices* / A. Ambroziak. – Warsaw: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1965.
138. Chopra K. *Thin film solar cells* / K.L. Chopra, S.R. Das. – NY: Plenum Press, 1983., 1983.
139. Green M. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K, / Green M.A., Keevers M.J. // *Progress in Photovoltaics: Res. Applications*. - 1995. – Vol. 3. – P. 189–192., 1995.
140. Green M. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients / M.A. Green // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2008. – Vol. 92 (11). – P. 1305–1310.
141. Y T. I. J. Hamakawa Y., *Sol. Energy*, т. 1, 1982, p. 125.
142. Poruba A. Temperature dependence of the optical absorption coefficient of microcrystalline silicon/A. Poruba, J. Springer, L. Mullerova et al. // *J. Non-Crystalline Solids*. – 2004. – Vol. 338–340. – P. 222–227.
143. Santberger R. The absorption factor of crystalline silicon PV cells: A numerical and experimental study / R. Santberger, R.J.C. van Zolingen // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2008. – Vol. 92 (4). – P. 432–444.
144. Tiedje T. Limiting efficiency of silicon solar cells / T. Tiedje, E. Yablonovitch, G.D. Cody, B.G. Brooks // *IEEE T. Electron Dev.* – 1984. – Vol. 31 (5). – P. 711–716.
145. Topic M. *Contemporary Inorganic Thin Film Photovoltaic Materials and Technologies* / M. Topic // *Contemporary Materials. Renew. energy sour.* – 2011. – Vol. 2 (2). – Pp. 94-102.
146. Trupke T. Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon / T. Trupke, M.A. Green, P. Wurfel et al. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 94 (8). – P. 4930–4937.
147. Golikova O. The features of photovoltaic properties of nanostructured films of hydrogenated silicon. / Golikova, O.A., Kazanin, M.M. // *Fiz. Teh. Poluprovodn.* - 2001. - 35(10), 1240–1243. 2001.
148. Hamakawa Y. *Thin-Film Solar Cells. Next Generation Photovoltaics and Its Applications* / Y. Hamakawa. – Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer, 2004.

149. Казанский А. 146. Особенности фотоэлектрических и оптических свойств плёнок аморфного гидрогенизированного кремния, полученных плазмохимическим осаждением из смеси моносилана с водородом / А.Г. Казанский, Е.И. Теруков, П.А. Форш, М.В. Хенкин // ФТП. – 2011. – Т. 45, в.
150. Kre R. Optical absorption of the hydrogenated evaporated amorphous silicon / R.N. Kre, M.L. Mousse, Y. Tchetché et al. // Int. J. Phys. Sci. – 2010. – Vol 5 (6). – P. 675–682.
151. Shah A. Thin-Film Silicon Solar Cells / A. Shah. – EPFL Press, 2010. – 430 pp.
152. Сенников П. Получение слоев нанокристаллического кремния плазмохимическим осаждением из газовой фазы тетрафторида кремния / П.Г. Сенников, С.В. Голубев, В.И. Шашкин и др. // ФТП. – 2009. – Т. 43, вып. 7. – С. 1002-1006.
153. Певцов А. Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда / А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т 28, вып. 7. – С. 89–94.
154. Ефремов М. Нанометровые кластеры и нанокристаллы кремния / М.Д. Ефремов, С.А. Аржанникова, В.А. Володин и др. // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2007. – Т. 2, вып. 2. – С. 51–60.
155. Карлаш А. Влияние динамического режима адсорбции на импеданс композитных структур с пористым кремнием / А.Ю. Карлаш, Г.В. Кузнецов, С.В. Литвиненко и др. // ФТП. – 2010. – Т. 44, вып. 10. – С. 1387-1393.
156. Кононов Н. Оптические и электрические свойства тонких пластин, изготовленных из нанокристаллических порошков кремния / Н.Н. Кононов, Г.П. Кузьмин, А.Н. Орлов и др. // ФТП. – 2005. – Т. 39, вып. 7. – С. 868-873.
157. Грибов Б. Способ получения кремния высокой чистоты. / Грибов, Б.Г., Зиновьев К.В., Калашник О.Н. и др. // Патент РФ № 2497753. 2013.
158. Juneja S. Nanocrystalline Silicon Thin Films and Grating Structures for Solar Cells /Juneja S., Sudhakar S., Khonina S.N. et al. // Proceedings of SPIE. 2016. - Vol. 9807. 98070F.
159. Lee J. Boron-doped hydrogenated silicon carbide alloys containing silicon nanocrystallites for highly efficient nanocrystalline silicon thin-film solar cells/Lee J.E., etc.//Progress in Photovoltaics: Research and Applications.2015.-Vol. 23. Iss.12.Pp.1715–1723, PPRA, 2015.
160. Seif J. Strategies for Doped Nanocrystalline Silicon Integration in Silicon Heterojunction Solar Cells /Seif J.P., Descoedres A., Nogay G., etc. // IEEE Journal of Photovoltaics. 2016. - Vol. 6. Iss. 5. Pp. 1132–1140.
161. Хенкин М. Влияние условий получения пленок полиморфного кремния на их

- структурные, электрические и оптические свойства / М.В. Хенкин, А.В. Емельянов, А.Г. Казанский и др. // ФТП. – 2013. – Т 47, вып. 9. – С. 1283-1287.
162. Hull R. Properties of Crystalline Silicon / R. Hull. // London: The Institution of Electrical Engineering. – 1999. – 1019 pp.
 163. Wondrak W. Radiation defect distribution in proton – irradiated silicon / Wondrak W., Bethge K. // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 62(8). - P. 3464.
 164. Онищук А. Механизм термического разложения силанов/А.А. Онищук, В.Н. Панфилов // Успехи химии 70(4), 2001.- с.368-379. УХ, 2001.
 165. Wang Y. Organic crystalline materials in flexible electronics/Wang Y., Sun L., Wang C., Yang F., Ren X. // Chem. Soc. Rev. 2019. Vol. 48. P. 1492–1530.
 166. Wang J. Three-dimensional hierarchical Co₃O₄/CuO nanowire heterostructure arrays on nickel foam for high-performance lithium ion batteries / Wang J., Zhang Q., Li X., Xu D., Wang Z., Guo H., Zhang K. // Nano Energy. 2014. - V. 6. P. 19-26. NE, 2014.
 167. Javey A. Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics / Javey A., Woo S., Friedman R.S., Yan H., Lieber C.M. // Nano Lett. 2007. - V. 7. No. 3. P. 773–777. NL, 2007.
 168. Захарова И. Оптическая спектроскопия композитных тонких пленок С60:СdS / И. Б. Захарова, В. М. Зиминов, А. В. Нащекин, др. // ФТП. – 2008. – Т. 37, вып. 1. – С. 107-111. 2008.
 169. Sibinski M. Carbon nanotube transparent conductive layers for solar cells applications / Sibinski M., Jakubowska M., Znajdek K., Sloma M., Guzowski B. // Optica Applicata 41(2), 2011.- pp. 375–381, 2011.
 170. Андреев А. Оценка эффективности преобразования тонкопленочных однопереходных a-Si : H и тандема $\mu\text{-Si:H+a-Si:H}$ солнечных элементов из анализа экспериментальных темновых и нагрузочных I-V-характеристик / А.А. Андреев и др. // ФТП. 2012. - Т. 46, вып. 7. – С. 952-959., 2012.
 171. Сидоров Л. Фуллерены / Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. // М.: Экзамен. 2005.- 688 с. 2005.
 172. Moet D. Enhanced efficiency in double junction polymer:fullerene solar cells / D.J.D. Moet, P.de Bruyn, J.D.Kotlarski, P.W.M. Blom // Organic Electronics. 2010.- Vol. 11. P. 1821-1827. 2010.
 173. Gattia T. The Renaissance of fullerenes with perovskite solar cells / T. Gattia, E. Menna, M. Meneghetti, M. Maggini, A. Petrozza, F. Lamberti // Nano Energy. 2017.- Vol. 41. P. 84-100. 2017.
 174. Захарова И. Оптические и структурные свойства пленок фуллерена с добавлением теллурида кадмия/Захарова И.Б., Зиминов В.М., Романов Н.М.,

- Квятковский О.Е., Макарова Т.Л. // Физика твердого тела, 2014.- 56(5):1024-1029. 2014.
175. Vella E. Ultrafast decoherence dynamics govern photocarrier generation efficiencies in polymer solar cells / Vella E., Li H., etc. // Scientific Reports. 2016. - V. 6. DOI: 10.1038/srep29437. SR, 2016.
176. Han S. Journal of Applied Physics / Han S., Huang C., Lu Z.-H. // 2005.- Vol. 97. No. 9. P. 093102. 2005.
177. Zhang Y. Development of fullerenes and their derivatives as semiconductors in field-effect transistors: exploring the molecular design / Y. Zhang, I. Murtaza, H. Meng // J. Mater. Chem. C. 2018.- Vol. 6. Iss. 14. P. 3514-3537. 2018.
178. Vasconcelos R. Organic field effect transistor composed by fullerene C60 and heterojunctions / R.C. Vasconcelos, V.F.P. Aleixo, J. Del Nero // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2017.- V. 86. P. 142-145. 2017.
179. Li Z. High quality fullerene film based on electrophoresis deposition for RRAM device application / Z. Li, Q. Zhang, C. Zhang, H. Li, J. Lu // Organic Electronics. 2019.- Vol. 66. P. 70-75. 2019.
180. Dao T. Organic nonvolatile memory transistors based on fullerene and an electron-trapping polymer / T.T. Dao, T. Matsushima, H. Murata // Organic Electronics. 2012.- Vol. 13. P. 2709-2715. 2012.
181. Novikov A. Journal of Materials Chemistry /Novikov A. V., Leshanskaya L. I., Dremova N. N. // 2020.- Vol. 8. P 495-499. 2020.
182. Shaker M. Dyes and Pigments/Shaker M., Park B., Lee S., Lee K. // 2019.- Vol. 172. P. 107784. 2019.
183. Елистратова М. Спектральная зависимость фотолюминесценции тонких пленок молекулярных комплексов ZnTPP–C60 и CuTPP–C60 / Елистратова М.А., Захарова И.Б., Романов Н.М., Паневин В.Ю., Квятковский О.Е.// Физика и техника полупроводников. 2016. - Т. 50. Вып. 9. С. 1213–1219. ФТП, 2016.
184. Захарова И. Оптические свойства, электронная структура и колебательный спектр тонких пленок C60-TPP / Захарова И.Б., Квятковский О.Е., Доненко Е.Г., Бирюлин Ю.Ф. // Физика твердого тела. 2009. - Т. 51. Вып. 9. С. 1860–1867. ФТТ, 2009.
185. Мелетов К. Фазовые переходы при высоком давлении в молекулярном донорно-акцепторном комплексе фуллерена {Hg(dedtc)2}2·C60 / Мелетов К.П. // Физика твердого тела. 2014. - Т. 56. Вып. 8. С. 1636–1641. ФТТ, 2014.
186. Lin Z. Solution-processed high performance organic thin film transistors enabled by roll-to-roll slot die coating technique / Lin Z., Guo X., Zhou L., Zhang C., Chang J., Wu J., Zhang J. // Org. Electron.-2018. V. 54. P. 80–88.

187. Sıdır I. Journal of Molecular Structure. / Sıdır I., Sıdır Y.G., Berber H., Demiray F. // 1176, 31–46 (2019).
188. Morales M. Anisotropic crystallite size analysis of textured nanocrystalline silicon thin films probed by X-ray diffraction / M. Morales, Y. Leconte, R. Rizk, D. Chateigner // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 450. – Pp. 216–221.
189. Wallace G. Conjugated polymers: New materials for photovoltaics. Chem Innov. / Wallace G.G., Dastoor P.C., Officer D.L., Too C.O. // 30, 15–22 (2000).
190. Dobuzinskas R. Melt Spin Coating for X-Ray-Sensitive Hybrid Organic–Inorganic Layers of Small Carbazolyl-Containing Molecules Blended with Tungsten/ R. Dobuzinskas, etc.// Phys. Status Solidi (A), - 2019. - 216 (23). PSS, 2019.
191. Стороженко П. Нанопорошки – технология сегодняшнего дня / П.А. Стороженко // Российские нанотехнологии. – 2009. - Т. 4, № 1-2. - С. 10-15.
192. Cao X. Fully Screen-Printed, Large-Area, and Flexible Active-Matrix Electrochromic Displays Using Carbon Nanotube Thin-Film Transistors /Cao X, Lau C, Liu Y, Wu F, Gui H, Liu Q, Zhou C.// ACS Nano, 2016.- 10(11):9816-9822. 2016.
193. Chortos A. Mechanically Durable and Highly Stretchable Transistors Employing Carbon Nanotube Semiconductor and Electrodes/ Chortos A, Koleilat GI, Pfattner R, Kong D, Lin P, Nur R, Bao Z.// Advanced Materials, 2015, 28(22):4441-4448.
194. Разумов В. Прогресс в области исследования и разработок органических и гибридных материалов для нанофотоники / В. Ф. Разумов, М. В. Алфимов // Труды МФТИ. – 2011. – Т. 3, № 4. – С. 22–32. 2011.
195. Mazinov A. Current-voltage and spectral characteristics of heterostructures of fullerene-water system – N-isoamylisatin 4-methylphenylhydrazone/Mazinov, A.S., Gurchenko, V.S., Tytynik A.S. // Applied Physics– 2021.–DOI: 10.51368/1996-0948-2021-3-54-59.
196. Chen D. Bipyridine-containing host materials for high performance yellow thermally activated delayed fluorescence-based Organic Light Emitting Diodes with Very Low Efficiency Roll-Off / D. Chen, P. Rajamalli, F. etc. // Adv. Opt. Mater. – 2020. – V.8. - 1901283. AOM, 2020.
197. Nimith K. Enhancement in fluorescence quantum yield of MEH-PPV:BT blends for polymer light emitting diode applications/Nimith K.M., Satyanarayan N., Govindarao U. // Optical Materials, 2018.- 80:143- 148, 2018.
198. Poriel C. Blue Single-Layer Organic Light-Emitting Diodes Using Fluorescent Materials: a Molecular Design View Point/ C. Poriel, J. Rault-Berthelot, // Adv. Functional Mater., -2020.- 30 (17), 1910040.
199. Page Z. Fulleropyrrolidine interlayers: Enhancement in fluorescence to raise

- organic solar cell efficiency/Page Z.A., Liu Y., Duzhko V.V., Russell T.P., Emrick T. // *Science express*, 2014.- 346(6208):441-444. 2014.
200. Qian L. Developments of Diketopyrrolopyrrole-Dye-Based Organic Semiconductors for a Wide Range of Applications in Electronics/*Advanced Materials*/Qian L., Steven E. B., Prashant S.//2020.-Vol.32. No. 4. P.1903882.(1-46), 2020.
 201. Hu W. The Emergence of Organic Single Crystal Electronics/ W. Hu, H. Jiang.// *Angewandte Chemie International Edition*, - 2019. - 59 (4), 1408.
 202. Shaker M. Face-on oriented thermolabile Boc-isoinidigo/thiophenes small molecules: From synthesis to OFET performance/ M. Shaker, B. Park, S. Lee, K. Lee.// *Dyes and Pigments*, 172, 107784. - 2019.
 203. Meng L. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency/ L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, etc.// *Science*, 361 (6407), 1094. - 2018.
 204. Matoliukstyte A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* / Matoliukstyte A., Lygaitis R., Grazulevicius J.V., Gaidelis V., Jankauskas V., Montrimas E., Tokarski Z., Jubran N. // 427. 107 (2005).
 205. Cappello D. *Chem.* / Cappello D., Therien D.A.B., Staroverov V.N., Lagugné-Labarthe F., Gilroy J.B. // : *Eur. J.* 25. 5994 (2019).
 206. Tomkevičienė A. *Materials Science (Medžiagotyra)*. / Tomkevičienė A., Gražulevičius J.V. // 17, 335 (2011).
 207. Quirin W. J. *Braz. Chem. Soc.* / Quirino W.G., Legnani C., Cremona M., Reyes R., Mota G.V., Weibel D.E., Rocco M.L.M. // 19, 872 (2008).
 208. Gusev A. Synthesis, structure, and photoluminescence of 5-phenyl-2-pyridyl-5,6-dihydro1,2,4-triazolo1,5-c.quinazolines/A.N. Gusev, V.F. Shul'gun, Z.M. Topilova, S.B. Meshkova// *Russian Chemical Bulletin*, 61 (1), 95 (2012). doi:10.1007/s11172-012-0014, 2012.
 209. Green M. Very high efficiency silicon solar cells – science and technology / Green M., Zhao J., Wang A. Wenham S. | // *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES.*, 1999. - VOL. 46, № 10, pp. 1940 - 1947. ITOED, 1999.
 210. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. / Зи, С. // Кн. 1. Пер. с английского. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
 211. Максимов П. Алгоритм решения уравнений диффузионно-дрейфовой модели полупроводниковых структур с лавинными p-n переходами /Максимов П. // *Радиофизика и электроника.*, 2008. - том 13, № 2., с. 523-528. РИЭ, 2008.
 212. Лукин К. Режим автоколебаний в резких p-n переходах с постоянным обратным смещением /Лукин К., Максимов П. // *Радиофизика и электроника*, 2008. - том 13, № 2., с. 232-238. РЭ, 2008.
 213. Hwang E. Transport properties of two-dimensional electron systems on silicon

- (111) surfaces / Hwang E., Das Sarma S. // *Physical Review B.*, 2007. – volume 75, issue 7, 073301, pp. 1-4. PR, 2007.
214. Александров О. Модель высоко- и низкотемпературной диффузии фосфора в кремнии по дуальному парному механизму / О. Александров // *ФТП.* - 2001. – Т. 35, вып. 11. - С. 1289–1297., 2001.
215. Никитин С. Новые технологические подходы к созданию текстур и согласованию термического расширения в дизайне высокоэффективных кремниевых солнечных фотопреобразователей/Никитин С.Е., Бобыль А.В., Аvezова Н.Р., Теруков Е.И.//*ФТП–2018–* Т. 52, вып. 13.–С.1675-1682.
216. De S. olf, Stretched-exponential a-Si:H/c-Si interface recombination decay. / De Wolf, S., Olibet, S., Ballif, C. // *Appl. Phys. Lett.* 93, - 2008. - 032101-1–03210-3. 2008.
217. Mazinov A. Effect of masses of active layers of C60-4-methylphenylhydrazone N-isoamylisatin fullerene heterostructures on their rectifying characteristics/Mazinov, A.S., Tyutyunik, A.,. // *Radioelektronika, Nanosistemy, Informacionnye Tehnologii–2020.–12(3), p361-368.*
218. Dobužinskas R. *Physica Status Solidi* / Dobužinskas R., Poškus A., Viliūnas M., Jankauskas V., Daškevičienė M. // 2019.- P. 1900635, 2019.
219. Motaung D. *Synthetic Metals* / Motaung D. E., Malgas G. F., Arendse C. J. // 2010.- Vol. 160. No. 9-10. P. 876–882. 2010.
220. Mazinov A. 29th International Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” / Mazinov A. S., Shevchenko A. I., Tyutyunik A. S., Gurchenko V. S. // 2019.- Vol. 30. P. 1-6. ICC, 2019.
221. Cigan M. Isatin phenylhydrazones: Anion enhanced photochromic behaviour. / M.K. Cigan, Jakusova, M. Gaplovsky, J. Filo, J. Donovalova, A. Gaplovsky // *Photochemical and Photobiological Sciences*, 14 (11) (2015) 2064–2073.
222. Мазинов А. Влияние концентрации водорода в магнетронной камере на гидрирование кремниевой аморфной пленки./ Мазинов А.С., Лисовец Е.В.//*Вестник Сумского государственного университета.- Серия Физика, математика, механика 2004 .- №10(69’).* – С.101-106.
223. Работягов К. Исследование структуры и физико-химических свойств пористых углеродных материалов, полученных низкотемпературным крекингом / К.В. Работягов, А.С. Мазинов и др. // *УЗ КФУ им. В.И. Вернадского. Серия "Биология, химия".* 2015. – Т. 1 (67), № 3. – С. 125-131.
224. Работягов К. Сравнительная характеристика тонкопленочных фуллеренсодержащих структур / К.В. Работягов, А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник, А.И. Шевченко, др. // *Учёные записки КФУ имени В.И. Вернадского. Биология. Химия.-* 2019. - Т. 5 (71), № 2, С. 210–218.

225. Starostenko V. Nanostructured carbon and organic films: spectral microwave and optical characteristics/Starostenko V.V., Mazinov A.S., Tyutyunik A.S., Fitaev I.Sh., Gurchenko V.S., // St. Petersburg Polytechnical State University Journal-2020.- Т.13 (1), p.106–117.
226. Mazinov A. Changes in the spectral and conducting properties of fullerene films depending on the type of solvent/Mazinov, A.S., Tyutyunik, A.S., Gurchenko, V.S.//Applied Physics, 2020, (2), p. 64–70.
227. Guseva A. Effect of doping with N, Br, and F atoms on electrodynamic characteristics and physical properties of Isatin- β -anil/ Gusev A. N., Mazinov A.S., Tyutyunik A.S. et al. // Technical Physics, 2021, Vol. 66, No. 1, pp. 84–92. DOI: 10.1134/S1063784221010102.
228. Mazinov A. Physical and electrodynamic properties of nanoscale conductive films on polymer substrates./ Mazinov A.S.-A.// RENSIT, 2020, 12(2):247-252. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.247.
229. Арсеничев С. Влияние структуры подложек на поглощающие свойства нанометровых проводящих пленок/Арсеничев С.П., М.В. Глумова и др.// 27-я Международная Крымская конференция СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо'2017). Севастополь.
230. Mazinov A. Influence of the thickness of nanosized silicon nitride films on a stoichiometric composition/Mazinov A.S., Bahov V.A.et al.// International Crimean Conference Microwave and Telecommunication. - Conference Proceedings-2012-6336152,p.695-696.
231. Сазонов А. Низкотемпературные материалы и тонкопленочные транзисторы для электроники на гибких подложках / А. Сазонов, др. // Физика техника полупроводников. 2006. – Т. 40, вып. 8 - С.986-994. ФТП, 2006.
232. Lin J. A High-Performance Polysilicon Thin-Film Transistor Built on a Trenched Body./ Jyi-Tsong Lin, Kuo-Dong Huang. // Electron Devices, IEEE Transactions on. – 2008. – Vol.55, No.9. – p. 2417-2422., 2008.
233. Slipchenko N. Research of spectral descriptions films of amorphous hydrogenated silicon received magnetron method with use of the ionic source/Slipchenko, N.I., Bykov, M.A., etc.//Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2008.-7008700811.
234. Быков М. Исследование физических процессов в аморфных кремниевых пленках при различной концентрации водорода в плазме./Быков М.А., Быков А.М., Мазинов А.С., Слипченко Н.И.//Вестник СумГУ. Серия Физика, математика, механика - 2008.- №1, с.176 - 180.
235. Асланов Л. Способ получения стабилизированных кластеров кремния, / Асланов Л.А., Захаров В.Н., Захаров М.А., Яценко А.В. // Патент РФ № 2415079. 2011.

236. Kroto H. C60: Buckminsterfullerene / Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // *Nature*. 1985. - V. 318. P. 162-163. N. 1985.
237. Dunk P. Large fullerenes in mass spectra / P.W. Dunk, H. Niwa, H. Shinohara et al. // *Molecular Physics*. – 2015. – Vol. 113, iss. 15–16. – P. 2359–2361.
238. Hetzel R. Production of fullerenes by microwave synthesis / R. Hetzel, T. Manning, D. Lovingood et al. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2012. – Vol. 20, iss. 2. – P. 99–108.
239. Chilingarov N. Unstable isomer of C90 fullerene isolated as chloro derivatives, C90(1)C110/12 / N.S. Chilingarov, S.I. Troyanov // *Chemistry – An Asian Journal*, 2016. – Vol. 11, iss. 13. – P. 1896–1899.
240. Chen Y. A new method of fullerene production: pyrolysis of acetylene in high-frequency thermal plasma / Y. Chen, H. Zhang, Y. Zhu et al. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2002. – Vol. 95, iss. 1. – P. 29–32.
241. Богданов А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов / Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжев Г.А. // *Журнал технической физики*. 2000. - Т. 70. Вып. 5. С. 1 – 7. ЖТФ, 2000.
242. Мазинов А. Наноструктурированные полупроводники, полученные порошковым методом / А.С. Мазинов, и др. // *Учёные записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия "Физико-математические науки"*. – 2014. – Т. 27 (66), № 2. – С. 107-114.
243. Мазинов А. Наноструктурные полупроводники на основе порошковой технологии / А.С. Мазинов, А.И. Шевченко и др. // *24-я Международная Крымская конференция СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии. Материалы конференции*. – Севастополь. – 2014. – С. 740-741, КрыМиКо, 2014.
244. Мазинов А. Кремнийуглеродные структуры для современной микро- и наноэлектроники / А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, и др. // *25-я Международная Крымская конференция СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии. Материалы конференции*. Севастополь. – 2015. – С. 689–690., КрыМиКо, 2015.
245. Шевченко А. Фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным крекингом из резиносодержащих отходов / А.И. Шевченко, К.В. Работягов и др. // *В. Тамбовского университета. С. Естественные и технические науки*. – 2017. – Т. 22, вып. 2. – С. 459–463., 2017.
246. Egashira M. Toluene-insoluble fraction of fullerene-soot as the electrode of a double-layer capacitor / M. Egashira, S. Okada, Y. Korai et al. // *J. Power Sources*. – 2005. – Vol. 148. – P. 116–120.
247. Mazinov A. Quantum interactions of optical radiation with the defect centres in

- the tails of the forbidden band of amorphous materials / A. Mazinov, A. Shevchenko, V. Bahov // *Optica Applicata*. – 2014. – Vol. 44, № 2. – p. 327–335.
248. Ruoff R. Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents / R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 3379–3383.
249. Kolker A. Thermodynamic properties of C60 fullerene solutions in individual and mixed organic solvents / A.M. Kolker, N.I. Islamova, N.V. Avramenko, A.V. Kozlov // *Journal of Molecular Liquids*, 2007. – Vol. 131, P. 95–100. JML, 2007.
250. Shrestha L. Chem. Asian J. 8 (8) /L.K. Shrestha, Q. Ji, T. Mori, K. Miyazawa, Y. Yamauchi, J.P. Hill, K. Ariga // 2013.- 1662, 2013.
251. Gusev A. The Voltage–Current Characteristics and Photoelectric Effect of Fullerene C60–N-Isoamyloisatin 4-Methylphenylhydrazone Heterostructures/ Gusev, A.N., Mazinov, A.S., Shevchenko, A.I. et al.//*Tech. Phys. Lett.*-2019.- 45,p. 997–1000.
252. Gusev A. Research of heterojunctions based on the system of fullerene and hydrazone / Gusev, A.N., Mazinov, A.S., Shevchenko, A.I., ..., Gurchenko, V.S., Braga, E.V. // *Applied Physics* – 2019.– (6), с. 48-53.
253. Мазинов А. Взаимодействие электромагнитного излучения оптического и СВЧ диапазонов с органическими пленками изатинов. / Мазинов А.С.// *Электромагнитные волны и электронные системы.*- 2020.- Т. 25. № 3. С. 29-36.
254. Mazinov A. Absorbing and Conductive Properties of Thin Fullerene and Aluminum Films/Mazinov A.S., Tyutyunik A.S., Gurchenko V.S., et al.//*International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, IEEE-2020-p.47-50.DOI:10.1109/APEDE48864.2020.9255600, APED-20.*
255. Мазинов А. Взаимосвязь оптических коэффициентов сверхтонких металлических пленок и геометрических параметров морфологии их поверхностей/Мазинов А.С.// *Сибирский физический журнал.* 2020. Т. 15, № 2. С. 5–13. DOI 10.25205/2541-9447-2020-15-2-5-13.
256. Borisov A. Influence of powerful pulse electromagnetic fields on household devices/A.A. Borisov, V.V. Starostenko, E.V. Grigorev, A.S. Mazinov et al.//*15th International Crimean Conference Microwave & Telecommunication Technology-2005.-V.2, p.699-700.*
257. Григорьев Е. Воздействие импульсных электромагнитных полей на бытовые приборы с жидкокристаллическими экранами./Григорьев Е.В., Зуев С.А., др. //Прикладная радиоэлектроника, ХТУРЕ, Харьков 2005.- том 2, №2, С.232-235, ХТУРЕ, 2005.
258. Mazinov A. Nanostructural semiconductors based on powder

- technology/Mazinov, A.S., Shevchenko, A.I., etc.//CriMiCo 2014 - 2014 24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings, 2014.- 6959611, p. 740-741.
259. Mazinov A. The offset of the quantum interband transitions in non-crystalline semiconductors / A. Mazinov, A. Shevchenko // Optical and Quantum Electronics. – 2015. – Vol. 47, № 7. – p. 1659-1669.
260. Gusev A. Spectral and conductive properties of film heterostructures based on fullerene-containing material and 4-methylphenylhydrazone N-isoamilisatine/Gusev A.N., Mazinov A.S. et al.//Radioelektronika,Nanosistemy, Informacionnye Tehnologii–2019.–11(3),p.331-336.
261. Mazinov A. Nanodimensional heterostructures, from experiment to theory/Mazinov, A.S., Bahov, V.A., etc.//CriMiCo 2011 - 2011 21st International Crimean Conference: Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings, 2011.- 6069154, с. 793-794.
262. Мазинов А. Токовые характеристики нанокристаллического порошкового кремния, полученного методом высокотемпературного плазмохимического синтеза / А.С. Мазинов и др. // Экологический в. н. ц. Черноморского экономического сотрудничества. – 2017. – №1. – С. 59–64.
263. Mazinov A. Influence of aperiodicity of nanoscale structures on the resistance / Mazinov, A.S. etc.//КриМуКо 2010 CriMiCo - 2010 20th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings, 2010.- 5632863, с. 840-841.
264. Forsh P. Impedance Spectroscopy of Polyaniline Films Modified by Carbon Particles/Forsh P., Tameev A., Mazinov A., Gribkova O., Tedoradze M., etc.// Journal of Russian Laser Research, 2019.- 40(3), p.249-254.
265. Starostenko V. A study of microwave radiation absorption in ultrathin conducting films / Starostenko, V.V., Orlenson, V.B., Mazinov, A.S., Fitaev, I.S.// Technical Physics – 2020. – V.65, № 8. – P. 1296–1300.
266. Старостенко В. Оптические свойства и динамика наноразмерных плёнок алюминия/ Старостенко В.В., Мазинов А.С. и др.// 28-я Международная Крымская конференция СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии.Т. 4. – Севастополь. – 2018. – С. 1017-1021. 2018.
267. Мазинов А. Взаимосвязь толщины наноразмерных плёнок алюминия и их рабочих спектров в видимом и ближнем ИК диапазонах/Мазинов А.С., Шевченко А.И., Карпенко Н.И. и др. // Материалы XXIV международной конференции Оптика и спектроскопия конденсированных сред, Краснодар, 2018.
268. Андреев В. Спектральные характеристики пленок хрома нанометровой толщины в терагерцовом диапазоне частот/В.Г. Андреев, А.А. Ангелуц, В.А.

- Вдовин, В.Ф. Лукичев//Письма в ЖТФ. Т. 41, вып. 4., 2015, С. 52-60.
269. Bykov M. Optical spectral characteristics of thin-film constructions on the basis of hydrogenated amorphous silicon/Bykov, M.A., Mazinov, A.S.//Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2005.- 7008700811.
270. Мазинов А. Спектральные и проводящие характеристики тонкопленочных структур на основе фуллерена / А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.И. Шевченко, др. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества.- 2019.- Т.16, №2. С.48–58.
271. Бахов В. Влияние структурной неоднородности на проводимость полупроводниковых материалов./В.А. Бахов, А.С.Мазинов, Е.А. Наздёркин, Л.Д. Писаренко.//Электроника и связь – 2011.- Т.4(63). - с.11-14.
272. Бахов В. Детализация локализованных уровней неупорядоченных полупроводниковых структур / В.А. Бахов, А.С. Мазинов, Л.Д. Писаренко // Электроника и связь. – 2010. – Т. 1 (54). – С. 12-16.
273. Mazinov A. Structure and conductive properties of C60 films and fullerene-containing materials deposited using aromatic and non-aromatic solvents/Mazinov A.S. et al.//ITM Web of Conferences-2019-30,08010.
274. Starostenko V. Quantum-Mechanical Approach to the Description of the Interaction between Microwave Radiation and Conducting Thin Films./V. V. Starostenko, V. B. Orlensona, A. S. Mazinova, L. N. Akhramovich//Technical Physics Letters – 2020. – V.46, № 5. – P. 450 – 453.
275. Слипченко Н. Модель токопереноса носителей в тонких фотопреобразующих пленках на основе a-Si:H./Слипченко Н.И., Быков М.А., др. // Вісник Сумського державного університету. Серія фізика, математика, механіка – 2008. – №2, с.151-156.
276. Мазинов А. Влияние структурных особенностей фуллеренсодержащего материала на его резистивные свойства / А.С. Мазинов, К.В. Работягов, др. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2018. – Т. 15, №2. – С. 86-93.
277. Мазинов А. Влияние структурных особенностей фуллеренсодержащего материала на его резистивные свойства при осаждении из раствора/А.С. Мазинов, В.С. Гурченко // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества–2018–№4, С.85-92.
278. Слипченко Н. Численно-аналитическая модель переноса носителей в фотопреобразователях на гетеропереходах a-Si:H – c-Si./Слипченко Н.И., др.//Автоматизированные системы управления и автоматики, Харьков. нац. университет радиоэлектроники, в. 139 - 2007. –с. 43-47.
279. Mazinov A. Localized States of Nanodimensional Semiconductor Structures / A.S. Mazinov, et al. // 19th International Crimean Conference Microwave &

- Telecommunication Technology (CriMiCo'2009): materials of conference in 2 vol. Sevastopol.–2009.-Vol.2.-Pp. 623-624. 2009.
280. Быков М. Модель фотогенерации и переноса носителей в структуре a-Si:H/c-Si./Быков М.А., Быков А.М., ЗуевС.А., Мазинов А.С., Слипченко Н.И., Унжаков Д.А.// Прикладная радиоэлектроника-2008.- Том 7, №1, с.71-76.
 281. Mazinov A. The Quantization of the Absorption Spectrum for Amorphous Semiconductor Films / A.C. Mazinov, A.I. Shevchenko // Proceedings of the International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”.Sumy – Alushta. – 2013. -Vol. 2, № 1, 01NTF13-1, 2pp., 2013.
 282. Bahov V. Detailing of localized levels of disordered semiconductor structures./Bahov, V.A., Mazinov, A.C., Pisarenko, L.D.// Elektronika i svyaz - 2010. - 1(54), 12–16. 2010.
 283. Мазинов А. Описание взаимодействия квантового излучения с аморфными пленочными структурами / А.С. Мазинов, В.А. Бахов, М.А. Быков // Прикладная радиоэлектроника. – 2013. – Т. 12, вып. 3. – С. 447-451., ПР, 2013.
 284. Mazinov A. Description of interaction of quantum radiation with amorphous film structures. / Mazinov, A.S., Bahov, V.A., Bykov, M.A. // Appl. Radio Electron. Sci. J. - 2013. - 12(3), 447–451. 2013.
 285. Bykov M. Study of the physical processes in the amorphous silicon films at different hydrogen concentrations in plasma/ Bykov M., Bykov A, Mazinov A., Slipchenko N.// Vesnik of the SumSU. Series Physics, mathematics, mechanics, 2008, №1, pp.176–180.
 286. Mazinov A. Localized States of Nanodimensional Semiconductor Structures / A.S. Mazinov, et al. // 19th International Crimean Conference Microwave & Telecommunication Technology (CriMiCo'2009): materials of conference in 2 vol. Sevastopol.–2009.-Vol.2.-p. 623-624.
 287. Власов С. Способ изготовления полупроводниковых структур./Власов С.И., Насиров А.А., Мазинов А.С.//Авторское свидетельство №1797405 Заявка №4877644- 1992 г. АС, 1992.
 288. Шевченко А. Модификация модели Кронига-Пенни для описания отклонений от атомной периодичности / А.И. Шевченко, В.Б. Орленсон, А.С. Мазинов, В.А. Лукьяненко // Учёные записки КФУ им. В.И. Вернадского. С. Биология, химия". – 2015. – Т. 1 (67), № 3. – С. 132-139. 2015.
 289. Мазинов А. Описание дефектности аморфных полупроводников / А.С. Мазинов, А.И. Шевченко // 6-я Украинская научная конференция по физике полупроводников. Материалы конференции. – Черновцы. – 2013. – С. 118–119., Черновцы, 2013.
 290. Мазинов А. Тонкопленочные структуры на основе аморфного кремния./ Мазинов А.С., Лисовец Е.В., Каравайников А.В.//Ученые записки

- Таврического национального университета, Серия Физика 2002.- Том 3, с.69-73.
291. Мазинов А. Девиация диффузионных констант и её влияние на профиль мелко залегающего р-п перехода. Техническая электродинамика: тем. вып. Силовая электроника и энергоэффективность / А. Мазинов, Л. Писаренко, А. Шевченко. // - 2012. – Ч. 1. – С. 204- 208.
 292. Шевченко А. Влияние неупорядоченности и дефектных состояний на коэфф. поглощения немонокристал-кого кремния в видимой и ИК области спектра/А.И. Шевченко, др.//Материалы XXIII между-ой конференции Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Краснодар, 2017.-С.89-93. ММК, 2017.
 293. Шевченко А. Влияние неидеальности кристаллической структуры и условий диффузии на формирование мелкозалегающего р-п перехода / А.И. Шевченко, А.С. Мазинов, Н.Э. Арутинов // Э. в. научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2017. – №1. – С. 74–82.
 294. Mazinov A. The asymmetry of the distribution density volume uncompensated charge at the metallurgical p-n junction/Mazinov, A.S., Shevchenko, A.I., Bykov, M.A.//Journal of Nano- and Electronic Physics, 2012. - 4(3),03026.
 295. Березин А. Технология и конструирование интегральных микросхем/ А.С. Березин, О.Р. Мочалкина. // – М: Радио и связь, 1992.– С.320.
 296. Шевченко А. Компьютерная программа для расчёта и построения зонной диаграммы полупроводникового диода на основе немонокристаллического материала / Шевченко А.И., Мазинов А.С. и др. // заяв. правооблад. КФУ им.Вернадского(RU)–2017.–№ 2017610108.
 297. Mazinov A. Analysis of Model Approaches for Description of a Near-Surface p-n Junction / А.С. Mazinov, А.И. Shevchenko// Telecommunications and Radio Engineering. – 2013. – Vol. 72, Issue 17. – Pp. 1601-1611., 2013.
 298. Mazinov A. Theoretical investigations of photogeneration processes in wide-band-gap semiconductors with a variable energy gap/Mazinov A.S., Pashaev E.K. //Applied Solar Energy. 1997, V.33, n.2. p.5-8., 1997.
 299. Шевченко А. Численно-аналитический подход и рабочие характеристики фронтальных р-п переходов / А.И. Шевченко, А.С. Мазинов, Л.Д. Писаренко // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2013. – Специальный выпуск. Том 1. № 8 (114). – С. 182–186.