

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет»

Кафедра физики твердого тела

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к выполнению лабораторных работ № 1-4 по дисциплине
«Перспективные наноструктурированные материалы»
для студентов направления 28.03.01 «Нанотехнологии и
микросистемная техника» (профиль «Компоненты микро- и
наносистемной техники») очной формы обучения

Воронеж 2022

Составитель канд. физ.-мат. наук А.В. Костюченко

УДК 539.3, 538.9

Методические указания к выполнению лабораторных работ № 1-4 по дисциплине «Перспективные наноструктурированные материалы» для студентов направления 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» (профиль «Компоненты микро- и наносистемной техники») очной формы обучения ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»; сост. А.В. Костюченко. Воронеж, 2022. 39 с.

Методические указания содержат теоретические и практические сведения о методах получения перспективных наноструктурированных материалов.

Ил. 35. Библиогр.: 12 назв.

Ответственный за выпуск зав. кафедрой
д.-р физ.-мат. наук, проф. Ю.Е. Калинин

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

2022

Лабораторная работа №1

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Цель работы: ознакомление с устройством высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) на базе установки УВН-74; освоение методик получения пленок сложных оксидов методом ВЧМР; проведение процесса вакуумного осаждения нанокристаллических пленок гидроксипатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и ниобата лития LiNbO_3 ; проведение контроля толщины полученных пленок.

1. Введение

Метод получения тонких пленок путем магнетронного распыления является одной из разновидностей ионного распыления. Он основан на распылении материала за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа (обычно аргона), образующимися в плазме аномального тлеющего разряда. Для повышения эффективности ионизации рабочего газа и создания над поверхностью катода-мишени области плотной плазмы разряд локализуется в неоднородных скрещенных электрическом и магнитном полях. Магнетронное распыление осуществляют как на постоянном, так и на переменном токе. В магнетронных распылительных системах постоянного тока для возбуждения и поддержания тлеющего разряда необходимо, чтобы оба электрода были проводящие и находились в непосредственном контакте с зоной плазмы, поэтому распыление на постоянном токе эффективно для металлов, но не позволяет распылять диэлектрические материалы. Избежать проблемы позволяет использование периодических разрядов, возбуждаемых переменным электрическим полем, реализованное в высокочастотных магнетронных распылительных системах.

Основные эффекты, имеющие место в периодических разрядах, определяются соотношением между характерными частотами плазменных процессов и частотой приложенного поля. Целесообразно рассмотреть следующие случаи (для простоты в рамках процессов в диодной системе, представляющей собой два плоских электрода без наложенного магнитного поля):

В случае **низких частот** ($10^2 - 10^3$ Гц) приложенного поля ситуация близка к реализуемой в постоянном электрическом поле. Возникает последовательность кратковременных разрядов постоянного тока с чередующейся полярностью напряжения. Если характерная частота гибели зарядов ν_d меньше частоты поля ω ($\nu_d \geq \omega$), заряды после изменения знака поля успевают исчезнуть раньше, чем величина поля достигнет значения

достаточного для поддержания разряда. За период изменения поля разряд будет дважды гаснуть и поджигаться. Напряжение повторного зажигания разряда зависит от частоты: чем выше частота, тем меньшая доля электронов успеет исчезнуть за время существования поля, тем ниже потенциал повторного зажигания. Поскольку для поддержания низкочастотного разряда необходимы вторичные электроны, эмитируемые электродами, при уменьшении давления газа (p) разряд погаснет при том же значении $p_{\text{мин}}$, что и соответствующий ему разряд на постоянном токе.

В случае **промежуточных частот** приложенного поля характерные частоты плазменных процессов соизмеримы и несколько меньше частоты поля ($\nu_d \leq \omega$). При этом состояние разряда не успевает “следить” за изменением питающего напряжения. Электроны с энергиями, достаточными для ионизации газа, помимо вторичной электронной эмиссии из электродов образуются за счет колебаний в переменном поле. С ростом частоты происходит постепенное снижение $p_{\text{мин}}$.

В случае **высоких частот (1 - 100 МГц)** приложенного поля выполняется условие $\nu_d \ll \omega$, и состояние разряда не успевает измениться за полупериод, при этом концентрация электронов также практически не меняется. Если расстояние, проходимое электронами в направлении поля, много меньше расстояния между электродами, то последние уже не играют роли в поддержании разряда.

В переменном поле в вакууме свободный электрон колеблется со скоростью, сдвинутой по фазе на 90° относительно напряженности приложенного поля. При бесстолкновительных колебаниях он не поглощает энергию приложенного поля. В результате рассеяния простое гармоническое движение электрона становится беспорядочным, компонента скорости электрона может нарастать от столкновения к столкновению до тех пор, пока его энергия не станет достаточной для ионизирующего столкновения с атомом газа. Поэтому для поддержания ВЧ разряда необязательно высокое напряжение на катоде, необходимое для получения вторичных электронов путем эмиссии с катода в случае разряда в постоянном токе.

В большей части разрядного промежутка плазма электронейтральна. Однако около электродов электронный газ, совершая колебания относительно ионов (колебания ионов в силу высокой массы имеют пренебрежительно малую амплитуду), периодически лишает положительные заряды ионов электронного окружения. Это является основной причиной появления приэлектродных областей пространственного заряда (ОПЗ).

На рис.1 схематически изображена картина колебаний электронов, построенная в предположении: $n_+ = \text{const}$; $n_e = 0$ в приэлектродных слоях; $n_+ = n_e$ в плазме.

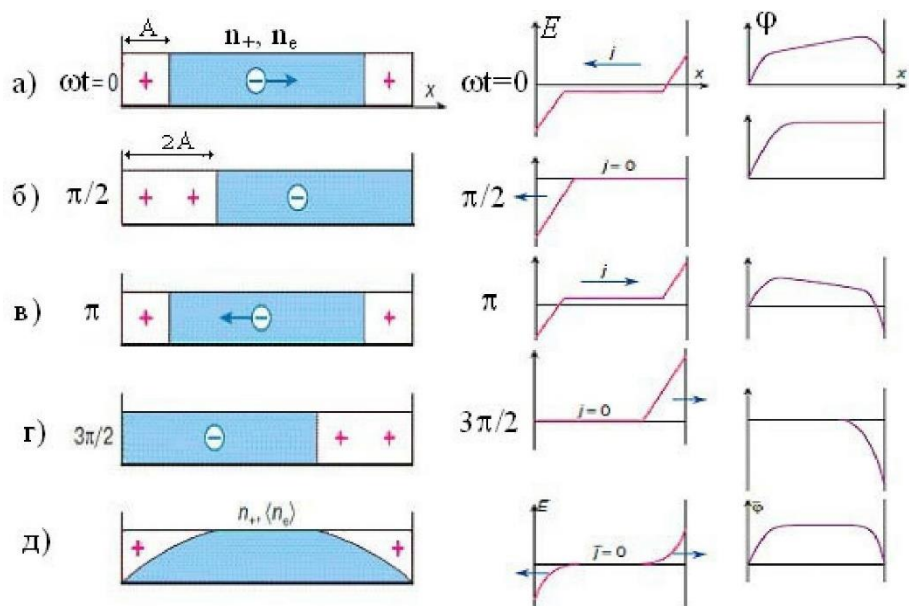


Рис. 1 Схема колебаний электронного газа (n_+ , n_e – плотность ионов и электронов, соответственно), электрического поля E и потенциала ϕ в разрядном промежутке (а-г). Приведены также средние значения за период (д)

В момент $t=0$, плазма заполняет среднюю часть промежутка, и около электродов образуются одинаковые положительно заряженные слои толщины A . Через четверть периода, при $\omega t = \pi/2$, электроны сдвинулись до конца вправо, и у левого электрода обнажился ионный слой толщины $2A$. Поскольку в газовом промежутке появляется нескомпенсированный положительный заряд, электронейтральная плазма обладает неким постоянным положительным потенциалом V по отношению к электродам. Он равен среднему за период потенциалу плазмы (потенциалы электродов в среднем равны нулю). Ионы, вылетающие из плазмы вследствие теплового движения, ускоряются в постоянном среднем поле $E = V/A$, и бомбардируют мишень, помещенную на один из электродов.

В системах распыления все заземленные элементы распылительной камеры являются одним из электродов. В качестве другого электрода используют распыляемую мишень. Поскольку площадь заземленного электрода много больше, постоянный потенциал плазмы гораздо выше относительно мишени.

В случае высокочастотных магнетронных распылительных систем (ВЧМРС) для концентрации плазмы в пространстве около мишени и более интенсивной бомбардировки мишени ионами применяется магнитное поле (как правило, поперечное). При магнитной индукции $0,01 - 0,02$ Тл

практически все приложенное к разряду ВЧ- напряжение падает в ОПЗ вблизи ВЧ-электрода.

Напряженность ВЧ-поля в плазме достаточно мала (несколько В/см), так что можно пренебречь его влиянием на траекторию движения быстрых (способных производить ионизацию) электронов плазмы, поэтому их траекторию можно представить в виде спирали, ориентированной вдоль силовых линий магнитного поля. Основным источником ионизации являются электроны, образованные в плазме и ускоренные ВЧ- полем на границе плазма/ОПЗ; энергия этих электронов составляет несколько десятков электрон-вольт. Степень ионизации плазмы ВЧ-разряда в поперечном однородном магнитном поле повышается до 10^{-5} - 10^{-4} (в диодных ВЧ-системах степень ионизации плазмы составляет около 10^{-7}).

Реально используемый диапазон частот при ВЧ-распылении не слишком велик. Это связано с тем, что работающие установки могут создавать помехи радиосвязи. Международными договоренностями выделены несколько частот для промышленных установок. Наиболее употребительными являются частоты 13.56 МГц и 2450 МГц.

2. Описание высокочастотной магнетронной распылительной системы

ВЧМР реализуется в установке для вакуумного напыления УВН-74. Принципиальная вакуумная схема установки приведена на рис. 2.

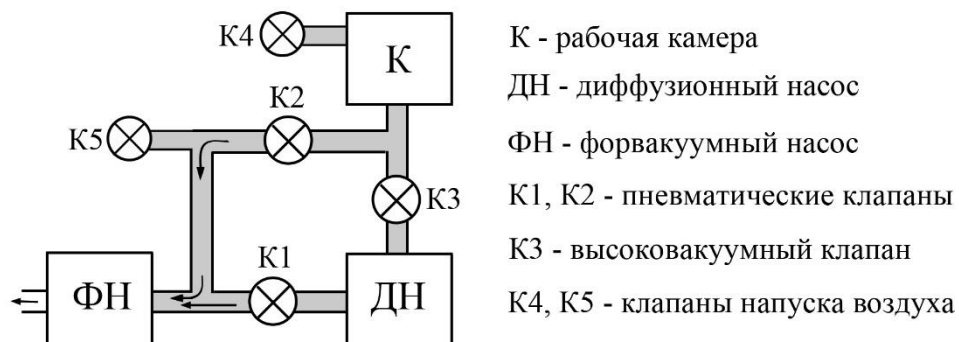


Рис. 2 Основные узлы вакуумной системы УВН-74

Основные узлы **вакуумной системы** включают в себя вакуумную камеру с расположенными в ней магнетроном с распыляемой мишенью и нагреваемым подложкодержателем; форвакуумный насос (НВПР-16-066), предназначенный для получения низкого вакуума в системе (до $3 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст.); диффузионный паромасляный насос, предназначенный для получения высокого вакуума в камере (до $1 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст.); вакуумные магистрали; пневматические и механические вакуумные клапаны.

Использование ионных методов нанесения пленок требует поддержания рабочего давления во время проведения технологического процесса на уровне 10^{-3} - 10^{-4} мм. рт. ст. Для этого установка вакуумного напыления оснащена системой питания рабочим газом, состоящей из баллона с Ar, редуктора понижения давления и игольчатого натекателя, позволяющего регулировать подачу газа в вакуумную камеру.

Электрическая схема ВЧМРС (рис. 3) включает в себя генераторный блок УВ-1, состоящий из генератора ГУ-84б переменного тока промышленной частоты 13,56 МГц и блока питания типа БП-94, блок согласования, планарный магнетрон. Максимальная мощность ВЧ генератора – 1000 Вт.

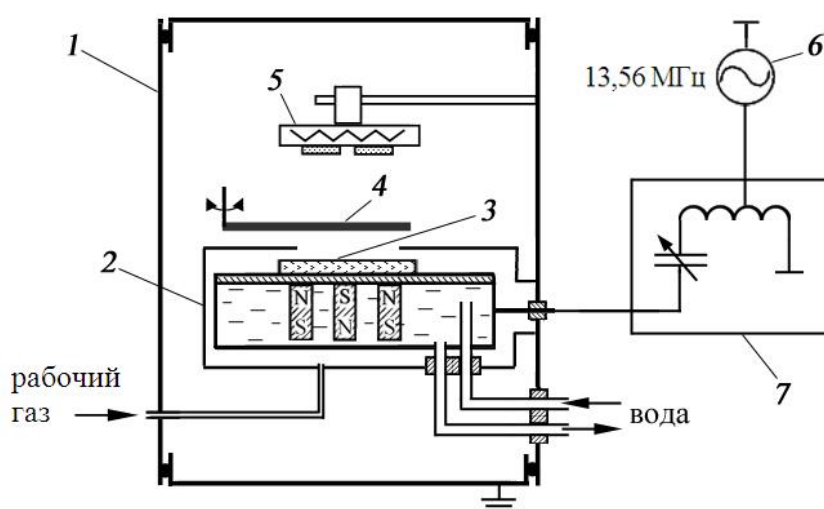


Рис. 3. Схема узлов ВЧМРС: 1 – вакуумная камера, 2 – магнетрон, 3 – распыляемая мишень, 4 – заслонка, 5 – подложкодержатель, 6 – ВЧ-генератор, 7 – блок согласования

3. Порядок выполнения работы

3.1. Подготовка вакуумной системы установки УВН - 74М к работе

- 3.1.1. Включить общий рубильник 380 В.
- 3.1.2. Открыть кран подачи воды в диффузионный насос УВН-74М, проконтролировать наличие воды.
- 3.1.3 Открыть редуктор баллона со сжатым воздухом для питания пневматических клапанов.
- 3.1.4 Нажать кнопку «СЕТЬ» на блоке управления вакуумной системой (БУВС).
- 3.1.5 Нажать кнопку «НФ» (насос форвакуумный) на БУВС.
- 3.1.6 Нажать кнопку "ПК1" (открытие клапана диффузионного насоса К1) на БУВС и произвести откачку диффузионного насоса до получения остаточного давления $8 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. Контроль

остаточного давления производится ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2П.

3.1.7 Включить нагреватель диффузионного насоса (ДН) нажатием кнопки "НД" на БУВС.

3.1.8 После разогрева диффузионного насоса (40-50 мин.) залить азот в азотную ловушку.

3.2. Установка подложек (производится во время разогрева ДН)

3.2.1 Предварительно проверив, что высоковакуумный клапан (К3) находится в закрытом состоянии (рукоятка поднята вверх и застопорена), открыть клапан напуска воздуха (К4), расположенный на боковой стенке вакуумной камеры.

3.2.2 Открыть зажимы крышки камеры, отвести крышку от камеры, перемещая на роликах по направляющим.

3.2.3 Установить мишень (по заданию преподавателя ГА или LiNbO_3) в медном держателе на водоохлаждаемое основание (электрод) магнетрона.

3.2.4 Закрепить на подложкодержателе подложку и термопару.

3.2.5 Зафиксировать подложкодержатель на заданном расстоянии от мишени, присоединить к подложкодержателю кабель нагрева.

3.2.6 Закрыть мишень заслонкой.

3.2.7 Закрыть крышку вакуумной камеры, закрыть зажимы.

3.3 Откачка вакуумной камеры

3.3.1 Откачать вакуумную камеру установки механическим насосом. Для этого закрыть клапан диффузионного насоса (К1), отжав кнопку «ПК1», открыть клапан предварительного вакуума в камере (К2), нажав кнопку «ПК2» на БУВС (**последовательность не нарушать!**). Включить вакуумметр предварительного вакуума в камере ВТБ-1.

3.3.2 При достижении в камере вакуума не хуже $6 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. (40 дел. на шкале ВТБ-1 в режиме «ВВ»), закрыть клапан предварительного вакуума в камере (К2), отжав кнопку «ПК2», открыть клапан диффузионного насоса (К1), нажав кнопку «ПК1», вручную открыть высоковакуумный клапан (К3). Включить вакуумметр высокого вакуума в камере ВМБ-14.

3.4 Распыление

3.4.1 Открыть краны охлаждения магнетрона и вакуумной камеры.

3.4.2 Вращением ручки ЛАТРа (на стойке под вакуумной камерой) подать на нагреватель подложкодержателя напряжение. Нагреть

подложку до требуемой температуры, контролируя температуру термопарой.

3.4.3 Включить рубильник 380 В генераторного блока.

3.4.4 Установить требуемую мощность переключателем «УРОВЕНЬ» на панели управления генераторным блоком (ПУГБ) (рис. 4) (200 Вт для мишени ГА, 100 Вт для мишени LiNbO_3); выставить режим «ручн.» в настройках блока согласования.

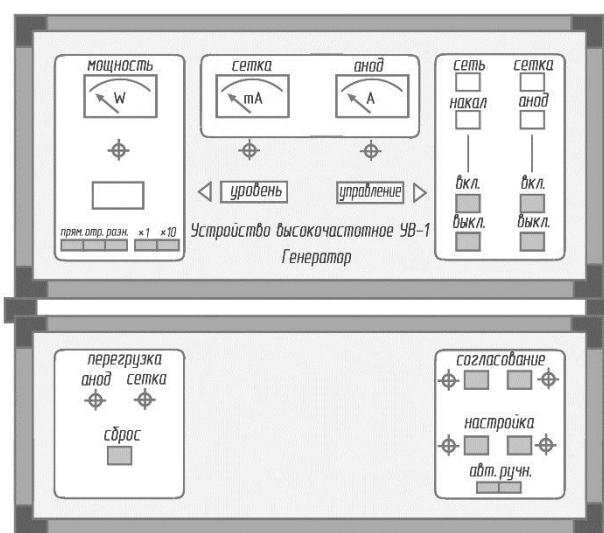


Рис. 4 Панель управления генераторным блоком МРС

3.4.5 Подать в вакуумную камеру аргон. Для этого открыть вентиль баллона с аргоном, редуктором установить давление 2,5-3 атм. С помощью игольчатого натекателя, расположенного на задней крышке камеры, установить расход аргона, при котором давление в вакуумной камере установки составит $1 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст.

3.4.6 Произвести включение генератора кнопкой «НАКАЛ-ВКЛ.» на ПУГБ.

3.4.7 По истечении пяти минут зажечь плазму включением анодного напряжения кнопкой «АНОД-ВКЛ.» на ПУГБ.

3.4.8 Уменьшая игольчатым натекателем подачу аргона, понизить давление в вакуумной камере до $1 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.

3.4.9 Кнопками «СОГЛАСОВАНИЕ» на ПУГБ отрегулировать подстроечный конденсатор до получения минимального значения отраженной мощности;

3.4.10 В течение 10-15 мин. произвести предварительное распыление мишени.

3.4.11 Открыть заслонку вращением винта соответствующего привода.

- 3.4.12 Произвести нанесение пленки, контролируя параметры распыления, температуру подложки.
- 3.4.13. Кнопками «АНОД-ВЫКЛ.» и «НАКАЛ-ВЫКЛ.» на ПУГБ произвести отключение анодного напряжения и накала . Перекрыть игольчатый натекаТЕЛЬ и редуктор на баллоне с аргонем. Отключить нагрев подложки. Не ранее чем через пять минут после отключения анодного напряжения прекратить обдув лампы генератора отключением рубильника генераторного блока.

3.5 Извлечение подложки

- 3.5.1 После остывания подложкодержателя перекрыть краны охлаждения камеры и мишени. **Кран охлаждения ДН не перекрывать!**
- 3.5.2 Отключить вакуумметры ВТБ-1, ВМБ-14. **Закрывать высоковакуумный клапан!**
- 3.5.3 Произвести напуск воздуха в камеру.
- 3.5.4 Открыть крышку, извлечь подложку с осажденной пленкой.

3.6 Выключение установки

- 3.6.1 Закрывать крышку вакуумной камеры, откачать механическим насосом до вакуума не хуже $1 \cdot 10^{-1}$ мм. рт. ст. согласно п. 3.1;
- 3.6.2 Закрывать клапан предварительного вакуума в камере (К2), отжав кнопку «ПК2», открыть клапан диффузионного насоса (К1), нажав кнопку «ПК1». Выключить нагрев ДН, отжав кнопку "НД".
- 3.6.3 Охлаждать ДН не менее 40 минут.
- 3.6.4 После охлаждения ДН закрыть клапан диффузионного насоса (К1), отжав кнопку «ПК1».
- 3.6.5 Отключить кнопкой «ФН» форвакуумный насос;
- 3.6.6 Напустить воздух в форвакуумный насос, вынув заглушку (К5) из магистральной трубы.
- 3.6.7 Выключить тумблер «Сеть».
- 3.6.8 Выключить общий рубильник 380 В.

3.7 Произвести измерение толщины полученной пленки с помощью микроинтерферометра (МИИ-4).

4. Контрольные вопросы

1. Особенности плазменного разряда низкого давления в периодическом электрическом поле.
2. Формирование области пространственного заряда в периодическом высокочастотном разряде.
3. Принцип высокочастотного магнетронного распыления.

4. Области применения высокочастотного магнетронного распыления.

Литература

1. Технология тонких пленок. Том 1. Справочник. Под редакцией Л. Майссела, Р.Глэнга., М.: Советское радио. Редакция литературы по электронной технике, 1977, 664 с.

2. Райзер Ю.П. Физика газового разряда, М.: Наука, 1992, 536 с.

3. Кузьмичёв А.И.. Магнетронные распылительные системы. Книга 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления, Киев: Аверс, 2008, 244 с.

4. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы, М.: Радио и связь, 1982, 73 с.

Лабораторная работа №2

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ МЕТОДОМ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ

Цель работы – ознакомление с методикой активации твердофазных реакций с образованием тугоплавких материалов путем импульсной фотонной обработки (ИФО); получение практических навыков синтеза эпитаксиальных пленок карбида кремния (SiC) на поверхности монокристаллического кремния (Si) в процессе ИФО

1. Теоретическое введение

Пленки карбида кремния

Интенсивное развитие нано-микроэлектроники в последние годы требует появления новых свойств полупроводников со значительно более высокими, чем у кремния Si и арсенида галлия GaAs пробивными электрическими полями, большой подвижностью электронов и скоростью насыщения носителей, более высокой теплопроводностью. Наиболее перспективными материалами, обладающими подобными свойствами считаются, на сегодняшний день, такие широкозонные полупроводники как: карбид кремния SiC, нитрид галлия GaN, нитрид алюминия AlN, нитрид бора BN, оксид цинка ZnO.

Тонкие пленки карбида кремния благодаря своим уникальным свойствам (высокая химическая, механическая и радиационная стойкость, широкая ширина запрещенной зоны (от 2,3 эВ до 3,3 эВ), высокая подвижность носителей тока (для электронов от $500 \text{ см}^2 / \text{в}\cdot\text{с}$ до $1000 \text{ см}^2 / \text{в}\cdot\text{с}$, для дырок приблизительно $200 \text{ см}^2 / \text{в}\cdot\text{с}$), высокая теплопроводность и электрическая прочность) привлекают к себе внимание как в области физики полупроводников, так и в области технологии новых полупроводниковых приборов силовой, СВЧ и оптоэлектроники. Карбид кремния обладает большим интервалом температур р-п-перехода без ухудшения характеристик, благодаря этому может применяться в условиях высоких температур; при обычных температурах в приборах, отдающих большую мощность; в приборах с большой плотностью тока.

Для синтеза кристаллических пленок SiC в настоящее время используются различные способы: несколько вариантов химического газофазного осаждения, эпитаксия из молекулярных пучков, ионно-лучевая эпитаксия, высокочастотное магнетронное распыление, карбидизация кремния, эпитаксия из жидкой фазы, метод катодного распыления и др. При выборе способа исходят из требований как к параметрам пленок (по структуре, субструктуре, свойствам), так и к предельно допустимым температурным режимам синтеза. Одним из наиболее перспективных

методов синтеза эпитаксиальных нанокристаллических пленок SiC является импульсная фотонная обработка.

Импульсная фотонная обработка

Импульсная фотонная обработка (ИФО) перспективна для

- Синтеза пленок силицидов металлов
- Формирования омических контактов
- Диффузии (создания центров рекомбинации неосновных носителей тока в кремнии)
- Отжига имплантированных слоев при создании $p^+ - n^-$ переходов в полупроводниковых системах
- Рекристаллизация пленок
- Геттерирования полупроводников
- Синтеза пленок оксидов
- Синтеза пленок полупроводниковых соединений
- Синтеза пленок карбидов металлов и кремния
- Нанокристаллизации аморфных сплавов
- Поверхностного упрочнения металлических сплавов

Активация ИФО синтеза пленок различных материалов при твердофазном взаимодействии компонентов позволяет ускорить реакции фазообразования, управлять дисперсностью структуры, локализовать у свободной поверхности диффузионные процессы.

Механизм ионизационного ускорения отжига, согласно различным моделям, заключался в изменении зарядового состояния дефектов, преимущественной рекомбинации неравновесных носителей на несовершенствах решетки разрыве связей и в изменении потенциальной энергии компонентов, пар Френкеля

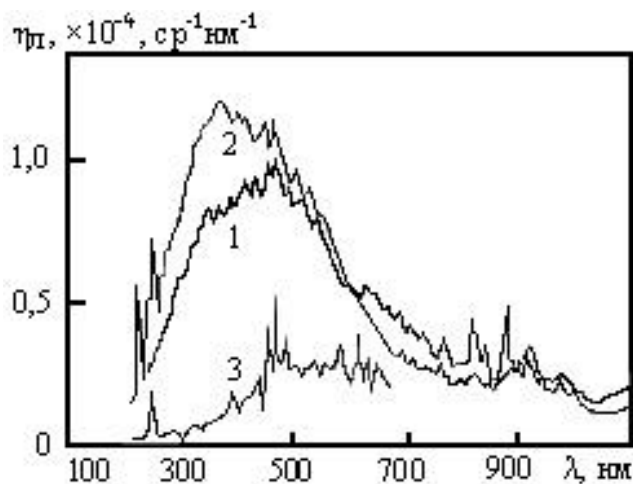
Возможный механизм ускорения твердофазных превращений при ИФО:

- возбуждение электронной подсистемы облучаемого материала,
- возбуждение колебательных мод, которые находятся в сильной связи с возбужденными электронными состояниями,
- передача очень большой энергии (по сравнению с обычными тепловыми процессами, существующими при термодинамическом равновесии) колебательным модам, находящимся в сильной связи с центром электронного возбуждения,
- активация твердофазных процессов со смещением их начала на оси измеряемых температур в сторону более низких.

В газоразрядных источниках света излучение обусловлено внутриатомными электронными переходами. В зависимости от давления газа лампы такого типа делятся на лампы низкого, высокого и сверхвысокого давлений. Обычно рабочим газом ламп накачки является

ксенон. Ксеноновые лампы просты в эксплуатации, безопасны, обладают наиболее высоким к.п.д.

Излучение ламп низкого давления представляет собой набор линий, интенсивность которых пропорциональна вероятностям соответствующих электронных переходов. При этом интенсивность излучения в спектральных линиях не может превышать излучения абсолютно черного тела, имеющего ту же температуру. Линии излучения, например, ксенона расположены сравнительно близко. Вследствие соударений между атомами они уширяются, причем уширение растет с ростом плотности газа и его температуры. Оптимальные значения давления газа в лампах составляют $(4 - 13) \cdot 10^4$ Па. На рисунке 1 приведены спектры излучения ксеноновых ламп при различных мощностях излучения. Видно, что с ростом энергии в импульсе спектр излучения становится непрерывным и приближается к спектру абсолютно черного тела. Хорошее соответствие спектру абсолютно черного тела наблюдается в интервале длин волн $(0,5 - 25)$ мкм. При увеличении мощности температура плазмы возрастает, доля ультрафиолета увеличивается, а инфракрасного излучения уменьшается.



1 - удельная мощность разряда $1,1 \cdot 10^{11}$ Вт / м²; 2 - удельная мощность разряда $3,4 \cdot 10^{11}$ Вт / м²; 3 - удельная мощность разряда $1,1 \cdot 10^8$ Вт / м²

Рисунок 1 - Спектральное распределение коэффициента полезного действия (к.п.д.) импульсных трубчатых ксеноновых ламп в единичном телесном угле

Время свечения газоразрядных источников варьируется от микросекунд до непрерывного режима. В отличие от электронных и лазерных пучков импульсные лампы почти автоматически обеспечивают высокую однородность обработки. Преимуществом данного вида обработки является также возможность обработки, как в вакууме, так и на воздухе, либо в атмосфере различных газов.

Устройство установки фотонного отжига УОЛП-1

В установке УОЛП-1 нагрев образцов осуществляется излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250. Установка состоит из трех блоков питания ламп, блока управления, блока контакторов, кварцевого облучателя и модернизированной камеры для отжига образцов в вакууме при $P_{\text{ост.}}=3 \cdot 10^{-3}$ Па, на воздухе и в рабочих газах.

В установке предусмотрено пять режимов работы каждой из ламп ИНП 16/250 за счет включения тиристорных коммутаторов блоков питания на время 3; 4; 5; 5,5; 6 мс в каждом из полупериодов питающего напряжения в течение всего времени термообработки. В зависимости от выбранного режима термообработки время может меняться от 0,01 до 10 сек.

Реактор для обработки в вакууме изготовлен из нержавеющей стали. Ксеноновые лампы, размещенные внутри реакторов, вставлены в кварцевые трубки, наружная поверхность которых покрыта диффузионным отражающим покрытием. На рис.2 показано сечение реактора и расположение в нем ламп ИНП 16/250. Расстояние между лампами составляло 70 мм, а расстояние от лампы до образца - 32 мм.

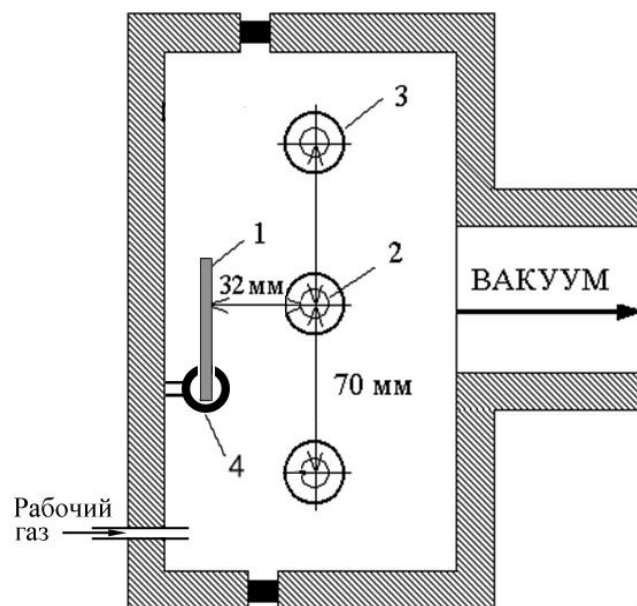


Рис.2. Сечение реактора для импульсной фотонной обработки установки УОЛП-1М: 1- образец, 2 - лампы ИНП 16/250, 3 - кварцевая трубка, 4 – кварцевый держатель

Спектр излучения импульсных ксеноновых ламп ИНП-16/250 охватывает диапазон длин волн 200-1200 нм.

2. Порядок выполнения работы

2.1 Подготовка кремниевых подложек

В качестве подложек используются пластины монокристаллического кремния марки КДБ ориентации (001). Перед использованием кремния произвести освежение его поверхности выдержкой в течение 1-2 мин. в 50% водном растворе HF.

2.2 Работа на установке УОЛП-1М

2.1 Порядок включения

2.1.1 Включить рубильник

2.1.2 Включить автомат защиты

2.1.3 Включить водяное охлаждение установки

2.1.4 Проверить, чтобы положение натекателей и вакуумных затворов находилось в состоянии «закрыто»

2.1.5 Включить блок питания форвакуумного насоса (ФН)

2.1.6 Включить ФН. Залить жидкий азот в ловушку ФН

2.1.7 Включить вакуумметр ВИТ-2

2.1.8 Открыть вакуумный затвор между турбомолекулярным насосом (ТМН) и форвакуумным насосом (ФН)

2.1.9 При достижении остаточного давления в магистрали $5 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. (4 большие деления по термодинамической шкале) включить ТМН тумблером на блоке управления вакуумной системой

2.1.10 Девакуумировать реакционную камеру путем напуска воздуха.

2.1.11 Установить образец в кварцевом держателе согласно схеме на рис. 2.

2.1.12 Перекрыть вакуумный затвор между ТМН и ФН. Открыть вакуумный затвор между ФН и реакторной камерой.

2.1.13 Произвести откачку реакторной камеры до остаточного давления не ниже $5 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст.

2.1.14 Перекрыть вакуумный затвор между ФН и реакторной камерой, открыть вакуумный затвор между ТМН и ФН, открыть высоковакуумный затвор тумблером ««_/_»» на блоке управления вакуумной системой.

2.1.16 При достижении вакуума $5 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. включить высоковакуумную лампу, выставить «0», ток эмиссии, переключить вакуумметр в режим измерения.

2.1.15 Произвести откачку реакторной камеры до остаточного давления не ниже $5 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст.

2.1.16 С помощью игольчатого клапана подать в реакционную камеру пропан-бутановую смесь до остаточного давления $8 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст.

2.2.2 Порядок проведения операций фотонной обработки

2.2.1 Включить вытяжку

2.2.2 Включить компрессор воздушного охлаждения ксеноновых ламп.
Открыть кран подачи воздуха на лампы

2.2.3 Установить время экспозиции с помощью наборного переключателя «регулировка времени» и ток ламп переключателями «регулировка тока» в соответствии с требуемой дозой потока излучения (уточнить у преподавателя). Зависимость дозы энергии потока излучения от тока в лампах и времени ИФО рассчитать по формуле (1):

$$E_{\text{и}} = 0,66 \cdot I \cdot t, \quad (1)$$

где $E_{\text{и}}$ – доза энергии потока излучения, I – ток ксеноновых ламп, t – время обработки.

Градуировка положения тумблеров «регулировка тока» приведена в табл. 1

Таблица 1- Градуировка положений тумблеров регулировки тока ламп

		верхние тумблеры				
N/N		1	2	3	4	5
нижние тумблеры	1	30	84	126	126	216
	2	36	90	132	132	216
	3	42	96	138	138	216
	4	48	102	144	144	216
	5	54	108	150	150	216
	6	60	114	156	156	216
	7	66	120	162	162	216
	8	72	126	168	168	216
	9	78	132	174	174	216
	10	84	138	180	180	216

2.2.4 Включить силовой блок кнопкой «ВКЛ» на панели установки

2.2.5 Зажечь в лампах ИНП 16/250 тлеющий разряд кнопкой «Зажигание».

2.2.6 Визуально проконтролировать наличие тлеющего разряда во всех лампах. При отсутствии тлеющего разряда в одной из ламп повторить п. 2.4-2.5.

2.2.7 Нажать кнопку «Пуск»

2.2.8 Произвести контроль тока ламп по индикаторам

2.2.9 Нажатием кнопки «Сброс» обнулить индикатор времени

2.2.10 Отключить высоковакуумную лампу

2.2.11 Закрывать высоковакуумный затвор нажатием кнопки «_ _» на лицевой стороне блока управления вакуумной системой

2.2.12 Девакуумировать реакторную камеры с помощью натекателя

2.2.13 Открыть дверцу и извлечь образец

2.3. Порядок выключения

2.3.1 Выключить силовой блок кнопкой «Выкл.»

2.3.2 Выключить компрессор и вытяжку

2.3.3 Отключить питание ТМН

2.3.4 Закрывать вакуумный затвор между ТМН ФН

2.3.5 Открыть вакуумный затвор между ФН и реакционной камерой.
Вакуумировать камеру до остаточного давления $8 \cdot 10^{-1}$ мм.рт.ст

2.3.5 Закрывать вакуумный затвор между ФН и реакционной камерой.
Открыть вакуумный затвор между ТМН ФН.

2.3.6 Через 15-20 мин. закрыть вакуумный затвор между ТМН ФН.
Выключить ФН и напустить в него воздух с помощью натекателя

2.3.7 Выключить блок управления вакуумной системой и вакуумметр.

2.3.8 Выключить автомат защиты

2.3.9 Перекрыть подачу воды на установку

2.3.10 Выключить рубильник

2.3 Аттестация синтезированных пленок

На электронографе ЭГ-100М методом дифракции быстрых электронов в режиме «на отражение» получить электронограмму от синтезированной на поверхности кремния пленки. Произвести интерпретацию электронограммы.

Лабораторная работа №3

СИНТЕЗ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Цель работы: синтез нанопористого оксида алюминия методом двухстадийного анодного оксидирования алюминиевых фольг в потенциостатическом режиме.

Задание:

- освоение методики подготовки алюминиевых фольг методом электрохимической полировки;
- освоение методики синтеза нанопористого оксида алюминия методом двухстадийного анодного оксидирования алюминиевых фольг в потенциостатическом режиме;
- установление зависимости характеристик нанопористого оксида алюминия от параметров процесса синтеза (напряжение, температура электролита).

1. Теория метода

Анодное оксидирование металлов и полупроводников, приводящее к формированию на их основе нанопористых пленок и покрытий, является одним из методов синтеза наноразмерных объектов в рамках подхода «сверху вниз». Преимущества электрохимических методов заключаются в том, что они низкотемпературны, относительно просты в реализации и экономически выгодны. Характеристиками получаемых нанопористых структур достаточно легко управлять в широких пределах, варьируя целый ряд параметров процесса анодирования.

Пористые анодные оксидные пленки могут быть выращены на таких материалах, как кремний, фосфид индия, алюминий, титан, олово, ниобий, тантал, гафний и т.д. Одним из наиболее известных пористых оксидных материалов является пористый оксид алюминия, обладающий уникальными ячеисто-пористой структурой (рис. 1, 2), оптическими и диэлектрическими свойствами, а также высокой механической прочностью. Пористый оксид алюминия в настоящее время широко применяется в качестве темплата для синтеза нанотрубок и нанонитей, основы для химических сенсоров и катализаторов, композитных материалов [1]. Его особенная структура, а также возможность синтеза пор с изменяемыми в широком диапазоне характеристиками (в первую очередь - диаметр, глубина пор и расстояние между ними), обуславливают возможность применения его в качестве материала для создания разнообразных мембран.

Интерес к исследованию пористых наноразмерных полупроводниковых структур связан с квантово-размерными эффектами в нанокристаллах, одним из важнейших проявлений которых является фотолюминесценция в

видимой области спектра. Из полупроводниковых пористых материалов наиболее хорошо изучен пористый кремний. Он обладает довольно интенсивной фото- и электролюминесценцией, что позволяет использовать его для создания светоизлучающих устройств, интегрированных с монокристаллическим кремнием.

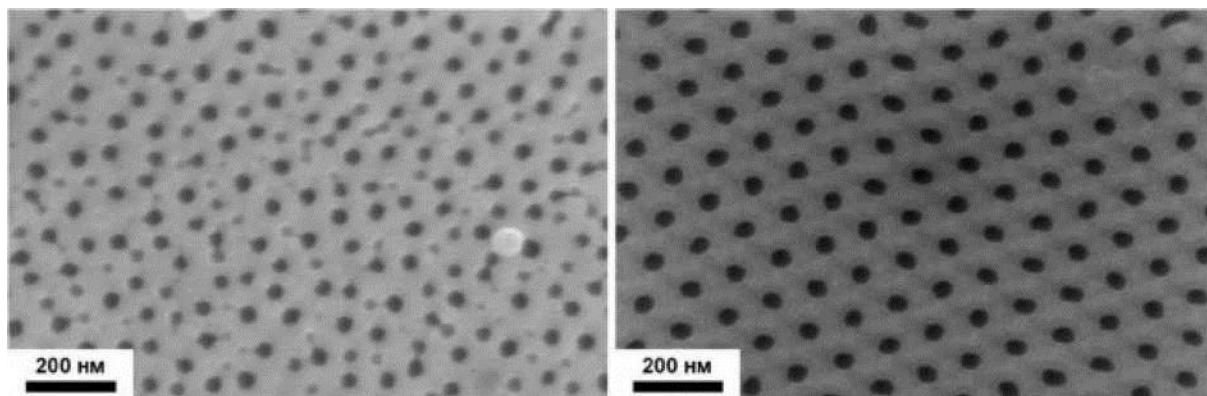


Рис. 1. Структура пористых пленок анодного оксида алюминия (вид сверху): представлена неупорядоченная (слева) и упорядоченная (справа) структура пор [2]

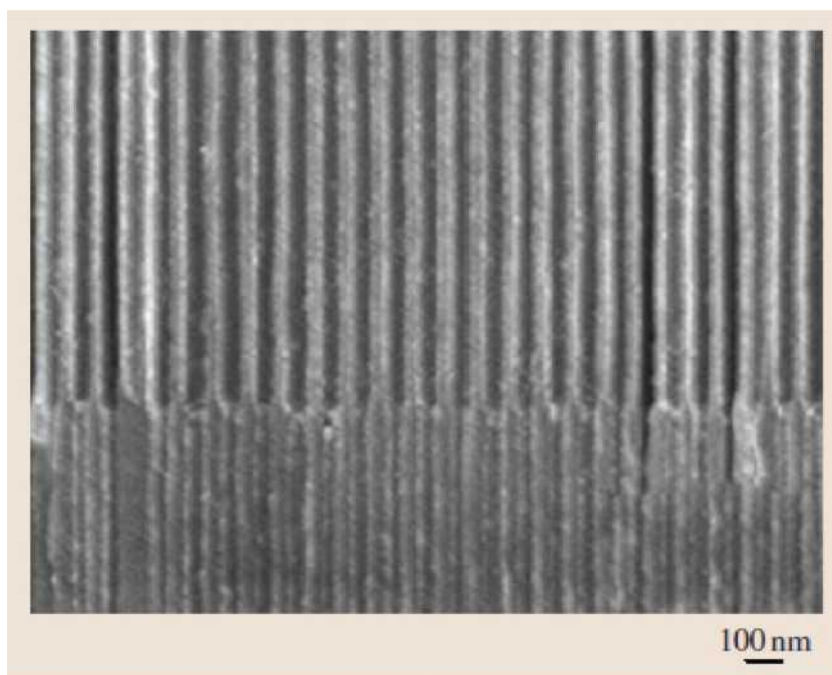
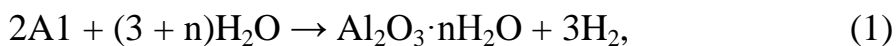


Рис. 2. РЭМ-изображение скола пленки пористого анодного оксида алюминия [3]

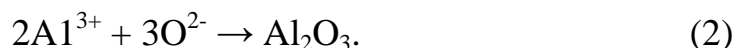
Нанопористый оксид алюминия

Полная реакция электрохимического превращения алюминия в оксид может быть записана следующим образом:



где n принимает значения от 0 до 3 и представляет собой степень гидратации оксида. Приведенная реакция является суммарной для всех отдельных

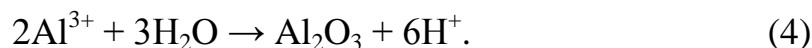
реакций на каждом электроде. Реакция на аноде происходит на границах раздела металл/оксид и оксид/электролит [4, 5]. На первой границе анионы кислорода, поступающие из электролита, реагируют с металлом:



Катионы алюминия генерируются на аноде при электрохимическом окислении алюминия по реакции:



На границе раздела Al_2O_3 /электролит катионы алюминия,двигающиеся от поверхности алюминия через барьерный оксидный слой, реагируют с водой:



На катоде происходит выделение водорода по реакции:



В зависимости от условий синтеза, в частности, от природы и концентрации используемого электролита, все пленки анодированного оксида алюминия принято разделять на барьерные и пористые [1]. Пористый оксид алюминия можно представить в виде плотно упакованных гексагональных ячеек, каждая из которых содержит в центре пору. Пористые анодные пленки могут быть выращены до значительной толщины в десятки и даже сотни микрометров. Параметры анодной пленки (размер оксидной ячейки, диаметр поры, толщина стенки поры, толщина барьерного слоя, толщина пористого слоя, (рис. 3) зависят от природы электролита, его концентрации, температуры и плотности анодного тока.

Механизм образования пористого оксида алюминия рассматривается на основе кинетики гальваностатического (при фиксированной плотности тока) и потенциостатического (при фиксированном напряжении) оксидирования. На ранней стадии роста анодированного оксида алюминия на зависимостях напряжения от времени при гальваностатическом анодировании принято выделять три характерных участка, показанных на рис. 4, связанных с определенными стадиями формирования пористого слоя.

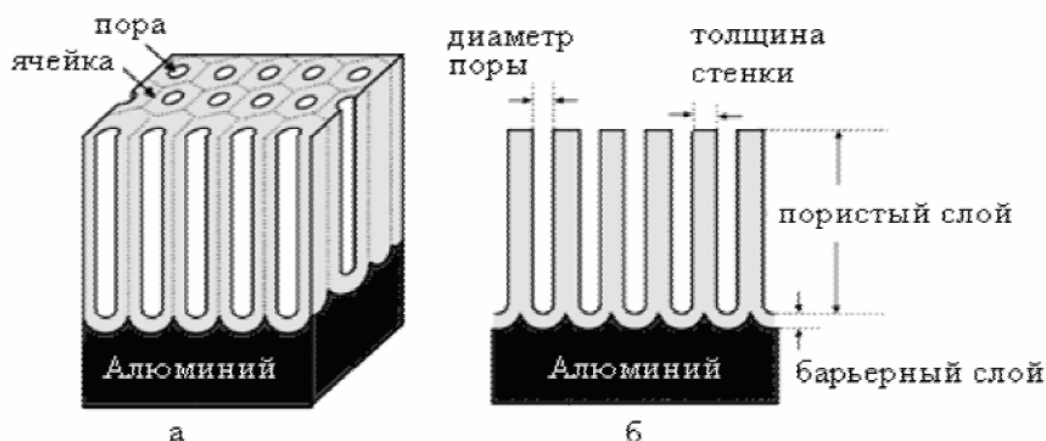


Рис. 3. Идеальная структура (а) и сечение (б) анодного оксида алюминия [6]

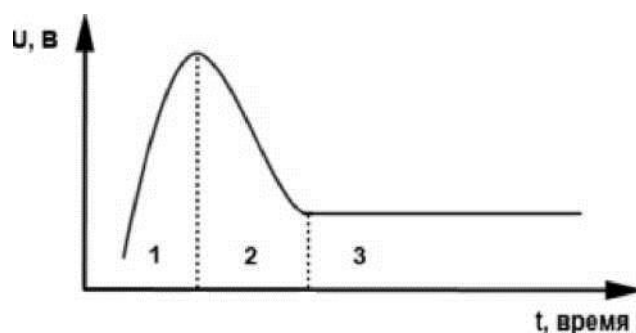


Рис. 4. Зависимость напряжения при гальваностатическом режиме от времени анодирования [7]

На первом участке происходит быстрый рост напряжения, обусловленный нарастанием на поверхности металла плотного барьерного слоя. Стадия завершается достижением максимально возможной при данных условиях толщины барьерного слоя, соответствующей максимуму напряжения на временной диаграмме. Далее, на второй стадии, происходит спад напряжения, происходящий вследствие зарождения пор в барьерной пленке. Третья стадия характеризуется практически постоянным во времени значением напряжения. На этой стадии происходит рост пористой части пленки, тогда как толщина барьерного слоя остается практически постоянной. Следует отметить, что в установившемся гальваностатическом режиме при длительном анодировании происходит рост напряжения, обусловленный увеличением толщины пористой пленки.

Тип пленки, образующейся на аноде при потенциостатическом окислении, определяет вид хроноамперометрической кривой. На первоначальном этапе анодирования при образовании пленки барьерного и пористого типа оба графика идут одинаково. Однако плотность тока в случае пленки барьерного типа экспоненциально спадает, и в конечном счете плотность тока становится равной вкладу ионной компоненты тока.

В случае образования пленок пористого типа на первом этапе окисления плотность тока резко падает (участок 1 на рис. 5), затем на участке 2 проходит через минимум, затем резко возрастает и проходит через максимум (участок 3), после чего выходит на постоянное значение (участок 4). Можно

разложить ток j_p , соответствующий образованию пленки пористого типа, на две составляющие: j_b - плотность тока при образовании пленки барьерного типа и j_{hp} - некоторая гипотетическая плотность тока, которая соответствует плотности тока, связанного с образованием пор. Плотность тока j_p определяется только приложенным потенциалом, в то время как j_{hp} зависит от используемого электролита, температуры, при которой проводят окисление, и напряжения анодирования.

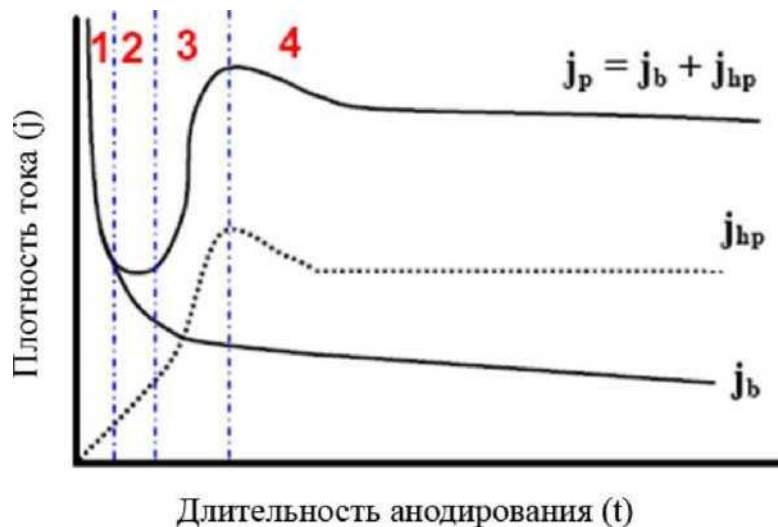


Рис. 5. Зависимость плотности тока от времени анодирования при постоянном напряжении; j_b - плотность тока при образовании пленки барьерного типа; j_p - плотность тока при образовании пленки пористого типа; j_{hp} - гипотетическая плотность тока, которая представляет собой разность j_p и j_b [4, 5]

Механизм образования пор схематично показан на рис. 6. Образование пор протекает в четыре стадии, соответствующие четырем участкам зависимости тока от времени (рис. 5). На первой стадии окисления поверхность алюминия покрывается барьерным слоем, который состоит из непроводящего оксида алюминия. Напряженность электрического поля резко возрастает в углублениях оксидной пленки (стадия 2, рис. 6), что приводит к протеканию процесса растворения оксида за счет локального роста температуры (стадия 3, рис. 6).

Ввиду конкуренции соседних точек стока заряда часть пор прекращают свой рост, что приводит к некоторому уменьшению плотности тока на хроноамперометрической кривой (стадия 4, рис. 5). В конечном счете j_p выходит на постоянное значение, соответствующее равномерному росту пор. Некоторое уменьшение плотности тока в процессе длительного окисления связано с затрудненной диффузией ионов в порах анодного оксида алюминия.

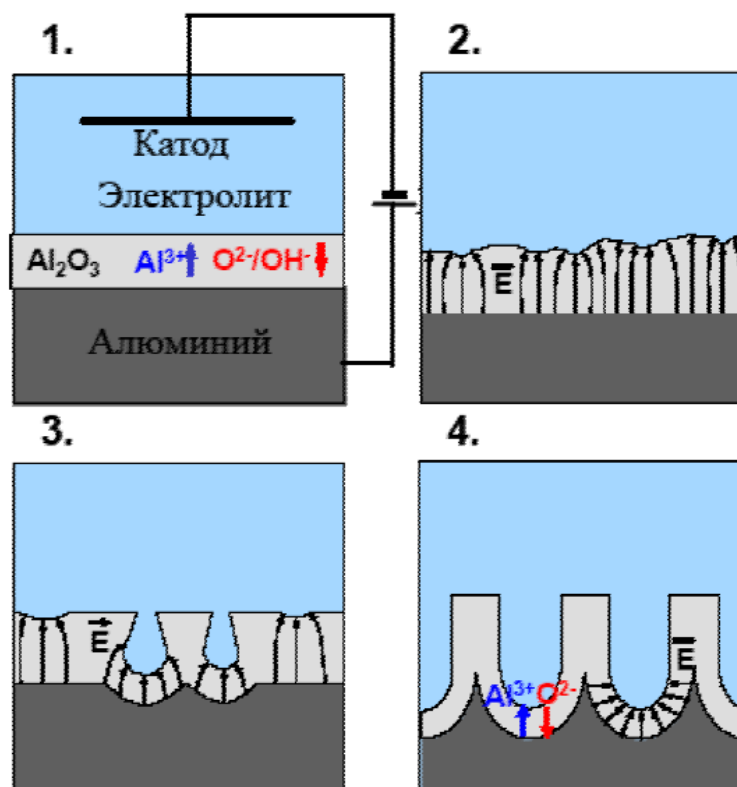


Рис. 6. Схематичное изображение стадий образования пористой структуры: стадия 1 - рост барьерного слоя; стадия 2 - концентрация силовых линий электрического поля в углублениях оксидной пленки; стадия 3 - зарождение пор благодаря локализации силовых линий и локального перегрева; стадия 4 - равномерный рост пор [4, 5]

Структура пор пленок имеет плотнейшую гексагональную упаковку, при этом поры располагаются строго перпендикулярно поверхности пленки. Для синтеза таких структур необходимо соблюдение определенных условий эксперимента, в частности правильный выбор напряжения анодирования, типа и концентрации электролита. В выбранных таким образом условиях образование гексагональной упаковки каналов происходит в результате самоупорядочивания или самоорганизации. Движущей силой этого процесса считается механическое напряжение, вызванное силами отталкивания между соседними порами.

Для получения высокоупорядоченных пленок по всей толщине используется двухстадийный метод синтеза, когда полученную на первом этапе пленку удаляют (так называемое снятие «жертвенного» слоя), а алюминиевую пластинку с микрорельефом повторно подвергают анодному окислению.

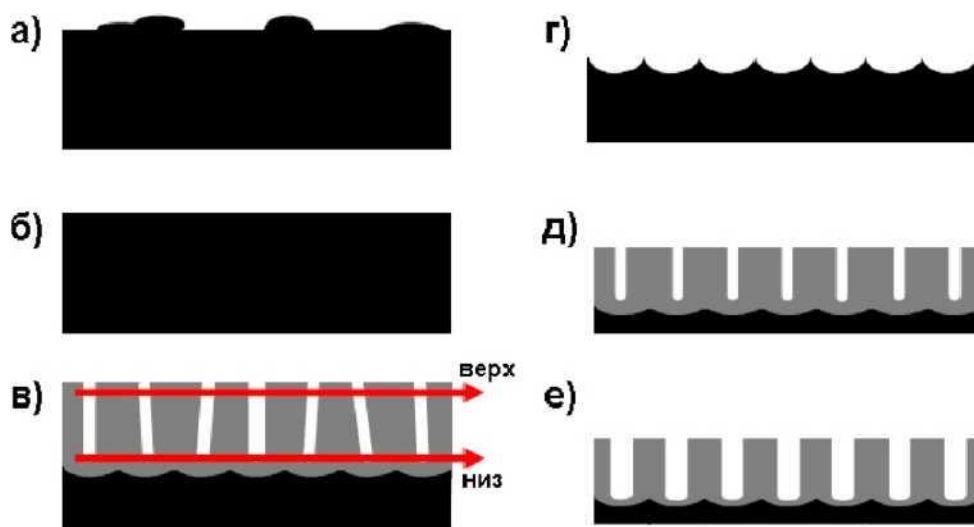


Рис. 7. Двухстадийная методика получения оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор [4, 5]

Предварительно подготовленную и отполированную (рис. 7 а, б) поверхность алюминия подвергают анодированию в течение некоторого времени, при этом образуются малоупорядоченные поры (рис. 7 в). Однако в результате сил отталкивания между соседними порами в ходе длительного первого окисления происходит самоупорядочение пористой структуры. В результате этого на границе раздела оксид/металл образуется периодическая структура с плотнейшей гексагональной упаковкой пор. После первого анодного окисления сформированную пленку Al_2O_3 («жертвенный» слой) селективно растворяют в смеси $\text{CrO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$. В результате этого процесса получается реплика нижней части оксидной пленки, которая имеет упорядоченную структуру (рис. 7 г). На второй стадии анодирования в аналогичных условиях формируется структура с высокой степенью упорядоченности, глубина пор при этом зависит от длительности процесса. Диаметр пор можно увеличить, применяя химическое травление в растворе ортофосфорной кислоты.

Характеристики пористого оксида алюминия зависят от ряда факторов:
1. pH и тип электролита.

Внутренний диаметр пор зависит от скорости растворения оксида алюминия и, соответственно, от pH среды, в которой производится окисление. Чем меньше pH электролита, тем меньшее напряжение требуется для растворения оксида под действием локального разогрева на дне поры. Таким образом, уменьшение pH электролита позволяет формировать структуру с меньшим диаметром пор.

Оксидные пленки с глубокими порами формируются при проведении процесса в растворах кислот, при этом чаще всего используются щавелевая, ортофосфорная или серная кислоты. Тип и концентрацию электролита для данного напряжения необходимо подбирать для того, чтобы получить рост упорядоченных наноструктур. Травление алюминия в серной кислоте про-

водится при низком напряжении (~40 В), в щавелевой кислоте - при среднем (30~120 В) и в фосфорной кислоте - при высоком (80~200 В). Это ограничение вызвано электропроводностью и значением рН электролита. Оксид алюминия с расстоянием между порами равным 50, 65, 100, 420 и 500 нм образуется при напряжении 19 и 25 В в серной кислоте, при 40 В - в щавелевой, при 160 и 195 В - в фосфорной кислотах соответственно.

2. Напряжение.

Величина используемого напряжения определяет толщину барьерного слоя, которая в случае образования упорядоченной структуры равна половине расстояния между центрами пор. Кроме того, за счет варьирования напряжения в процессе анодирования могут быть синтезированы мембраны анодного оксида алюминия, обладающие иерархической структурой пор. При уменьшении напряжения в V_n раз происходит ветвление одной поры на n пор.

3. Температура.

При проведении анодного окисления требуется поддерживать низкую температуру электролита. Это связано с тем, что при высокой температуре скорость химического растворения оксида алюминия возрастает в несколько раз. Кроме того, низкая температура необходима и для предотвращения перегрева в ходе анодирования, который происходит за счет выделения теплоты при электрохимическом окислении. Локальный перегрев приводит к неравномерному распределению напряженности электрического поля, что может приводить к пробое оксидного слоя. Таким образом, отсутствие контроля температуры может приводить к образованию трещин в пленке. Кроме того, температура анодирования определяет скорость роста оксидного слоя: чем меньше температура, тем ниже скорость роста пленки.

4. Влияние примесей.

При двухстадийном анодировании высокочистого алюминия (99,99 %) образуется структура с достаточно однородными по размеру цилиндрическими порами. При анодировании алюминия, содержащего примеси, образуется структура с неупорядоченными порами, форма которых отклоняется от цилиндрической.

2. Практическая часть

Порядок выполнения работы

Этап 1. Подготовка алюминиевых фольг.

В качестве исходного материала используют алюминиевые фольги толщиной 50 мкм. С целью увеличения размера кристаллитов алюминия, снятия микронапряжений и в последующем достижения лучшей упорядоченности пор Al фольги предварительно отжигают в вакууме при температуре 400 °С в течение 8 часов. Затем фольги нарезают на квадраты размером примерно 15 x 15 мм и многократно промывают в ацетоне. **Внимание!** *Ацетон после использования необходимо слить в специальную склянку.*

Запрещается выливать ацетон в раковину! Все работы с алюминиевыми фольгами проводятся с использованием пинцета!

Далее проводят электрохимическую полировку образцов в электролите $\text{CrO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (конц.)} : \text{H}_2\text{O} = 46 \text{ г} : 209 \text{ мл} : 41 \text{ мл}$. Для этого используют установку, представленную на рис. 8. В термостойкий химический стакан емкостью 250 мл наливают используемый для травления электролит. **Внимание! При работе с электролитом необходимо соблюдать осторожность - эксперимент проводить под тягой, использовать средства индивидуальной защиты!** стакан ставят на электрическую плитку и нагревают раствор до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании (для эксперимента используют магнитную мешалку), контролируя температуру закрепленным в штативе термометром. После достижения заданной температуры в электролит опускают полируемую фольгу таким образом, чтобы она была максимально погружена в него, но при этом зажим электрода не контактировал с раствором. При этом полируемая фольга является анодом. Электрохимическое полирование и анодирование выполняют с использованием системного источника постоянного тока Agilent N8740A (рис. 9).

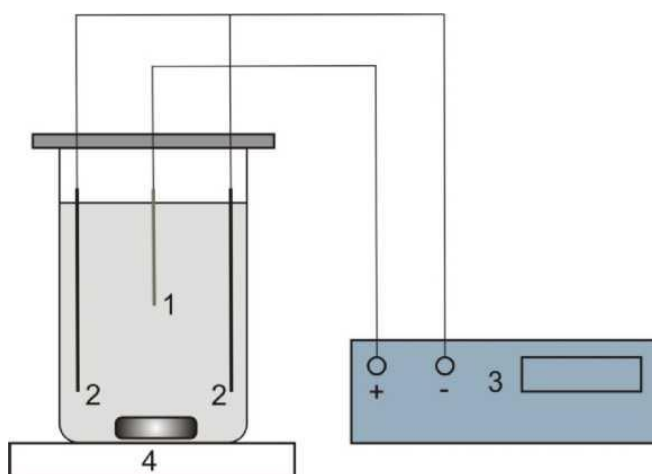


Рис. 8. Схема установки для электрохимической полировки алюминиевых фольг: 1 - полируемая алюминиевая фольга (анод); 2 - катоды; 3 - источник питания постоянного тока; 4 - магнитная мешалка с нагревателем



Рис. 9. Источник постоянного тока Agilent N8740A

Внимание! При работе с источником постоянного тока необходимо неукоснительно соблюдать правила работы с электрооборудованием. Сбор

экспериментальной установки, погружение и извлечение образца проводить только при отключенном источнике питания! В процессе электрохимической полировки и анодирования запрещается касаться каких-либо частей ячейки!

Электрохимическую полировку проводят в импульсном режиме: 40 импульсов по 3 секунды, пауза между импульсами - 40 секунд. Предварительно рассчитывают плотность тока таким образом, чтобы она составляла $\sim 0,65$ А на 1 см площади поверхности образца (с учетом того, что полировка производится с двух сторон фольги), после чего на источнике питания задают необходимые значения силы тока и напряжения (ограничение - 20 В).

После завершения процесса отполированную до зеркального блеска фольгу многократно отмывают в дистиллированной воде и высушивают в эксикаторе.

Этап 2. Первое анодирование алюминиевых фольг, снятие «жертвенного» слоя.

Электрохимически полированную фольгу подвергают анодированию, при этом процесс проводят, выбрав один из вариантов. Вариант № 1: используют установку, схема которой представлена на рис. 10. В данном случае анодирование происходит с обеих сторон фольги. В стакан наливают необходимое количество 0,3 М раствора щавелевой кислоты $(\text{COOH})_2$, погружают фольгу таким образом, чтобы зажим фольги не контактировал с электролитом. Процесс проводят при постоянном перемешивании в потенциостатическом режиме при установленном значении напряжения, равном 40 В. Для регистрации изменения силы тока в процессе анодирования используют цифровой мультиметр Agilent 34401a (рис. 4.11), включенный в цепь так, как показано на рис. 4.10. Длительность первой стадии составляет 15 мин.

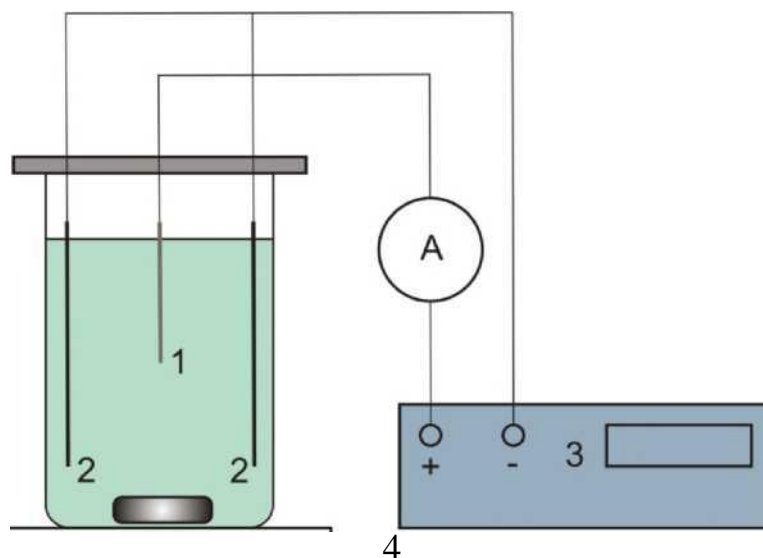


Рис. 10. Схема установки для анодного оксидирования по варианту № 1: 1 - полированная анодируемая алюминиевая фольга; 2 - катоды; 3 - источник питания постоянного тока; 4 - магнитная мешалка



Рис. 11. Цифровой мультиметр

Вариант № 2: используют установку, схема которой представлена на рис. 12. Полированную алюминиевую фольгу размещают на медной пластине, являющейся анодом, которую сверху прикрывают силиконовым кольцом необходимого диаметра. **Внимание! Необходимо следить за тем, чтобы фольга полностью покрывала медный анод. После сборки ячейки и заполнения ее электролитом необходимо проверить, чтобы не происходило утечки электролита через уплотнительное кольцо.** В данном варианте анодирование фольги происходит только с одной стороны в отличие от варианта № 1, когда анодирование фольги происходит с двух сторон. В остальном процесс аналогичен описанному в варианте № 1.

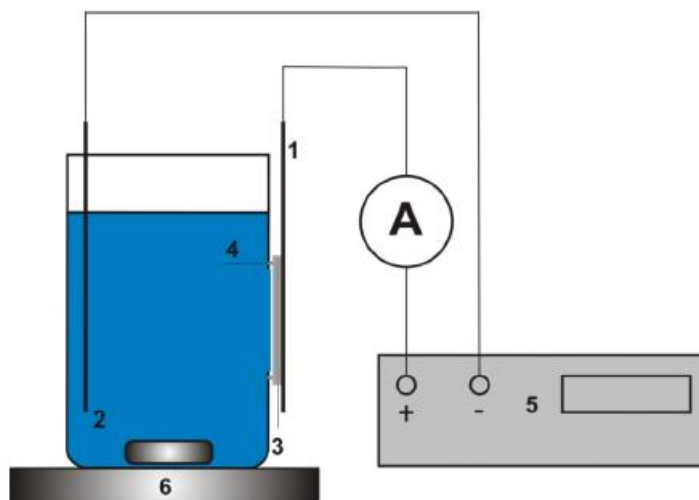


Рис. 12. Схема установки для анодного оксидирования по варианту № 2: 1 - медный анод; 2 - катод; 3 - полированная анодируемая алюминиевая фольга; 4 - уплотнительное силиконовое кольцо; 5 - источник питания постоянного тока; 6 - магнитная мешалка

После окончания процесса образец извлекают, отмывают в дистиллированной воде и снимают «жертвенный» слой, выдерживая образец в растворе $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$ при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 минут.

Этап 3. Вторая стадия анодирования алюминиевой фольги.

Проводят анодирование согласно методике, описанной в этапе 2, за

исключением снятия жертвенного слоя. Длительность процесса - 60 мин.

Этап 4. Удаление непрореагировавшего алюминия.

После промывания в дистиллированной воде образец обрабатывают в растворе состава 0,5М CuCl_2 + 5 % HCl до полного удаления металлического алюминия. Обработку проводят, погрузив образец в чашку Петри с налитым раствором при аккуратном перемешивании пинцетом. После этого полученный оксид алюминия отмывают в дистиллированной воде и высушивают в эксикаторе.

По указанию преподавателя возможно проведение синтеза при других параметрах процесса (используемое напряжение, температура электролита).

Синтезированные образцы сохраняются для последующего исследования методами атомно-силовой или растровой электронной микроскопии. На рис. 13 приведены данные АСМ образцов, синтезированных в различных условиях.

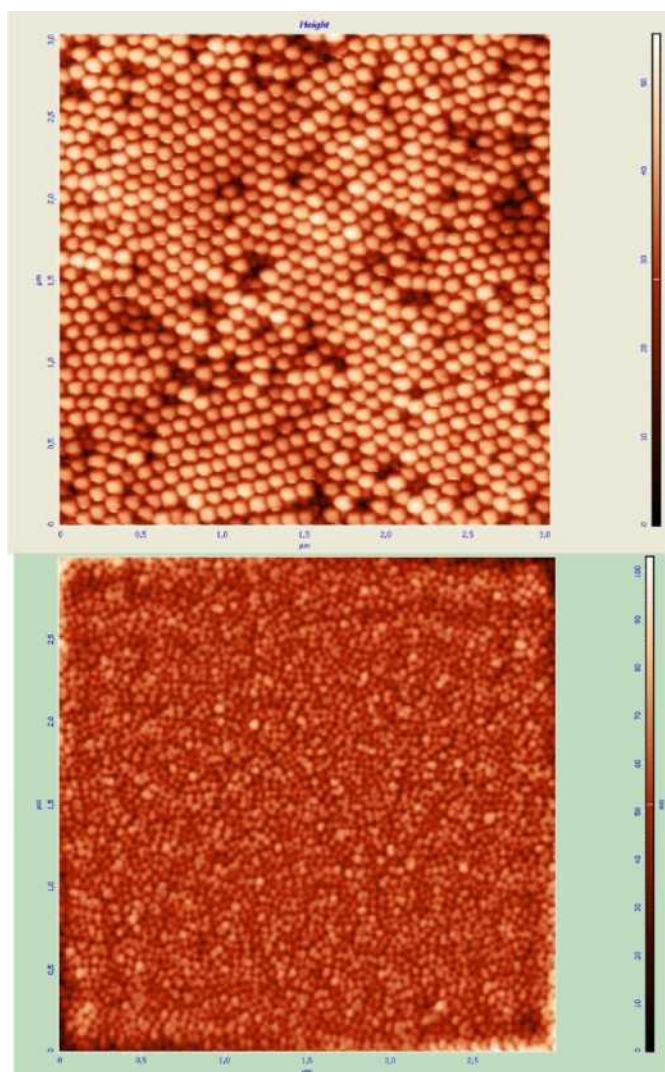


Рис. 13. АСМ-изображения поверхности пористого оксида алюминия, синтезированного методом анодного оксидирования в растворе щавелевой кислоты (размер области сканирования $3 \times 3 \text{ мкм}^2$)

Требования к отчету по лабораторной работе № 3

В отчете должны быть приведены:

- краткое описание хода работы;
- схемы используемых для электрохимической полировки и анодирования установок;
- основные параметры процесса: напряжение, температура электролита, длительность и стадийность процесса;
- данные АСМ или РЭМ;
- характеристики синтезированного пористого оксида алюминия - диаметр пор, упорядоченность, плотность пор;
- выводы о проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность метода анодного оксидирования материалов?
2. Какие методы синтеза пленок оксида алюминия с упорядоченными порами Вы знаете?
3. В чем различие барьерных и пористых пленок оксида алюминия, сформированных методом анодного оксидирования?
4. Какие условия необходимы для формирования барьерных и пористых пленок оксида алюминия?
5. Для чего необходима электрохимическая полировка алюминиевых фольг?
6. Каким образом чистота исходных образцов алюминия сказывается на характеристиках синтезируемого пористого оксида алюминия?
7. Как влияет состав электролита и напряжение анодирования на структуру (расстояние между порами, диаметр пор) пористой оксидной пленки?
8. Для чего необходимо контролировать температуру электролита в процессе анодирования?
9. Объясните ход кинетических зависимостей роста пористого оксида алюминия в гальваностатическом и потенциостатическом режимах анодирования.
10. Охарактеризуйте области применения пористых наноструктур на основе металлов и полупроводников. С какими свойствами пористых наноструктур связано их применение в той или иной области?

Литература

1. Елисеев А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин ; под ред. Ю. Д. Третьякова. - М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 456 с.
2. Нанотехнологическое сообщество «Нанометр». - Режим доступа: <http://www.nanometer.ru/> (дата обращения: 15.03.2015)

3. Springer Handbook of Nanomaterials / Vajtai R. (Ed.). - Springer, 2013. - 1235 p.

4. Петухов Д. И. Создание мембранных материалов на основе анодного оксида алюминия : описания задач спецпрактикума «Методы получения и анализа неорганических материалов» / Д. И. Петухов. - Москва : Московский гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, 2011. - 26 с.

5. Напольский К. С. Синтез пространственно упорядоченных металл-оксидных нанокомпозитов на основе пористого оксида алюминия : описания задач спецпрактикума «Методы получения и анализа неорганических материалов» / К. С. Напольский. - Москва, 2011. - 31 с.

6. Филяк М. М. Особенности формирования анодного оксида алюминия в щелочных электролитах / М. М. Филяк, О. Н. Каныгина // Вестник ОГУ. - 2013. - № 1(150). - С. 154-159.

7. Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов / А. В. Атращенко [и др.] // Наносистемы : физика, химия, математика. - 2012. - № 3 (3). - С. 31-51.

Лабораторная работа № 4 Методика расчета Брегговских зеркал

Цель работы – освоить основы моделирования спектров пропускания двумерных фотонных кристаллов (брегговских зеркал) с заданными параметрами, а также узнать закономерности изменений в спектре в различных условиях падения излучения на зеркало.

4.1 Теоретическая часть

Брегговские зеркала (также называемые распределенными брегговскими отражателями) являются структурой, которая состоит из чередующейся последовательности слоев двух различных оптических материалов. Наиболее часто используется конструкция в виде четвертьволнового зеркала, где толщина каждого оптического слоя соответствует четверти длины волны, для которой разработано зеркало. Последнее условие работает для нормальных углов падения (90°). Для больших углов падения необходимы более толстые слои.

Принцип действия брегговского зеркала можно объяснить следующим образом: на каждой границе между двумя прозрачными материалами с различными коэффициентами преломления происходит френелевское отражение. Для длины волны, для которой разрабатывается зеркало, разность длины оптического пути для лучей, отразившихся в каждом последующем слое, различается на половину длины волны, вдобавок к этому контраст коэффициента отражения имеет различный знак. Поэтому все отраженные от поверхностей волны интерферируют, в результате чего появляется четкое отражение. Достижимая отражательная способность зависит от количества

парных слоев и от показателя преломления, различающегося между материалами слоев. Ширина полосы отражения зависит главным образом от контраста.

Брэгговские зеркала могут быть произведены с использованием различных технологий.

- Диэлектрические зеркала основаны на технологии тонких слоев, созданных например с помощью электронно-лучевого или ионно-лучевого напыления, используются в лазерных зеркалах и в полупроводниковых лазерах. Структура зеркала состоит из аморфных материалов.

- Волоконные брэгговские решетки, включая волоконные решетки с большим периодом, часто используются в волоконных лазерах и других волоконных устройствах. Они могут быть изготовлены посредством облучения волокна, например, ультрафиолетовым светом. Точно так же объемные брэгговские решетки могут быть сделаны в светочувствительном объемном стекле.

- Полупроводниковые брэгговские зеркала могут быть изготовлены с использованием литографических методов. Их используют, например, в лазерных диодах, обычно в полупроводниковых лазерах с вертикальным резонатором (VCSEL, VECSEL).

- Различные виды брэгговских отражателей используют в волноводах, основанных на гофрированных волноводных структурах, которые можно произвести с помощью литографии. Такие типы решеток используют в некоторых распределенных брэгговских отражателях или в лазерных диодах с распределенной обратной связью.

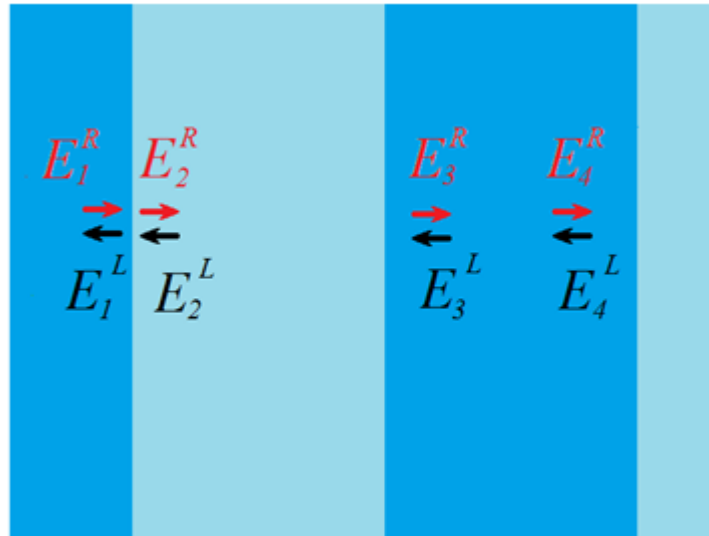
Также есть другие модели многослойных зеркал, которые отличаются от простой четвертьволновой модели. Главной особенностью является низкая отражательная способность для одинаковых слоев, но их можно оптимизировать, например, как дихроичное зеркало или как зеркало с линейно изменяющейся постоянной для компенсации дисперсии (чирпированные зеркала).

Для расчета брегговских зеркал используют **метод матриц переноса**. Суть метода заключается в рассмотрении векторов, описывающих оптическую волну в каждой точке многослойной структуры. В каждой точке можно выделить две волны: одна распространяется направо (E^R), вторая – налево (E^L). В этом случае результирующий вектор имеет два комплексных элемента:

$$E = \begin{pmatrix} E^R \\ E^L \end{pmatrix}$$

Для любых двух точек векторы будут связаны неким линейным выражением, учитывающим распространение света через среду и через границы двух сред. Записать это выражение можно при помощи матриц.

Достаточно двух матриц. Первая (M_1) связывает вектора слева и справа от границы раздела. Вторая (M_2) описывает распространение волны в однородной среде (между границами раздела).



$$\begin{pmatrix} E_2^R \\ E_2^L \end{pmatrix} = M_1 \cdot \begin{pmatrix} E_1^R \\ E_1^L \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E_4^R \\ E_4^L \end{pmatrix} = M_2 \cdot \begin{pmatrix} E_3^R \\ E_3^L \end{pmatrix}$$

Пусть свет падает на границы раздела с двух сторон. Для каждого луча на каждой из гетерограниц необходимо найти долю отражения и преломления и сложить результаты. Выражения получаются из формул Френеля. При падении света только слева (E_1^R) отражение и преломление можно представить как

$$E_1^L = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad E_2^R = \frac{2n_1}{n_1 + n_2},$$

где n_1 и n_2 – показатели преломления двух сред.

При падении света только справа (E_2^L) отражение и преломление будут соответственно

$$E_2^R = \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2}, \quad E_1^L = \frac{2n_2}{n_1 + n_2}$$

Комбинируя выражения, можно записать

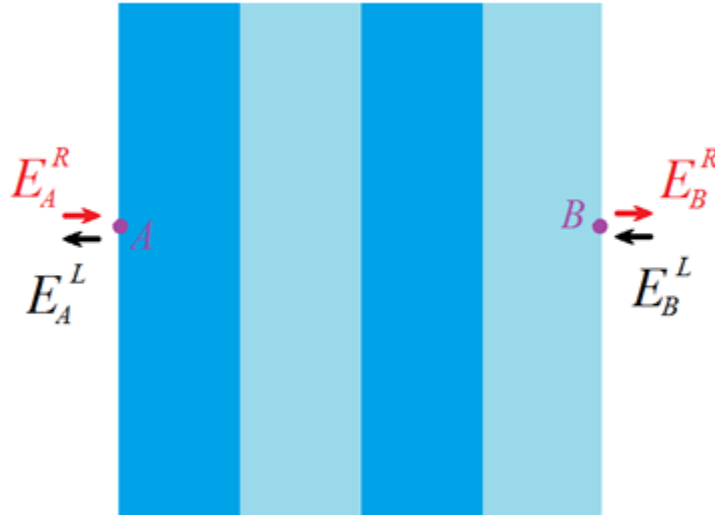
$$\begin{pmatrix} E_2^R \\ E_2^L \end{pmatrix} = \frac{1}{2n_2} \begin{bmatrix} n_2 + n_1 & n_2 - n_1 \\ n_2 - n_1 & n_2 + n_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1^R \\ E_1^L \end{pmatrix} = M_1 \cdot \begin{pmatrix} E_1^R \\ E_1^L \end{pmatrix}$$

Матрица M_2 , описывающая лучи в объеме, имеет более простой вид, так как лучи, летящие влево и вправо, не взаимодействуют, матрица диагональна. Амплитуда света не меняется – значит, модуль элементов матрицы равен 1. Изменяется только фаза: у луча, летящего вправо она увеличивается, у летящего влево – уменьшается (знак минус в экспоненте). Таким образом, сумму лучей в объеме отдельного слоя можно записать:

$$\begin{pmatrix} E_4^R \\ E_4^L \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} e^{2\pi i \frac{nL}{\lambda}} & 0 \\ 0 & e^{-2\pi i \frac{nL}{\lambda}} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_3^R \\ E_3^L \end{pmatrix} = M_2 \cdot \begin{pmatrix} E_3^R \\ E_3^L \end{pmatrix}$$

где L – толщина слоя, λ – длина волны.

Комбинируя M_1 и M_2 , можно связать два вектора в любых точках пространства. Например, между точками А и В на рисунке ниже зависимость будет иметь вид:



$$\begin{pmatrix} E_B^R \\ E_B^L \end{pmatrix} = M_1^{(1)} M_2^{(1)} M_1^{(2)} M_2^{(2)} M_1^{(3)} M_2^{(1)} M_1^{(2)} M_2^{(2)} M_1^{(4)} \cdot \begin{pmatrix} E_A^R \\ E_A^L \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} E_A^R \\ E_A^L \end{pmatrix}$$

То есть необходимо перемножить подряд матрицы для всех границ и объемов гетероструктуры, через которую проходит свет (идет он слева направо):

- граница воздуха и 1 слоя (вход в зеркало),
- распространение в первом слое,
- граница 1-2 слоев,
- распространение во втором слое,
- граница 2-3 слоев,

и так далее до выхода из зеркала. В итоге получается одна матрица 2×2 , описывающая все зеркало сразу.

В точке А верхняя компонента вектора (которая летит направо) – это волна, которая падает на зеркало. Нижняя компонента – это отражение, которое необходимо рассчитать. В точке В (сразу за зеркалом) верхняя компонента – это пропускание зеркала, а нижняя равна нулю, т.к. с обратной стороны излучение на зеркало не падает. В итоге получается элементарное матричное уравнение

$$\begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix}$$

где r и t – отражение и пропускание соответственно. Отсюда, учитывая, что интенсивность – это квадрат амплитуды, отражение находится как

$$R = \left(-\frac{c}{d}\right)^2$$

Пример спектра отражения приведен на рис. 4.1. Отражение достигает максимума в определенном диапазоне: на картинке – от 420 до 600 нм, то есть в сине-зеленой области. В максимуме отражение примерно равно 99.97%.

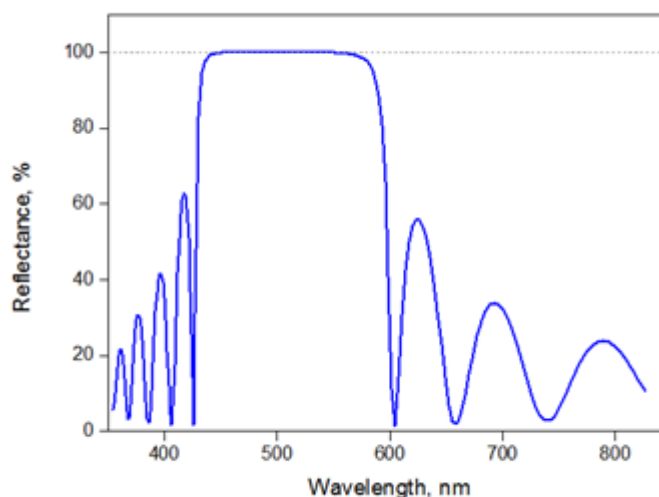


Рис. 4.1 Спектр отражения зеркала из 10 чередующихся слоев TiO_2 и SiO_2 ,

4.2 Ход работы

В качестве объекта исследования рассматриваются Брегговские зеркала из слоев ниобата лития (LiNbO_3) и кварца (SiO_2). Диапазон длин волн 200-1300 нм. Показатель преломления SiO_2 принимается равным 1,5; LiNbO_3 – 2,2.

Толщина каждого слоя, количество слоев, угол падения излучения задается преподавателем преподавателем.

1. Провести моделирование спектров пропускания Брегговских зеркал, воспользовавшись алгоритмом расчета, аналогичным приведенному ниже алгоритму для пакета MATLAB:

```

n1 = 2.2; % LiNbO3
n2 = 1.5; % SiO2
n3 = 1.5; % SiO2 substrate
n4 = 1; % Air
N = 7; % DBR pairs
lo = 600e-9; % resonance wavelength, m
i = 1;
q1_Angle=30;
q1_rad=q1_Angle*pi/180;

```

```

q2_rad=asin((n1*sin(q1_rad)/n2))
for l = 200e-9 : 0.1e-9 :1300e-9
%LiNbO3 and SiO2
k1 = (2*pi*n1)/l;
d1 = lo/(4*n1);
p1 = k1*d1;
k2 = (2*pi*n2)/l;
d2 = lo/(4*n2);
p2 = k2*d2;
A1 = (n2*cos(q1_rad)+n1*cos(q2_rad))/(2*n2*cos(q1_rad));
A2 = (n2*cos(q1_rad)-n1*cos(q2_rad))/(2*n2*cos(q1_rad));
A3 = (n1*cos(q1_rad)+n2*cos(q2_rad))/(2*n1*cos(q1_rad));
A4 = (n1*cos(q1_rad)-n2*cos(q2_rad))/(2*n1*cos(q1_rad));
D12 = [A1 A2 ; A2 A1];
P1 = [(exp(1j*p1))/cos(q1_rad) 0 ; 0 (exp(-1j*p1))/cos(q1_rad)];
P2 = [(exp(1j*p2))/cos(q2_rad) 0 ; 0 (exp(-1j*p2))/cos(q2_rad)];
M = P1*D12*P2;
Mn = M^N;
Mf = Mn;
r(i) = abs(Mf(2,1)/Mf(1,1));
l1(i) = l;
i = i+1;
plot(l1,1-r);
hold on;
end

```

2. Представить графические результаты моделирования спектров пропускания в следующем виде:

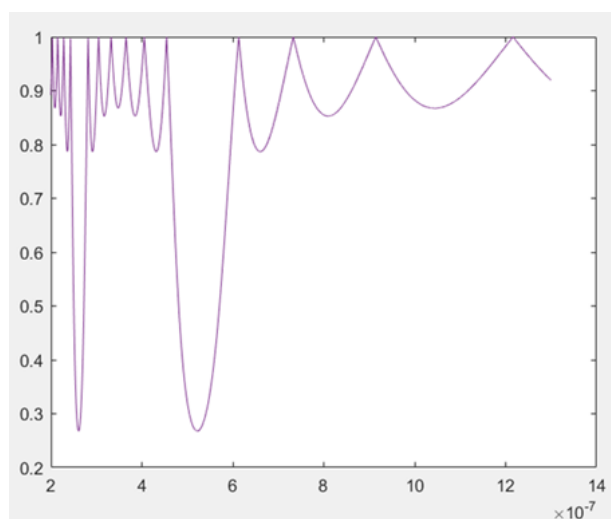


Рисунок 4.2 Модельный спектр пропускания Брегговского зеркала из 7 бислоев из LiNbO_3 и SiO_2 при наклонном падении излучения ($\Theta=23^\circ$ в первом

слое) для резонансной длины волны излучения $\lambda=600$ нм.

3. Провести сравнение модельных спектров с экспериментальными, представленными на рис. 4.3-4.5.

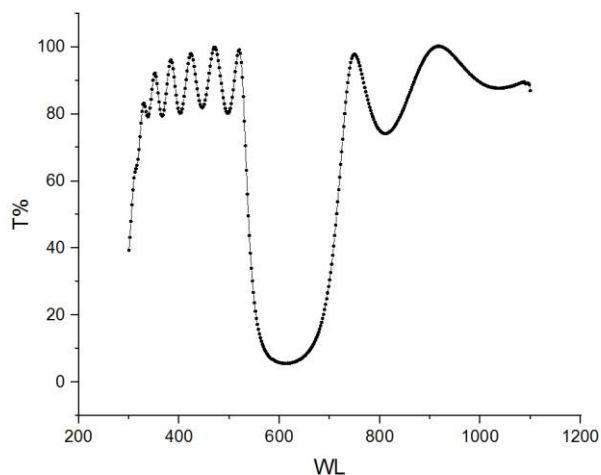


Рисунок 4.3 Экспериментальный спектр пропускания Брегговского зеркала из 7 бислоев из LiNbO₃ и SiO₂ при **нормальном** падении излучения для толщины отдельного слоя SiO₂ 100 нм, LiNbO₃ 70 нм.

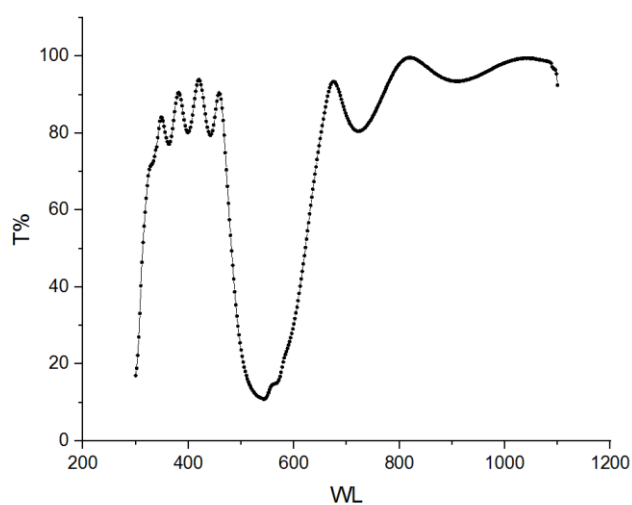


Рисунок 4.4 Экспериментальный спектр пропускания Брегговского зеркала из 7 бислоев из LiNbO₃ и SiO₂ при наклонном падении излучения ($\Theta=60^\circ$ в воздухе) для толщины отдельного слоя SiO₂ 100 нм, LiNbO₃ 70 нм.

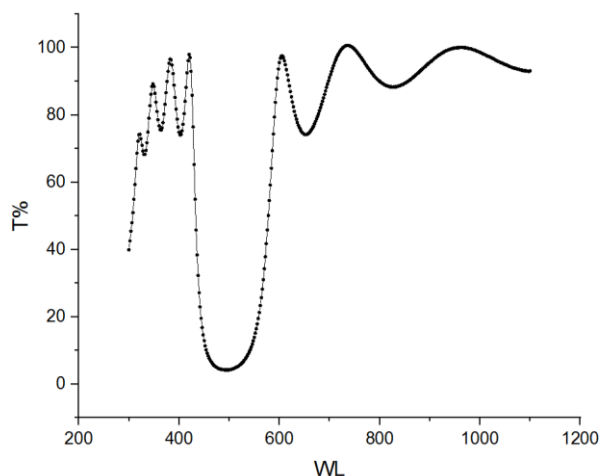


Рисунок 4.5 Экспериментальный спектр пропускания Брегговского зеркала из 7 бислоев из LiNbO_3 и SiO_2 при нормальном падении излучения для толщины отдельного слоя SiO_2 80 нм, LiNbO_3 55 нм.

4. Сделать выводы о влиянии

- количества бислоев на ширину и глубину полосы отражения;
- толщины бислоев на положение пика полосы отражения;
- угла падения излучения на положение пика полосы отражения.

Литература

Расчет параметров брегговских дифракционных решеток : учебное пособие / С. Б. Одинокоев, М. В. Шишова, А. Ю. Жердев [и др.]. — Москва : Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 2020. — 56 с. — ISBN 978-5-7038-5334-4. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/115637.html>.