

ISSN 0367-6765

Том 87, Номер 6

Июнь 2023



ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



www.sciencejournals.ru

В журнале "Известия Российской академии наук. Серия физическая" публикуются полнотекстовые статьи, подготовленные по материалам лучших докладов, рекомендованных программными комитетами научных конференций, симпозиумов и совещаний, созываемых Российской академией наук.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 87, номер 6, 2023

Умные композитные материалы

- Структура, физико-механические свойства и пьезоэлектрический отклик скэффолдов на основе полиоксибутирата с композитным наполнителем магнетит/восстановленный оксид графена
Л. Е. Шлапакова, А. С. Прядко, Ю. Р. Мухортова, Д. В. Вагнер, М. А. Сурменева, Р. А. Сурменев 766
- Влияние надмолекулярной и кристаллической структуры полилактида на реализацию эффекта памяти формы
А. И. Зими́на, П. А. Ковалева, Д. А. Киселев, И. Н. Крупатин, Ф. С. Сенатов 773
- Закономерности влияния температуры искрового плазменного спекания на микроструктуру термоэлектрических композитов с матрицей на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ и включениями кобальта
М. Жежу, А. Е. Васильев, О. Н. Иванов 780
- Влияние микроструктуры на термоэлектродвижущую силу термоэлектрического композита системы Bi_2Te_3 (матрица) + $x\text{Ni}$ (наполнитель)
М. Жежу, А. Е. Васильев, О. Н. Иванов 786
- Селекция спиновых волн в ансамбле латерально и вертикально связанных микроволноводов на основе железо-иттриевого граната
А. Б. Хутиева, В. Р. Акимова, Е. Н. Бегинин, А. В. Садовников 792
- Нановолокна на основе гиалуроновой кислоты с мангиферином
В. И. Климишина, П. П. Снетков, С. Н. Морозкина, М. В. Успенская 796
- Получение и исследование свойств магнитно-люминесцентных гибридных структур на основе оксида железа (Fe_3O_4) с полупроводниковыми оболочками
Д. А. Кафеева, Д. А. Куршанов, А. Ю. Дубовик 801
- Создание оптических микроструктур с градиентным показателем преломления методом двухфотонной лазерной литографии
М. Д. Апарин, Т. Г. Балуюн, М. И. Шарипова, М. А. Сиротин, Е. В. Любин, И. В. Соболева, В. О. Бессонов, А. А. Федянин 807
- Магнитоуправляемый композитный эластомер на основе полидиметилсилоксана с пористой структурой
А. А. Амиров, А. С. Каминский, Е. А. Архипова, Н. А. Черкасова, А. О. Товпинец, В. Н. Лейцин, А. П. Пятаков, В. Е. Живулин, В. В. Родионова 813
- Магнитные наночастицы Fe_3O_4 , модифицированные додецилсульфатом натрия для удаления метиленового синего из воды
К. Э. Магомедов, А. С. Омелянчик, С. А. Воронцов, Э. Чижмар, В. В. Родионова, Е. В. Левада 819

Физика полупроводников

- Закрепление уровня ферми на окисленной поверхности (110) полупроводников AIII-Sb
П. А. Алексеев, А. Н. Смирнов, В. А. Шаров, Б. Р. Бородин, Е. В. Куницына 829
- Исследование характеристик электродов суперконденсаторов на основе легированных кремний-углеродных пленок
И. Ю. Богуш, Н. К. Плуготаренко 833
- Ферромагнетизм при комнатной температуре кристаллического полупроводникового соединения $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ с предельно низким содержанием примесных атомов железа ($x \leq 0.06$ ат. %) *Т. Е. Говоркова, В. И. Окулов, Е. А. Памятных, В. С. Гавико, В. Т. Суриков* 838

Вклад состояний на интерфейсах в терагерцовую фотопроводимость в структурах на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с инверсным спектром	
<i>А. С. Казаков, А. В. Галеева, А. И. Артамкин, А. В. Иконников, С. Н. Чмырь, С. А. Дворецкий, Н. Н. Михайлов, М. И. Банников, С. Н. Данилов, Л. И. Рябова, Д. Р. Хохлов</i>	843
О форме линии люминесценции зона—акцептор в полупроводниках	
<i>И. А. Кокурин, Н. С. Аверкиев</i>	849
Поверхностно-излучающие квантово-каскадные лазеры с дифракционной решеткой второго порядка и увеличенной величиной коэффициента связи	
<i>А. В. Бабичев, Е. С. Колодезный, А. Г. Гладышев, Н. Ю. Харин, А. Д. Петрук, В. Ю. Паневин, Г. В. Вознюк, М. И. Митрофанов, С. О. Слипченко, А. В. Лютецкий, В. П. Евтихий, Л. Я. Карачинский, И. И. Новиков, Н. А. Пихтин, А. Ю. Егоров</i>	855
Энергетическое положение уровней размерного квантования в структурах с множественными HgCdTe квантовыми ямами	
<i>Н. Н. Михайлов, В. Г. Ремесник, В. Я. Алешкин, С. А. Дворецкий, И. Н. Ужаков, В. А. Швец</i>	861
Термостабильность сегнетоэлектрических пленок на основе диоксидов гафния-циркония на кремнии	
<i>В. П. Попов, В. А. Антонов, Ф. В. Тихоненко, А. В. Мяконьких, К. В. Руденко</i>	867
Самоподдержание проводящего состояния и биполярные ионизирующие домены Ганна в импульсных лавинных арсенид-галлиевых диодах	
<i>А. В. Рожков, М. С. Иванов, П. Б. Родин</i>	873
Поверхностная квантово-размерная рекомбинация фотоносителей в микрокристаллах CdTe	
<i>А. В. Селькин, Н. Х. Юлдашев</i>	879
Исследование биэкситонного каскада излучения в одиночной квантовой точке InAs/GaAs в высокодобротном микрорезонаторе	
<i>Ю. М. Серов, А. И. Галимов, А. А. Торопов</i>	885
Резонансная брэгговская структура GaN/AlGaIn	
<i>А. А. Иванов, В. В. Чалдышев, Е. Е. Заварин, А. В. Сахаров, В. В. Лундин, А. Ф. Цацульников</i>	892
Поляронные эффекты в тонкой пленке на ионных подложках, обусловленные влиянием интерфейсных фононов	
<i>А. Ю. Маслов, О. В. Прошина</i>	896
Временные зависимости фотопроводимости в кристаллах ZnSe , легированных железом	
<i>М. С. Сторожевых, В. П. Калинушкин, О. В. Уваров, В. П. Чегнов, О. И. Чегнова, В. А. Юрьев</i>	901
Терагерцевые источники излучения на сверхрешетках AlGaAs/GaAs	
<i>А. С. Дашков, Л. Г. Герчиков, Л. И. Горай, Н. Ю. Харин, М. С. Соболев, Р. А. Хабибуллин, А. Д. Буравлев</i>	907

Contents

Vol. 87, No. 6, 2023

Smart Composite Materials

- Structure, physico-mechanical properties and piezoresponse of scaffolds based on polyhydroxybutyrate with composite magnetite/reduced graphene oxide filler
L. E. Shlapakova, A. S. Pryadko, Yu. R. Mukhortova, D. V. Wagner, M. A. Surmeneva, R. A. Surmenev 766
- Influence of the supramolecular and crystal structure of polylactide on the realization of the shape memory effect
A. I. Zimina, P. A. Kovaleva, D. A. Kiselev, I. N. Krupatin, F. S. Senatov 773
- Patterns of effect of spark plasma sintering temperature on microstructure of thermoelectric composites based on $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ matrix with cobalt inclusions
M. Zhezhu, A. E. Vasil'ev, O. N. Ivanov 780
- Effect of microstructure on the thermo-power of thermoelectric composite of the Bi_2Te_3 (matrix) + $x\text{Ni}$ (filler) system
M. Zhezhu, A. E. Vasil'ev, O. N. Ivanov 786
- Spin wave selection in an ensemble of laterally and vertically coupled iron-yttrium garnet microwaveguides
A. B. Khutieva, V. R. Akimova, E. N. Beginin, A. V. Sadovnikov 792
- Mangiferin-loaded nanofibers based on hyaluronic acid
V. I. Klimshina, P. P. Snetkov, S. N. Morozkina, M. V. Uspenskaya 796
- Obtaining and research of the properties of magnetic-luminescent hybrid structures based on iron oxide (Fe_3O_4) with semiconductor shells
D. A. Kafeeva, D. A. Kurshanov, A. Y. Dubavik 801
- Fabrication of GRIN microstructures by two-photon lithography
M. D. Aparin, T. G. Baluyan, M. I. Sharipova, M. A. Sirotnin, E. V. Lyubin, I. V. Soboleva, V. O. Bessonov, A. A. Fedyanin 807
- Magnetic-controlled composite elastomer based on polydimethylsiloxane with a porous structure
A. A. Amirov, A. S. Kaminsky, E. A. Arkhipova, N. A. Cherkasova, A. O. Tovpinets, V. N. Leucine, A. P. Pyatakov, V. E. Zhivulin, V. V. Rodionova 813
- Magnetic nanoparticles Fe_3O_4 modified with sodium dodecyl sulphate for removing methylene blue from
K. E. Magomedov, A. S. Omelyanchik, S. A. Vorontsov, E. Čížmár, V. V. Rodionova, E. V. Levada 819

Physics of Semiconductors

- Fermi level pinning on the (110) oxidized surface of AIII-Sb semiconductors
P. A. Alekseev, A. N. Smirnov, V. A. Sharov, B. R. Borodin, E. V. Kunitsyna 829
- Investigation of the characteristics of supercapacitor electrodes based on doped silicon-carbon films
I. Yu. Bogush, N. K. Plugotarenko 833
- Room temperature ferromagnetism of a crystalline semiconductor compound $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ at extremely low concentration of impurity iron atoms ($x \leq 0.06$ at %) *T. E. Govorkova, V. I. Okulov, E. A. Pamyatnykh, V. S. Gaviko, V. T. Surikov* 838

Interface electronic states contribution into terahertz photoconductivity in structures based on $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ with inverted energy spectrum	
<i>A. S. Kazakov, A. V. Galeeva, A. I. Artamkin, A. V. Ikonnikov, S. N. Chmyr, S. A. Dvoretzkiy, N. N. Mikhailov, M. I. Bannikov, S. N. Danilov, L. I. Ryabova, D. R. Khokhlov</i>	843
On a shape of band-to-acceptor luminescence line in semiconductors	
<i>I. A. Kokurin, N. S. Averkiev</i>	849
Surface emitting quantum-cascade lasers with a second-order grating and increased coupling coefficient	
<i>A. V. Babichev, E. S. Kolodeznyi, A. G. Gladyshev, N. Yu. Kharin, A. D. Petruk, V. Yu. Panevin, G. V. Voznyuk, M. I. Mitrofanov, S. O. Slipchenko, A. V. Lyutetskii, V. P. Evtikhiev, L. Ya. Karachinsky, I. I. Novikov, N. A. Pikhtin, A. Yu. Egorov</i>	855
The energy position of size quantization levels in multiple HgCdTe quantum wells	
<i>N. N. Mikhailov, V. G. Remesnik, V. Ya. Aleshkin, S. A. Dvoretzkiy, I. N. Uzhakov, V. A. Shvets</i>	861
Thermal stability of ferroelectric films based on hafnium-zirconium dioxide on silicon	
<i>V. P. Popov, V. A. Antonov, F. V. Tikhonenko, A. V. Myakonkikh, K. V. Rudenko</i>	867
Self-sustaining conducting state and bipolar ionizing Gunn domains in pulse avalanche GaAs diodes	
<i>A. V. Rozhkov, M. S. Ivanov, P. B. Rodin</i>	873
Quantum-dimensional near-surface recombination of photocarriers in CdTe microcrystals	
<i>A. V. Selkin, N. Kh. Yuldashev</i>	879
Investigation of the biexciton radiative cascade in a single InAs/GaAs quantum dot embedded in a high-Q microcavity	
<i>Yu. M. Serov, A. I. Galimov, A. A. Toropov</i>	885
GaN/AlGaIn resonant Bragg structure	
<i>A. A. Ivanov, V. V. Chaldyshev, E. E. Zavarin, A. V. Sakharov, W. V. Lundin, A. F. Tsatsulnikov</i>	892
Polaron effects created by interface phonons in thin film on ionic substrates	
<i>A. Yu. Maslov, O. V. Proshina</i>	896
Time-dependent photoconductivity in iron doped ZnSe crystals	
<i>M. S. Storozhevykh, V. P. Kalinushkin, O. V. Uvarov, V. P. Chegnov, O. I. Chegnova, V. A. Yuryev</i>	901
Terahertz radiation sources based on AlGaAs/GaAs superlattices	
<i>A. S. Dashkov, L. G. Gerchikov, L. I. Goray, N. Yu. Kharin, M. S. Sobolev, R. A. Khabibullin, A. D. Bouravleuv</i>	907

Умные композитные материалы

Редактор тематического выпуска
канд. физ.-мат. наук **В. В. Родионова**

УДК 616-74

СТРУКТУРА, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИБУТИРАТА С КОМПОЗИТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ МАГНЕТИТ/ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА

© 2023 г. Л. Е. Шлапакова^{1, *}, А. С. Прядко¹, Ю. Р. Мухортова¹, Д. В. Вагнер²,
М. А. Сурменева¹, Р. А. Сурменев^{1, **}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский государственный университет”, Томск, Россия

*E-mail: les2@tpu.ru

**E-mail: rsurmenev@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Изучено влияние диаметра волокон и композитного наполнителя магнетит/восстановленный оксид графена на свойства электроформованных скэффолдов на основе поли-3-оксибутирата. Магнитный композитный наполнитель обеспечивает хорошие магнитные свойства и пьезоотклик скэффолдов, в то время как изменение диаметра волокон позволяет контролировать пластичность, кристалличность и поверхностный электрический потенциал.

DOI: 10.31857/S0367676523701338, EDN: VKFDAC

ВВЕДЕНИЕ

Скэффолды для тканевой инженерии выполняют функцию внеклеточного матрикса, обеспечивая временную поддержку клеток в процессе восстановления натурального внеклеточного матрикса [1]. В настоящее время наибольший интерес для изготовления нано- и микроволоконных скэффолдов представляет электроформование (ЭФ) ввиду большой поверхностной площади на единицу объема материала и контролируемой пористой структуры, обеспечивающей перенос нутриентов и факторов роста [2].

Магнитоактивные имплантаты обеспечивают направленную и контролируемую стимуляцию клеток во внешнем магнитном поле (МП). Комбинация магнитных частиц и пьезоэлектрического полимера предлагает возможность генерировать локальный пьезоэлектрический потенциал на поверхности скэффолда во внешнем МП и, таким образом, стимулировать восстановление тканей [1, 3].

Бактериальный поли-3-оксибутират (ПОБ) представляет собой пьезоэлектрический биосовместимый биоразлагаемый полимер [4]. Скэффолды на основе ПОБ способны поддерживать

длительную регенерацию ткани ввиду низкой скорости биодеградации [5]. Продукт разложения ПОБ (D-3-гидроксибутановая кислота) входит в состав крови человека, поэтому он нетоксичен и не вызывает воспалительных реакций [6]. Благодаря пьезоэлектрическим свойствам ПОБ способен деформироваться во внешнем электрическом поле или генерировать электрический заряд при механической деформации, обеспечивая электрическую стимуляцию клеток [7]. Пьезоотклик и физико-механические свойства полимерных скэффолдов могут быть усилены путем добавления наполнителей за счет изменения структуры полимера [8–11].

В качестве магнитоактивного агента широко применяются наночастицы магнетита (МНЧ) ввиду их высокой намагниченности и механической прочности, биосовместимости и стабильности в физиологических условиях [12]. Композит на основе магнетита (Fe_3O_4) и восстановленного оксида графена (ВОГ) используется в биомедицине благодаря комбинации высокой намагниченности Fe_3O_4 с проводимостью и большой удельной площадью ВОГ [13].

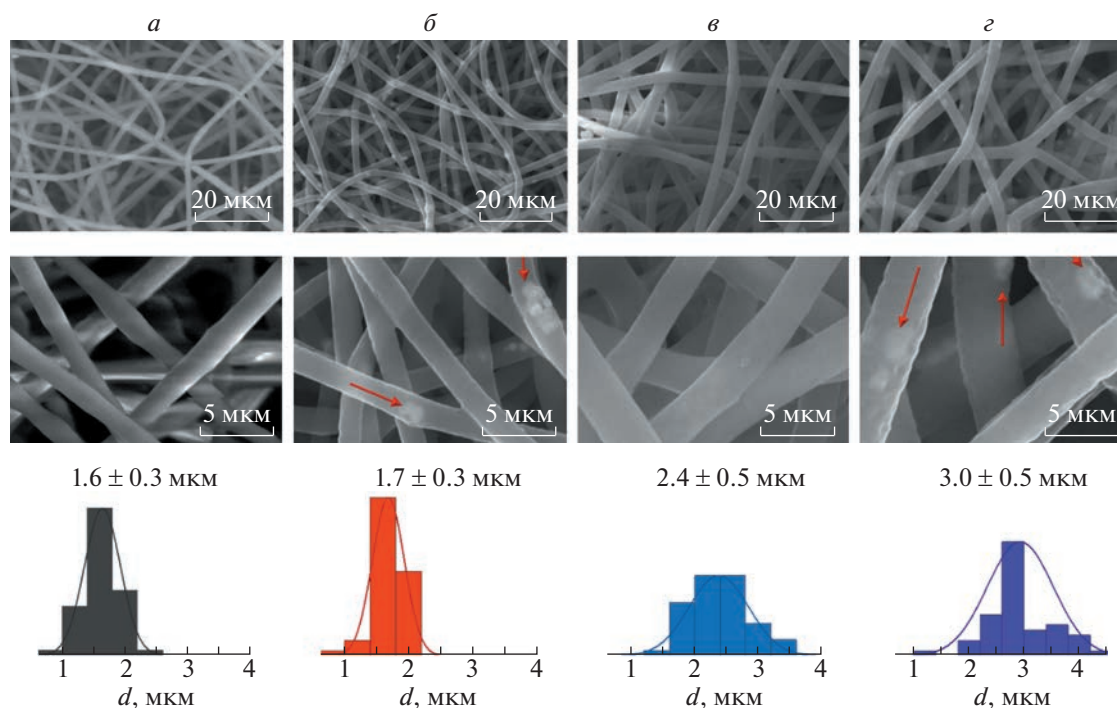


Рис. 1. Снимки СЭМ исследуемых скэффолдов: ПОБ_{G27} (а); ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G27} (б); ПОБ_{G21} (в); ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G21} (г).

Таким образом, скэффолды на основе ПОБ и композитного наполнителя Fe₃O₄-ВОГ являются перспективными магнитоактивными биоматериалами. В данном исследовании впервые изучено влияние данного наполнителя и диаметра электроформованных волокон на морфологию, структуру, физико-механические, магнитные и пьезоэлектрические свойства скэффолдов ПОБ.

ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ СКЭФФОЛДОВ ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ

Скэффолды из чистого ПОБ и композиты ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ с разной структурой были получены следующим образом. Для контрольных образцов (из чистого полимера) порошок ПОБ (Sigma-Aldrich) растворяли в хлороформе (CHCl₃, Sigma-Aldrich) в концентрации 6 мас. %. В случае композитов ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ наполнитель в количестве 8% от массы полимера диспергировали в хлороформе с помощью ультразвуковой ванны Scientz-IID (Ningbo SCienta Biotechnology Co. Ltd., China) при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем 6 мас. % порошка ПОБ добавляли в суспензию Fe₃O₄-ВОГ и растворяли при перемешивании (400 об · мин⁻¹) и нагревании (60°C) в течение 2 ч. Полученные растворы подвергали ЭФ при следующих параметрах:

ПОБ_{G27} — игла калибра G27 (Ø0.2 мм); скорость вращения коллектора 200 об · мин⁻¹; вольтаж 5.2 кВ;

скорость подачи раствора 0.3 мл · ч⁻¹; дистанция от иглы до коллектора 10 см;

ПОБ_{G21} — игла калибра G21 (Ø0.51 мм); скорость вращения коллектора 200 об · мин⁻¹; вольтаж 9.1 кВ; скорость подачи раствора 0.85 мл · ч⁻¹; дистанция от иглы до коллектора 14 см;

ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G27} — игла калибра G27 (Ø0.2 мм); скорость вращения коллектора 200 об · мин⁻¹; вольтаж 7.2 кВ; скорость подачи раствора 0.32 мл · ч⁻¹; дистанция от иглы до коллектора 10 см;

ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G21} — игла калибра G21 (Ø0.51 мм); скорость вращения коллектора 200 об · мин⁻¹; вольтаж 10.6 кВ; скорость подачи раствора 0.85 мл · ч⁻¹; дистанция от иглы до коллектора 14 см.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СКЭФФОЛДОВ ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ

Морфологические исследования проводилось с помощью СЭМ Quanta 600 (Thermo Fisher, Japan). На рис. 1 представлены снимки СЭМ и распределения диаметров d изготовленных скэффолдов. В отличие от гладких бездефектных волокон из чистого полимера, волокна композитов ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ имеют выступающие агломераты наполнителя Fe₃O₄-ВОГ. Тем не менее, волокна во всех полученных скэффолдах практически не имеют дефектов, что свидетельствует о верном

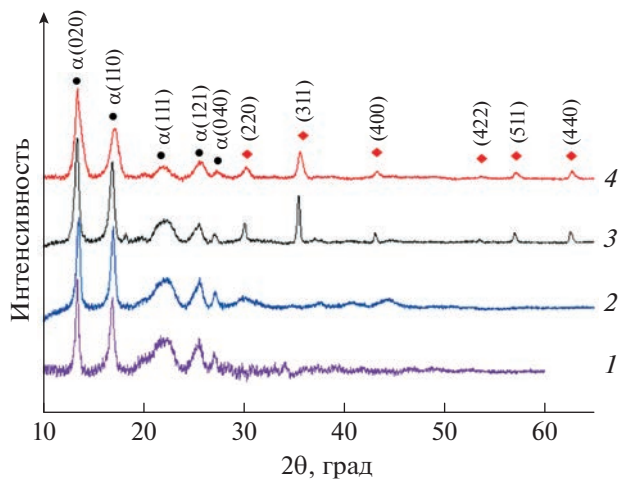


Рис. 2. Рентгенограммы исследуемых скэффолдов: 1 – ПОБ_{G27}; 2 – ПОБ_{G21}; 3 – ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G27}; 4 – ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G21}. Символом (●) обозначены кристаллографические плоскости ПОБ; символом (♦) – плоскости Fe₃O₄.

подборе параметров растворов и ЭФ. Диаметры волокон из чистого ПОБ составляют 1.6 ± 0.3 и 2.4 ± 0.5 мкм в случае скэффолдов, полученных иглами с диаметрами 0.2 и 0.51 мм, соответственно. Диаметры волокон в композитах равны 1.7 ± 0.3 и 3.0 ± 0.5 мкм для скэффолдов ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G27} и ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G21}, соответственно. Увеличение диаметра волокон при использовании иглы с большим диаметром связано с большим объемом раствора, проходящим в единицу времени, а также увеличенным вольтажом. Добавление компо-

зитного наполнителя Fe₃O₄-ВОГ не приводит к значительному изменению диаметра волокон.

Рентгенофазовый анализ каждого из исследуемых скэффолдов (рис. 2) выявил рефлексы, характерные орторомбической α-фазе ПОБ, а именно пики при углах $2\theta = 13.6^\circ, 16.9^\circ, 22.4^\circ, 25.5^\circ, 26.9^\circ$ и 19.9° кристаллографических плоскостей (020), (110), (111), (121), (040) и (021), соответственно (ICDD PDF № 00-068-1411). В случае композитных скэффолдов наблюдаются также рефлексы магнетита с шпинельной гранцентрированной решеткой при $30.35^\circ, 35.63^\circ, 43.49^\circ, 53.56^\circ, 57.12^\circ$ и 62.81° , соответствующие плоскостям (220), (311), (400), (422), (511) и (440), соответственно. При этом рефлексов, соответствующих ВОГ, не обнаружено. Согласно данным табл. 1, введение композитного наполнителя Fe₃O₄-ВОГ в матрицу ПОБ снижает размер кристаллитов полимера в плоскостях (020) и (110). Это объясняется затрудненной кристаллизацией, ограниченной агрегатами наполнителя [14–16]. Помимо этого, в случае композитных скэффолдов обнаружено снижение размеров кристаллитов ПОБ при уменьшении диаметра иглы для ЭФ, что объясняется снижением кристаллизации ПОБ из-за пространственных ограничений (т.е. меньшего диаметра волокон) [17].

Для установления влияния наполнителя Fe₃O₄-ВОГ и диаметра волокон на механические свойства полученных скэффолдов были проведены механические испытания на растяжение (табл. 2). Для этого полоски скэффолдов 8×1 см закреплялись плоскими зажимами испытательной машины Instron 3369 (Великобритания) и растягивались со скоростью нагружения 1 мм/мин до разрыва. В результате получены кри-

Таблица 1. Размеры кристаллитов ПОБ в исследуемых скэффолдах

Образец	Размер кристаллитов, нм	
	(020)	(110)
ПОБ _{G21}	20	15
ПОБ/Fe ₃ O ₄ -ВОГ _{G21}	14	16
ПОБ _{G27}	19	17
ПОБ/Fe ₃ O ₄ -ВОГ _{G27}	8	10

Таблица 2. Свойства чистых и композитных скэффолдов, полученных с помощью игл разного диаметра

Образец	<i>d</i> , мкм	δ, %	σ _{max} , МПа	<i>E</i> , МПа	<i>X_c</i> , %
ПОБ _{G21}	2.4 ± 0.5	10.0 ± 1.5	1.35 ± 0.10	145.6 ± 16.3	58
ПОБ _{G27}	1.6 ± 0.3	15.0 ± 3.0	2.50 ± 0.27	128.5 ± 1.3	53
ПОБ/Fe ₃ O ₄ -ВОГ _{G21}	3.0 ± 0.5	7.8 ± 2.6	0.49 ± 0.15	46.3 ± 6.1	51
ПОБ/Fe ₃ O ₄ -ВОГ _{G27}	1.7 ± 0.3	18.5 ± 5.7	1.05 ± 0.18	99.6 ± 7.5	50

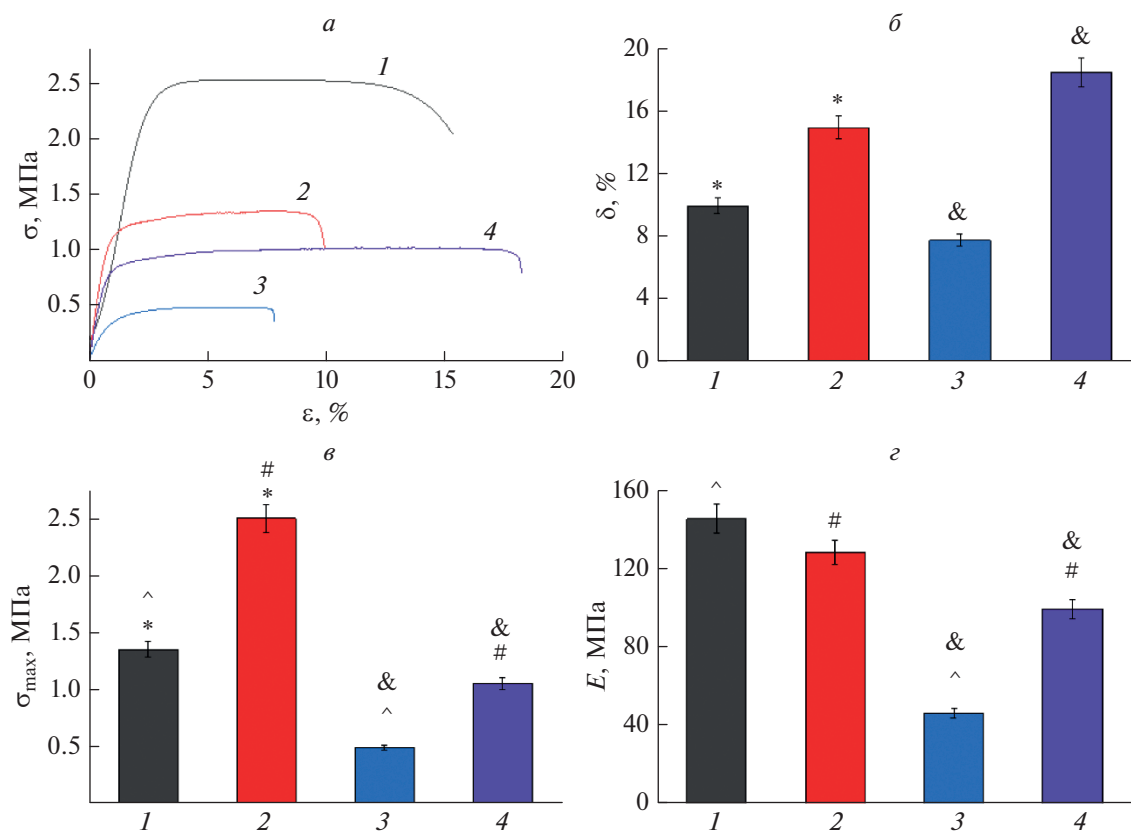


Рис. 3. Диаграммы напряжение—деформация (а), удлинение при разрыве (б), максимальная прочность на растяжение (в) и модуль Юнга (г) исследуемых скэффолдов: 1 – ПОБ_{G21}; 2 – ПОБ_{G27}; 3 – ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G21}; 4 – ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G27}.

вые “деформация—напряжение” (рис. 3а), по которым установлены удлинения при разрыве (δ), максимальные прочности на растяжение (σ_{max}) и модули Юнга (E) чистых и композитных скэффолдов. Значение δ увеличивается с уменьшением диаметра волокон как для чистых, так и композитных скэффолдов (рис. 3б). В случае чистых скэффолдов из ПОБ удлинение увеличивается от 10.0 ± 1.5 до $15.0 \pm 3.0\%$; в случае композитов наблюдается более резкое увеличение данного параметра от 7.8 ± 2.6 до $18.5 \pm 5.7\%$. Помимо этого, значения σ_{max} для волокон с меньшим диаметром составляют 2.50 ± 0.27 и 1.05 ± 0.18 МПа в случае чистых и композитных скэффолдов, соответственно, что в ~ 2 раза превышает этот параметр, полученный для волокон с большим диаметром (рис. 3в). Максимальная прочность на растяжение композитных скэффолдов снижается с добавлением наполнителя Fe₃O₄-ВОГ от 1.35 ± 0.10 до 0.49 ± 0.15 МПа и от 2.50 ± 0.27 до 1.05 ± 0.18 МПа для волокон, полученных с помощью игл диаметром 0.2 и 0.51 мм, соответственно. Аналогичное снижение зафиксировано для E композитов (рис. 3г). Ухудшение механических характеристик композитных скэффолдов связано с образованием агрегатов композита Fe₃O₄-ВОГ внутри

волокон, наблюдаемых на снимках СЭМ (рис. 1), которые могли выступать как точки концентрации напряжений [18].

Для оценки изменений степени кристалличности (X_c) чистых и композитных волокон различного диаметра была использована дифференциальная сканирующая калориметрия. Из табл. 2 видно, что в случае чистых скэффолдов из ПОБ X_c значительно уменьшается от 58 до 53% с уменьшением диаметра волокон от 2.4 ± 0.5 до 1.6 ± 0.3 мкм. Снижение кристалличности также зафиксировано для композитных скэффолдов с уменьшением диаметра волокон. Согласно уравнению Аврами [19], степень кристалличности можно представить, как возрастающую функцию времени кристаллизации:

$$\theta_c(t) = 1 - \exp[-kt^n], \quad (1)$$

где $\theta_c(t)$ — объемная доля полимера, кристаллизовавшегося за время t ; n — параметр, отражающий индивидуальные особенности роста новых фаз; k — константа скорости кристаллизации. Ранее было показано, что растворитель испаряется значительно быстрее из струи раствора полимера меньшего диаметра [20]. Поэтому время кристал-

Таблица 3. Магнитные свойства композитного наполнителя и скэффолдов, полученных с помощью игл разного диаметра.

Образец	σ_s , эме/г	σ_r , эме/г	H_c , Э
Fe_3O_4 -ВОГ	96.27 ± 1.42	3.50 ± 0.20	60 ± 4.00
ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ _{G27}	6.0 ± 0.39	0.50 ± 0.03	160 ± 9.60
ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ _{G21}	6.83 ± 0.41	0.46 ± 0.03	113 ± 6.78

лизации и, следовательно, X_c тонких волокон меньше в сравнении с более толстыми волокнами. Меньшие значения X_c волокон с меньшим диаметром соответствуют большим значениям δ , установленным в ходе механических испытаний (табл. 2).

В процессе ЭФ электрическое поле вызывает выравнивание полимерных цепей, приводящее к высокой молекулярной ориентации и, соответ-

ственно, к образованию кристаллической фазы полимера [21]. Поэтому волокна с большим диаметром (ПОБ_{G21}, ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G21}), полученные с применением более высокого вольтажа, проявляют большую степень ориентации цепей и большую X_c .

Добавление филлера Fe_3O_4 -ВОГ приводит к снижению X_c скэффолдов от 58 до 51% и от 53 до 50% для скэффолдов из толстых и тонких волокон, соответственно. Это связано с образованием агрегатов частиц Fe_3O_4 и ВОГ, которые ограничивают мобильность цепей ПОБ, затрудняя кристаллизацию [14–16]. Сниженная X_c композитных скэффолдов (в сравнении со скэффолдами из чистого ПОБ) соответствует меньшим значениям $\sigma_{\max}$ и E композитов (табл. 2).

Магнитные частицы могут оказывать магнито-механическую стимуляцию роста клеток при приложении внешнего МП [12]. Поэтому важное значение при разработке магнитных биоматериалов имеют магнитные характеристики, включая намагниченность насыщения σ_s , остаточную намагниченность σ_r и коэрцитивную силу H_c . Магнитные свойства композитного наполнителя и разработанных скэффолдов представлены в табл. 3, а кривые магнитного гистерезиса – на рис. 4. Композитный наполнитель Fe_3O_4 -ВОГ обладает высоким значением σ_s , равным 96.27 ± 1.42 эме/г. Низкие значения H_c (60 ± 4 Э) и σ_r (3.5 ± 0.2 эме/г) являются характеристиками мягкомагнитного материала. σ_s композитных скэффолдов составляют 6.50 ± 0.39 и 6.83 ± 0.41 эме/г для скэффолдов ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G27} и ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G21}, соответственно. Насколько нам известно, эти значения превышают намагниченность всех альтернативных материалов, описанных в литературе [22–24].

H_c композитных скэффолдов значительно увеличивается по сравнению с наполнителем Fe_3O_4 -ВОГ от 60 ± 4 до 160 ± 10 и 113 ± 7 Э для образцов ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G27} и ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G21}, соответственно. Известно, что H_c зависит от анизотропии размера и формы кристаллитов магнетита, а также от наличия примесей в материале [12]. Повышенная H_c композитных скэффолдов по сравнению с наполнителем свидетельствует о том, что волокна ПОБ препятствуют выравнива-

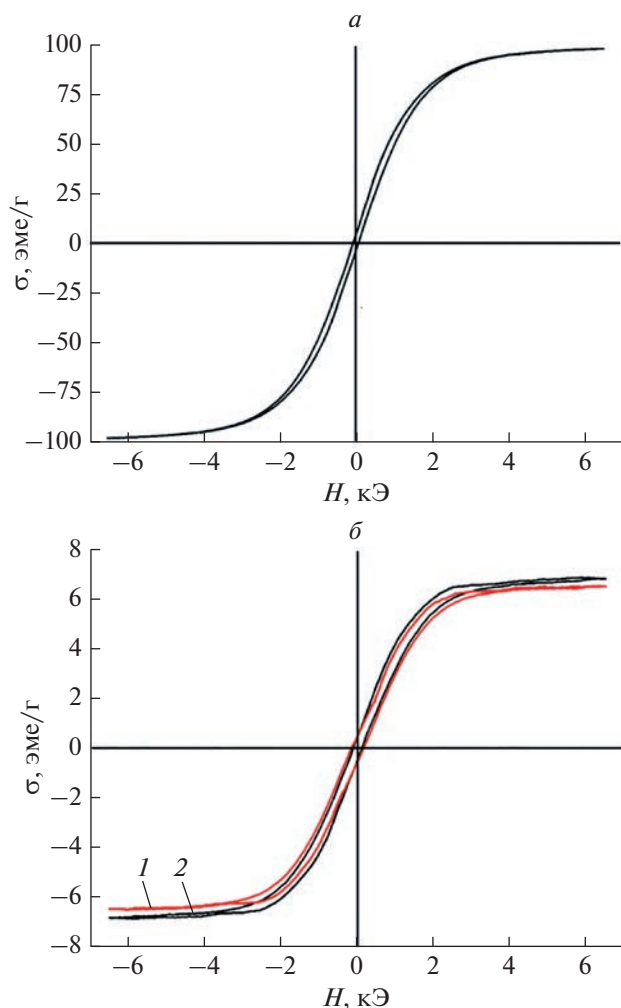


Рис. 4. Кривые магнитного гистерезиса композитного наполнителя Fe_3O_4 -ВОГ (а) и скэффолдов ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G27} (б1) и ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G21} (б2).

нию магнитных моментов наполнителя. При сравнении композитных скэффолдов с различными диаметрами волокон стоит отметить значительное увеличение H_c от 113 ± 6.78 до 160 ± 9.60 Э при снижении диаметра волокон от 3.0 ± 0.5 до 1.7 ± 0.3 мкм.

Методом зонда Кельвина было измерено распределение поверхностного потенциала композитных скэффолдов. Установлено, что среднее значение поверхностного электрического потенциала значительно снижается от 0.89 ± 0.034 до 0.65 ± 0.012 эВ при снижении диаметра волокон от 3.0 ± 0.5 до 1.7 ± 0.3 мкм. Ранее было показано значительное увеличение поверхностного электрического потенциала скэффолда ПОБ при добавлении хлопьев ВОГ [25]. Это объяснялось увеличением числа полярных групп $C=O$ на поверхности волокон после добавления ВОГ в полимерную матрицу. В свою очередь, в нашем исследовании методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено увеличение числа полярных групп $C=O$ на поверхности композитных волокон с большим диаметром (ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G21}) в сравнении с более тонкими волокнами (ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G27}) вследствие большей площади поверхности. Соответственно, поверхностный электрический потенциал волокон ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G21} больше по сравнению с образцом ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G27}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭФ получены новые скэффолды на основе ПОБ с композитным магнитоактивным наполнителем Fe_3O_4 -ВОГ. Выполнено комплексное исследование влияния наполнителя и диаметра волокон на структуру, физико-механические, магнитные и пьезоэлектрические свойства скэффолдов. Диаметр волокон в композитных скэффолдах составляет 1.7 ± 0.3 и 3.0 ± 0.5 мкм для скэффолдов, полученных с помощью игл калибра G27 и G21, соответственно. Обнаружено что уменьшение диаметра иглы от 0.51 до 0.2 мм и добавление наполнителя Fe_3O_4 -ВОГ приводит к снижению кристалличности скэффолдов. Кроме того, частицы Fe_3O_4 -ВОГ снижают размер кристаллитов в плоскостях (020) и (110) орторомбической α -фазы ПОБ. Уменьшение диаметра волокон повышает пластичность и механическую прочность электроформованных скэффолдов. Значение δ увеличивается от 10 ± 1.5 до $15 \pm 3.0\%$ в случае скэффолдов из чистого ПОБ и от 7.8 ± 2.6 до $18.5 \pm 5.7\%$ для композитов ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ. Скэффолды с тонкими волокнами, полученные иглой G27, обладают σ_{max} 2.50 ± 0.27 и 1.05 ± 0.18 МПа для чистых и композитных скэффолдов, соответственно, что в ~ 2 раза превышает σ_{max} скэффолдов с более толстыми волокнами. Добавление на-

полнителя Fe_3O_4 -ВОГ снижает σ_{max} скэффолдов ПОБ от 1.35 ± 0.10 до 0.49 ± 0.15 МПа и от 2.50 ± 0.27 до 1.05 ± 0.18 МПа в случаях ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G21} и ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G27}, соответственно. Помимо этого, наблюдается снижение E композитных скэффолдов в сравнении с чистыми. Поверхностный электрический потенциал магнитоактивных скэффолдов ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ значительно увеличивается от 0.650 ± 0.012 до 0.890 ± 0.034 эВ с увеличением диаметра волокон вследствие большего числа полярных функциональных групп на поверхности волокон. Разработанные скэффолды ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G21} и ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G27} обладают высокой σ_s , равной 6.83 ± 0.41 и 6.50 ± 0.39 эме/г, соответственно, что превышает альтернативные разработки, описанные в литературе.

Таким образом, добавление магнитного композита Fe_3O_4 -ВОГ не влияет на пьезоотклик, но придает высокие значения намагниченности скэффолдов на основе ПОБ. Нами показано, что физико-механические свойства, кристалличность и поверхностный электрический потенциал скэффолдов можно контролировать, изменяя диаметр волокон. Разработанные скэффолды ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ, способные обеспечивать внешнюю механоэлектрическую стимуляцию роста клеток, являются перспективным биоматериалом для инженерии костной ткани.

Исследование проводилось в Томском политехническом университете в рамках Программы развития Томского политехнического университета при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (грантовое соглашение № 075-15-2021-588 от 01.06.2021) и Российского научного фонда (проект № 20-63-47096; материалы, исследование свойств). Работы проводились с применением оборудования Томского областного центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fernandes M.M., Correia D.M., Ribeiro C. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. No. 48. Art. No. 45265.*
2. *Zou B., Yaowen L., Luo. X. et al. // Acta Biomater. 2012. V. 8. No. 4. P. 1576.*
3. *Ribeiro C., Correia V., Martins P. et al. // Colloids Surf. B. 2016. V. 140. P. 430.*
4. *Hazer D.B., Kılıçay E., Hazer B. // Mater. Sci. Engin. C. 2012. V. 32. No. 4. P. 637.*
5. *Manavitehrani I., Fathi A., Badr H. et al. // Polymers. 2016. V. 8. No. 1. P. 20.*
6. *Anjum A., Zuber M., Zia K.M. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 89. P. 161.*

7. *Rajabi A.H., Jaffé M., Arinze T.L.* // *Acta Biomater.* 2015. V. 24. P. 12.
8. *Chernozem R.V., Romanyuk K.N., Grubova I. et al.* // *Nano Energy.* 2021. V. 89. Art. No. 106473.
9. *Rivera-Briso A.L., Aachmann F.L., Moreno-Manzano V., Serrano-Aroca Á.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 143. P. 1000.
10. *Chen X., Ge X., Qian Y. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. No. 38. Art. No. 2004537.
11. *Keikhaei S., Mohammadalizadeh Z., Karbasi S., Salimi A.* // *Mater. Tech.* 2019. V. 34. No. 10. P. 615.
12. *Soares P., Romão J., Matos R.J. et al.* // *Progr. Mater. Sci.* 2021. V. 116. Art. No. 100742.
13. *Ahamed M., Akhtar M.J., Khan M.A.* // *Materials.* 2020. V. 13. No. 3. P. 660.
14. *Ho M., Li S., Ciou C., Wu T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 22. Art. No. 41070.
15. *Ming Y., Zhou Z., Hao T., Nie Y.* // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 162. Art. No. 110894.
16. *Wang L., Wang P.G., Wei J.* // *Polymers.* 2017. V. 9. No. 9. P. 429.
17. *Anbukarasu P., Sauvageau D., Elias A.L.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. No. 44. Art. No. 30021.
18. *Iron R., Mehdikhani M., Naghashzargar E. et al.* // *Mater. Tech.* 2019. V. 34. No. 9. P. 540.
19. *Madbouly S.A., Mansour A.A., Abdou N.Y.* // *Eur. Polym. J.* 2007. V. 43. No. 9. P. 3933.
20. *Wu X.-F., Salkovskiy Y., Dzenis Y.A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. No. 22. Art. No. 223108.
21. *Ero-Phillips O., Jenkins M., Stamboulis A.* // *Polymers.* 2012. V. 4. No. 3. P. 1331.
22. *Johnson C., Ganguly D., Zuidema J.M. et al.* // *Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. No. 1. P. 356.
23. *Hao L., Li L., Wang P.* // *Nanoscale.* 2019. V. 11. No. 48. Art. No. 23423.
24. *Yun H.-M., Ahn S.-J., Park K.-R. et al.* // *Biomaterials.* V. 85. P. 88.
25. *Zviagin A.S., Chernozem R.V., Surmeneva M.A. et al.* // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 117. P. 272.

Structure, physico-mechanical properties and piezoresponse of scaffolds based on polyhydroxybutyrate with composite magnetite/reduced graphene oxide filler

**L. E. Shlapakova^{a,*}, A. S. Pryadko^a, Yu. R. Mukhortova^a, D. V. Wagner^b,
M. A. Surmeneva^a, R. A. Surmenev^a**

^a *National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

^b *National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

*e-mail: les2@tpu.ru

The influence of fiber diameter and addition of composite filler magnetite/reduced graphene oxide on the properties of electrospun scaffolds of poly(3-hydroxybutyrate) has been studied. The magnetic composite filler provides good magnetic properties and piezoresponse of the scaffolds, while changing the fiber diameter allows controlling the ductility, crystallinity, and surface electric potential.

УДК 53.043

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЛАКТИДА НА РЕАЛИЗАЦИЮ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ

© 2023 г. А. И. Зимина¹, П. А. Ковалева^{1, *}, Д. А. Киселев¹, И. Н. Крупатин², Ф. С. Сенатов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

²Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования
“Сколковский институт науки и технологии”, Центр коллективного пользования
“Визуализация высокого разрешения”, Москва, Россия

*E-mail: zhukova.pa@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Изучено влияние различных методов обработки полилактида на его структурные параметры. Исследованы тепловые свойства, кристалличность материала и взаимосвязь этих свойств с его надмолекулярной структурой, а также влияние этих параметров на реализацию эффекта памяти формы полилактида.

DOI: 10.31857/S036767652370134X, EDN: VKHFFJ

ВВЕДЕНИЕ

Эффект памяти формы (ЭПФ) в полимерах представляет собой явление, при котором происходит переход материала из фиксированной временной формы в первоначальную форму под воздействием внешнего стимула [1, 2]. В термоактивируемых полимерах процесс восстановления формы реализуется при достижении так называемой температуры перехода T_{trans} [3–5]. Такой температурой может быть температура стеклования (полимеры с ЭПФ T_g -типа) или температура плавления (полимеры с ЭПФ T_m -типа). При достижении необходимой температуры подвижность сегментов цепи повышается, и за счет этого начальная форма восстанавливается [6].

ЭПФ в полимерах обусловлен их уникальной надмолекулярной структурой. Молекулярные цепи полимера с ЭПФ содержат мягкие и жесткие сегменты. При комнатной температуре все части молекулярной цепи находятся в стеклообразном состоянии, что позволяет сохранить первоначальную форму. При нагревании выше T_{trans} твердые сегменты остаются в стеклообразном состоянии, а мягкие сегменты переходят в вязкотекучее состояние и могут легко деформироваться при приложении внешней силы. После охлаждения ниже T_{trans} и снятия нагрузки мягкие сегменты возвращаются в стеклообразное состояние и сохраняют энергию деформации, позволяя зафиксировать временную форму; при повторном на-

гревании выше T_{trans} мягкие сегменты высвобождают запасенную энергию, и зафиксированная временная форма восстанавливается до первоначальной [7].

Полимеры с ЭПФ обладают рядом преимуществ над металлическими сплавами с ЭПФ благодаря их более низкой стоимости, меньшей плотности, высоким значениям восстанавливаемой деформации [8], способности к биodeградации, программируемости и управляемости, поведению при восстановлении и реакции на более разнообразные стимулы [1, 9, 10]. Выделяют два основных недостатка полимеров с памятью формы: низкие значения восстанавливающих напряжений и продолжительность процесса восстановления формы. В настоящее время ведутся исследования по изучению связей между составом и микроструктурой полимеров с ЭПФ для преодоления этих ограничений [11, 12].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ОБРАБОТКИ

Метод получения изделий из полилактида (ПЛА) имеет значительное влияние на структуру полимера, которая, в свою очередь, определяет свойства. Для изучения этого влияния и поиска закономерностей было проведено исследование кристаллизации и надмолекулярной структуры ПЛА, полученного различными методами. Были оптимизированы методики получения экспери-

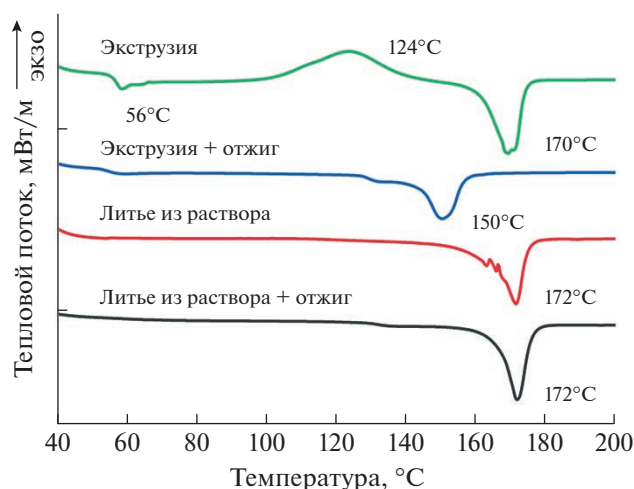


Рис. 1. ДСК кривые для отожженного и не отожженного полилактида, полученного методом экструзии и литья из раствора.

ментальных образцов ПЛА методами литья из раствора и экструдирования.

Метод литья из раствора заключается в растворении гранул полимера в растворителе и последующем испарении растворителя. При использовании такого метода формируется пленка, по форме соответствующая параметрам сосуда, в котором происходило растворение. Для получения пленки из ПЛА (молекулярная масса 110 кг/моль, Ingeo 4032D, NatureWorks LLC, США) в качестве растворителя использовался дихлорметан (ООО “ПКФ Галреахим”) в соотношении 10 мл на 1 г полимера.

Метод экструдирования представляет собой способ термической обработки полимера. В данной работе использовался двухшнековый микрокомпаундер НААКЕ MiniLab II (Thermo Fisher Scientific, США). Температура нагрева камеры составляла 180°C. Такая температура является оптимальной для переработки ПЛА методом экструзии и близка к его температуре плавления.

Таблица 1. Расчет степени кристалличности по данным ДСК

Метод получения	$\Delta H_{\text{х.к.}}$, Дж/г	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	χ , %
Экструзия	11.09	12.59	1.6
Экструзия + отжиг	—	31.88	34.3
Раствор	—	44.54	47.9
Раствор + отжиг	—	42.66	45.8

В камеру постепенно помещали гранулы ПЛА, где они расплавлялись и перемешивались при помощи шнеков. Разогретый расплав полимера продавливался через формующее отверстие и охлаждался при комнатной температуре, в результате чего получался филамент шириной 3–4 мм и толщиной 1 мм.

Полученные из раствора полимеры характеризуются значительной степенью кристалличности. Термическая обработка полимера обычно включает быстрое охлаждение, вследствие которой остается большая доля аморфной фазы. Изменение степени кристалличности полимера является важной задачей для контролирования и управления свойствами полимера. Наиболее простым и эффективным методом увеличения степени кристалличности является отжиг [13–17]. В данном исследовании для повышения степени кристалличности полилактида проводился изотермический отжиг при температуре 130°C (выше температуры холодной кристаллизации) в течение 30 мин на воздухе. Увеличение доли кристаллических областей, выполняющих роль жесткой фазы, будет влиять на характеристики ЭПФ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЛАКТИДА

Анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при помощи калориметра DSC 204 F1 (Netzsch, Германия). Был использован следующий режим: нагрев от 30 до 210°C, выдержка при температуре 210°C в течение 10 мин, охлаждение до 30°C, выдержка в течение 10 мин, повторный нагрев до 210°C, скорости нагрева и охлаждения составляли 10°C/мин. В данном режиме исследовались образцы ПЛА, полученные методом экструзии и отлитые из раствора до и после выдержки при температуре 130°C в течение 30 мин. Результаты исследования представлены на рис. 1. В табл. 1 представлены значения степени кристалличности для различных образцов, рассчитанные по формуле (1).

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{пл}} - \Delta H_{\text{х.к.}}}{\Delta H_{\text{пл}}^{100} \cdot \omega}, \quad (1)$$

где $H_{\text{пл}}$ — экспериментальная теплота плавления полимера; $H_{\text{х.к.}}$ — экспериментальная теплота холодной кристаллизации полимера; $H_{\text{пл}}^{100}$ — теплота плавления 100% кристаллического полимера; ω — массовая доля полимера в материале.

Для образцов, полученных методом экструзии, характерен перегиб кривой в области 56°C, свойственный процессу стеклования. Нагрев не-

отожденного экструдированного образца характеризуется также широким пиком экзотермического процесса холодной кристаллизации при 124°C. Этот пик возникает при реструктуризации аморфных частей полимера в более упорядоченные и говорит о том, что при такой скорости охлаждения ПЛА не успевает значительно кристаллизоваться. Однако после тридцатиминутного отжига материала перегиб стеклования становится значительно меньше и сдвигается в сторону меньших температур, а пик холодной кристаллизации не наблюдается. Это хорошо согласуется со значениями степени кристалличности, представленными в табл. 1: степень кристалличности образца до отжига составила 1.6%, а после отжига возросла до 34.3%.

Кривая нагрева экструдированного отожденного образца характеризуется двойным пиком плавления. Основной пик плавления наблюдается при 150°C, однако, он имеет плечо в районе 133°C. Появление второго пика перед плавлением полимера связан с возможной рекристаллизацией полимера [18].

Образцы ПЛА, полученные методом литья из раствора, характеризуются большей степенью кристалличности, чем образцы, полученные методом экструзии. Наряду с этим при отжиге значение кристалличности не увеличивается, а даже немного снижается. Так, до отжига эта величина составила 47.9%, а после отжига 45.8%. Кроме того, эти данные хорошо согласуются с видом кривых ДСК. Для образцов, полученных методом литья из раствора, до и после отжига отсутствуют пики стеклования и холодной кристаллизации. При этом после отжига в течение 30 мин при 130°C так же, как и для экструдированного образца, наблюдалось появление плеча рекристаллизации перед плавлением при 138°C.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПЛА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Надмолекулярную структуру образцов исследовали при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме (рис. 2). Для образцов, полученных методом литья из раствора, до и после отжига среднеквадратичная шероховатость поверхности составила 19 и 21 нм соответственно. Для экструдированных образцов среднеквадратичная шероховатость поверхности составила 47 и 44 нм соответственно. Следовательно, поверхность образцов, полученных методом экструзии, более шероховатая при меньшей кристалличности полимера.

На снимке экструдированного неотожденного образца был обнаружен сильный контраст на сигнале латеральных сил. Это может быть связано с рельефом, вызванными случайными включениями/неоднородностями, которые появились в процессе получения материала.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были исследованы поверхности полукристаллического (47.9%) и аморфного (1.6%) образцов ПЛА. Микрофотографии представлены на рис. 3. Для этих образцов наблюдаются значительные различия в надмолекулярной структуре. На поверхности кристаллического образца видны упорядоченные области и элементы надмолекулярной структуры — ламели, в то время как аморфный образец характеризуется равномерной поверхностью без структурных элементов.

Кристаллическая структура, представленная на рис. 3а, характеризуется фибриллами — областями, где ламели чередуются с аморфными областями. То есть значительная часть аморфной мягкой фазы полимера распределена между ламелями, а не отдельными областями, которые могли бы обеспечить заметный переход в вязкоупругое состояние, а значит и успешную активацию эффекта памяти формы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ ПОЛИЛАКТИДА

Обычно для исследования параметров ЭПФ используется динамический механический анализ. Для этого образцы предварительно деформируют определенным образом при сохранении временной формы. Однако, как описано выше, анализ методом ДСК показал, что перегиб кривой, соответствующей стеклованию, характерен только для аморфного полилактида, полученного методом экструзии без последующего отжига. При растяжении остальных образцов образывалась шейка — место необратимой деформации материала. В связи с этим получить корректные результаты исследования ЭПФ методом ДМА не представляется возможным.

Другим оценочным методом характеристики ЭПФ является U-shape тест. Он заключается в проведении цикла ЭПФ, при котором временная форма придается сгибанием пластины. Пластины толщиной 1–2 мм и длиной 30 мм сгибали при температуре выше температуры стеклования и охлаждали в деформированном состоянии для

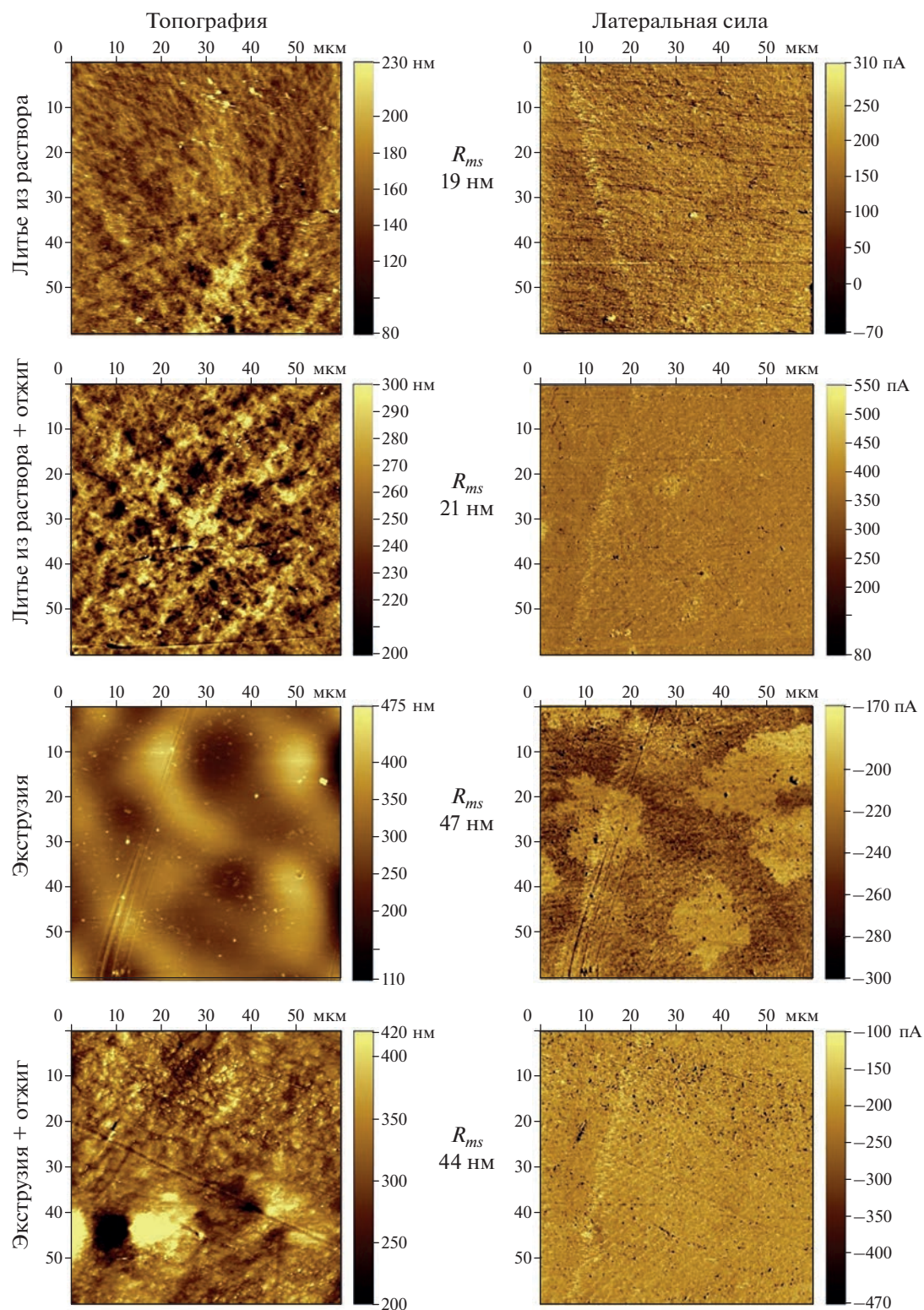


Рис. 2. Исследование надмолекулярной структуры полилактида методом АСМ.

фиксации временной формы. Затем, согнутые образцы снова нагревали для восстановления первоначальной формы.

Результаты теста представлены на рис. 4. Тест показал, что лучший результат при фиксации временной и восстановлении первоначальной

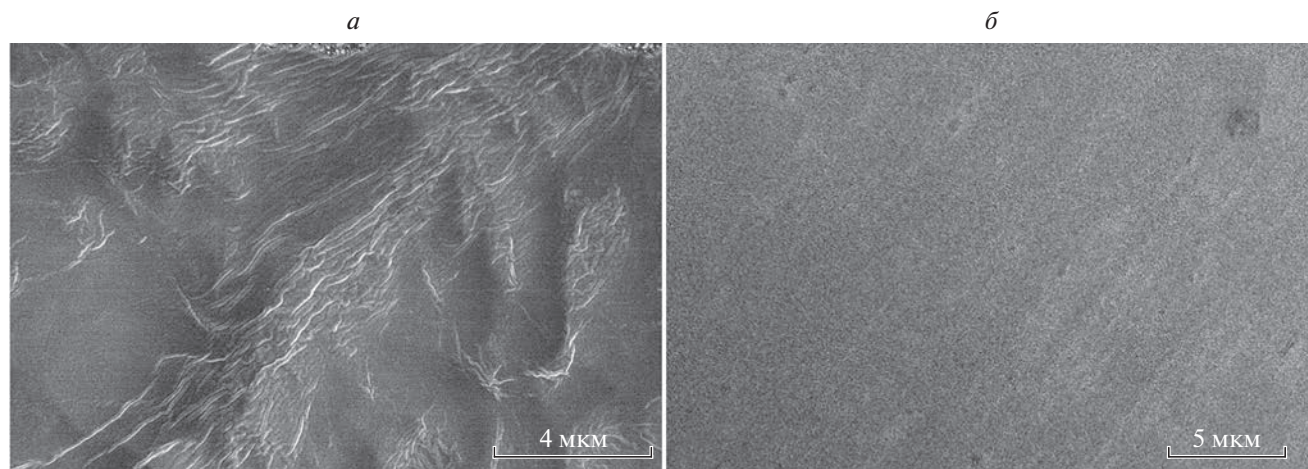


Рис. 3. Микрофотографии поверхности полукристаллического (а) и аморфного (б) полилактида.

формы продемонстрировал аморфный образец ПЛА, полученный методом экструдирования без отжига. Для остальных образцов не наблюдалось стабильной фиксации временной формы, так как после снятия нагрузки концы пластины, находящиеся параллельно друг к другу, меняли свое положение до представленного во второй колонке рис. 4. При этом прослеживается зависимость способности восстанавливать первоначальную форму от кристалличности образца. Аморфный образец (1.6% кристалличности) показал лучший результат восстановления формы, а образец с кристалличностью почти 47.9% остался в деформированном состоянии. По полученным результатам можно сделать вывод, что увеличение степени кристалличности полимера отрицательно влияет на полноту восстановления формы при реализации эффекта памяти формы.

Сопоставляя эти данные с надмолекулярной структурой изученных образцов, можно говорить о том, что за мягкими сегментами полимера, накапливающими энергию при деформации и отвечающие за восстановление первоначальной формы, могут являться только значительные аморфные области. Аморфные сегменты, входящие в состав фибрилл и расположенные между кристаллическими структурами — ламелями, плохо выполняют данную функцию. Вероятно, это может быть связано с тем, что аморфные области в фибриллярной структуре более упорядочены за счет своего расположения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были рассмотрены различные принципы формирования полимерных материалов с различной надмолекулярной структурой и кристалличностью с целью исследования их влияния на реали-

зацию ЭПФ. Для этого были использованы методики получения экспериментальных образцов ПЛА, предполагающие различные условия кристаллизации: экструдирование и литье из раствора. Экструдирование полимерных материалов способствует образованию аморфной структуры, так как при такой скорости охлаждения кристаллические области не успевают образоваться. Метод литья из раствора, наоборот, предполагает медленное выпаривание растворителя и контакт с подложкой, что способствует образованию кристаллической структуры. Часть полученных образцов отжигали при 130°C в течение 30 мин с целью повышения кристалличности.

Анализ методом ДСК показал, что процесс стеклования, необходимый для реализации ЭПФ, наблюдается только у экструдированного образца. Неотоженный образец является аморфным (степень кристалличности 1.6%), в то время как остальные образцы имеют степень кристалличности от 34% и выше. При помощи методов АСМ и СЭМ на поверхности кристаллического образца обнаружены упорядоченные области и элементы надмолекулярной структуры — ламели, в то время как аморфный образец характеризуется равномерной поверхностью без структурных элементов.

При оценке ЭПФ с помощью U-shape теста было выявлено, что лучший результат при фиксации временной и восстановлении первоначальной формы продемонстрировал экструдированный неотоженный образец ПЛА. Была определена зависимость способности восстанавливать первоначальную форму от кристалличности образца. Аморфный (экструдированный без отжига) образец показал лучший результат восстановления

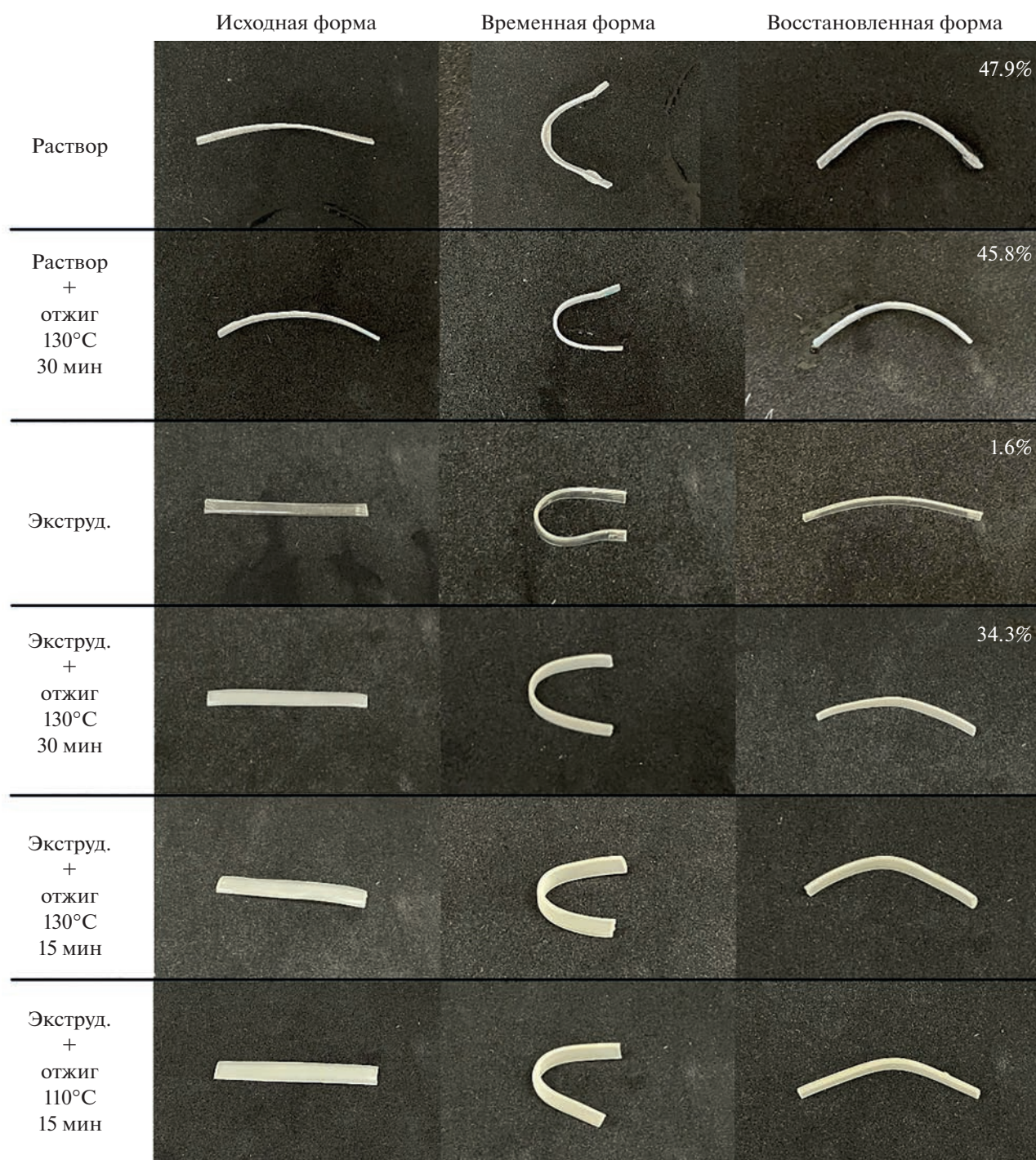


Рис. 4. Исследование эффекта памяти формы ПЛА с помощью U-shape теста.

формы, а образец с кристалличностью почти 47.9% остался в деформированном состоянии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20205). Исследование методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены на оборудовании ЦКП “Материаловедение и метал-

лургия” НИТУ “МИСиС” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-696). Авторы выражают благодарность ЦКП “Визуализация высокого разрешения” Сколковского института науки и технологии за предоставление оборудования для исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu C., Qin H., Mather P.T. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. No. 16. P. 1543.
2. Meng Q., Hu J. // Composites. A. 2009. V. 40. No. 11. P. 1661.
3. Huang W.M., Wang C.C., Ding Z. et al. // J. Polym. Res. 2012. V. 19. No. 9. Art. No. 9952.
4. Behl M., Razzaq M.Y., Lendlein A. // Adv. Mater. 2010. V. 22. No. 31. P. 3388.
5. Senatov F.S., Niaza K.V., Zadorozhnyy M.Yu. et al. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2016. V. 57. P. 139.
6. Maksimkin A., Kaloshkin S., Zadorozhnyy M. et al. // J. Alloys Compounds. 2014. V. 586. Art. No. S214.
7. Wei W., Liu J., Huang J. et al. // Eur. Polym. J. 2022. V. 175. Art. No. 111385.
8. Zhang L., Jiang Y., Xiong Z. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. No. 10. P. 3263.
9. Yang W.G., Lu H., Huang W.M. et al. // Polymers. 2014. V. 6. No. 8. P. 2287.
10. Wang L., Jian Y., Le X. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. No. 10. P. 1229.
11. Memarian F., Fereidoon A., Khonakdar H.A. et al. // Polym. Compos. 2019. V. 40. No. 2. P. 789.
12. Zhao Q., Qi H.J., Xie T. // Prog. Polym. Sci. Pergamon. 2015. V. 49–50. P. 79.
13. Tang Z., Zhang C., Liu X. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 125. No. 2. P. 1108.
14. Kang K.S., Lee S.I., Lee T.J. et al. // Korean J. Chem. Eng. 2008. V. 25. No. 3. P. 599.
15. Nascimento L., Gamez-Perez J., Santana O.O. et al. // J. Polym. Environ. 2010. V. 18. No. 4. P. 654.
16. Pan P., Kai W., Zhu B. et al. // Macromolecules. 2007. V. 40. No. 19. P. 6898.
17. Orue A., Eceiza A., Arbelaiz A. // Ind. Crops Prod. 2018. V. 118. No. 8. P. 321.
18. Lu S.X., Cebe P. // Polymer. 1996. V. 37. No. 21. P. 4857.

Influence of the supramolecular and crystal structure of polylactide on the realization of the shape memory effect

A. I. Zimina^a, P. A. Kovaleva^{a,*}, D. A. Kiselev^a, I. N. Krupatin^b, F. S. Senatov^a

^a National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia

^b Skolkovo Institute of Science and Technology, CCU "High-resolution Visualization", Moscow, 121205 Russia

*e-mail: zhukova.pa@yandex.ru

The influence of different methods of polylactide processing on its structural parameters were studied. The thermal properties and crystallinity of the material and the relationship between these properties and its supramolecular structure were studied, as well as the impact of these parameters on the realization of the shape memory effect of polylactide.

УДК 621.315.592

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ С МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ И ВКЛЮЧЕНИЯМИ КОБАЛЬТА

© 2023 г. М. Жежу^{1, *}, А. Е. Васильев², О. Н. Иванов^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова”, Белгород, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Белгородский государственный национальный исследовательский университет”, Белгород, Россия

*E-mail: marina_jeju@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Исследовано влияние температуры искрового плазменного спекания на процесс формирования частиц наполнителя Co в матрице $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$. В результате высокотемпературного диффузионного перераспределения атомов материалов матрицы и наполнителя и химического взаимодействия между этими материалами, в композите $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33 \text{ мас. \% Co}$ образуются частицы наполнителя типа “ядро–оболочка” Co@CoTe_2 . При увеличении температуры спекания доля “оболочки CoTe_2 ” в частицах увеличивается, а доля “ядра Co” уменьшается. Такое поведение обусловлено увеличением коэффициента диффузии Co в матрице $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ с ростом температуры спекания. Концентрационные профили распределения Co в матрице $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$, определяемые диффузией, хорошо описываются с помощью второго закона Фика для диффузии из ограниченного источника диффундирующего вещества. Коэффициент диффузии Co растет при увеличении температуры спекания в соответствии с законом Аррениуса и с энергией активации $\sim 0.61 \text{ эВ}$.

DOI: 10.31857/S0367676523701351, EDN: VKIQNH

ВВЕДЕНИЕ

Разработка композитов (нанокомпозитов), состоящих из термоэлектрической матрицы с включениями наполнителя с различными свойствами, размерами и размерностью является одним из эффективных способов получения термоэлектрических материалов с повышенной термоэлектрической добротностью. В таких композитах включения действуют как центры рассеяния для электронов, что влияет на электропроводность (σ) композита, и для фононов, что влияет на его теплопроводность (k). В настоящее время активно изучаются термоэлектрические композиты, состоящие из матрицы на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 , для которой в качестве включений используют магнитоактивные элементы M ($M = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}$) [1, 2]. Наличие магнитных моментов у атомов включений приводит к появлению новых физических механизмов, которые дополнительно влияют на транспортные свойства (σ и k) композита, что в принципе позволяет оптимизировать эти свойства с целью повышения термоэлектри-

ческой добротности материала [3, 4]. Существенной особенностью микроструктуры термоэлектрических композитов с магнитоактивными включениями является формирование в них частиц наполнителя типа “ядро–оболочка” $M@M\text{Te}_2$, состоящих из металлического “ядра M”, соответствующего материалу наполнителя, и “оболочки $M\text{Te}_2$ ”, соответствующего материалу, который образуется в результате химического взаимодействия материалов матрицы и наполнителя в процессе получения композита. Первичным механизмом формирования частиц “ядро–оболочка” является высокотемпературное диффузионное перераспределение атомов материалов матрицы и наполнителя в процессе синтеза композита из исходных порошков матрицы и наполнителя. Формирование частиц “ядро–оболочка” обеспечивает дополнительную возможность влияния на степень неоднородности композита, и, таким образом, на его транспортные свойства. Учитывая, что именно диффузионный процесс определяет формирование частиц наполнителя типа “ядро–оболочка” в

термоэлектрических композитах с магнитоактивными включениями, а коэффициент диффузии зависит от температуры диффузионного процесса, можно заключить, что температура спекания композита будут определять такие его микроструктурные характеристики, как общий размер частиц наполнителя, а также соотношение размеров ядра и оболочки.

Целью настоящей работы явилось установление закономерностей влияния температуры искрового плазменного спекания на микроструктуру включений “ядро–оболочка”, формирующихся в термоэлектрических композитах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (матрица) + 0.33 мас. % Co (наполнитель).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения исследуемых композитов использовали исходные порошки материалов матрицы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ и наполнителя Co. Исходный порошок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ синтезировали полиольным методом. Прекурсоры Bi_2O_3 , NaHSeO_3 и TeO_2 высокой степени чистоты, взятые в необходимом стехиометрическом соотношении, растворяли в этиленгликоле с добавлением щелочного агента (KOH). Полученный раствор переносили в круглодонную колбу и нагревали до температуры кипения при постоянном перемешивании. После удаления воды, колбу с раствором герметично закрывали обратным холодильником и выдерживали в течение 4 ч при температуре 458 К. После охлаждения до комнатной температуры полученную суспензию центрифугировали для отделения порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$, который затем промывали изопропиловым спиртом и ацетоном. Полученный порошок высушивали в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение 12 ч. Исходный порошок Co получали восстановлением из $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для этого $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и координирующий агент $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота), взятые в соотношении 1 : 1.5, растворяли в этиленгликоле с добавлением щелочи KOH. Смесь нагревали до температуры 353 К при постоянном перемешивании до полного растворения прекурсоров. После охлаждения полученного раствора до комнатной температуры, в него медленно вводили восстанавливающий агент гидразингидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакционную смесь нагревали до температуры 353 К и выдерживали 6 ч до завершения процесса восстановления $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. Полученный порошок промывали изопропиловым спиртом и ацетоном до полного удаления примесей.

Для получения композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ + 0.33 мас. % Co исходные порошки материалов матрицы и наполнителя, взятые в необходимом соотношении, тщательно перемешивали с помо-

щью агатовых шаров в планетарной мельнице в течение 30 мин при частоте вращения 100 об./мин. Полученную смесь консолидировали методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке SPS-25/10 при давлении 40 МПа в течение 5 мин в вакууме ($2 \cdot 10^{-2}$ Торр) при различных температурах спекания $T_{\text{сп}}$, равных 598, 623, 648, 673 и 698 К. В результате процесса ИПС были получены цилиндры $\varnothing 20 \times 15$ мм.

Плотность исследуемых образцов определяли методом Архимеда. Для определения типа и параметров кристаллической структуры и фазового состава, как исходных порошков, так и образцов композитов, использовали рентгеноструктурный анализ (РФА, дифрактометр Rigaku Ultima IV с CuK_α -излучение). Для изучения особенностей микроструктуры композитов использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ, микроскоп Nova NanoSEM 450). Для получения профилей распределения элементов во включениях наполнителя композитов использовали энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDS). Для регистрации фазового контраста на поверхности образцов, связанного с формированием и пространственным распределением различных фаз, использовали метод BSE (метод обратно рассеянных электронов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам РФА, исходный порошок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ был однофазным и соответствовал гексагональной структуре $R\bar{3}m$ с параметрами решетки $a = 0.4304$ нм и $c = 3.0000$ нм. Порошок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ состоял преимущественно из гексагональных пластинок с размером ~ 500 нм и толщиной ~ 100 нм (рис. 1а). Исходный порошок Co также был однофазным с гексагональной структурой $P6_3/mmc$ с параметрами $a = 0.2507$ нм и $c = 0.4069$ нм. Порошок Co состоял из сферических частиц размером ~ 1 мкм (рис. 1б).

Плотность исследуемых композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ + 0.33 мас. % Co составляла ~ 7.62 г/см³, что хорошо согласуется с литературными данными [5], и слабо зависела от $T_{\text{сп}}$. Образование необходимой микроструктуры “матрица–наполнитель” в композитах, спеченных при различных температурах, подтверждается анализом BSE-изображений полированной поверхности композитов. На BSE-изображениях различные фазы визуализируются по степени композиционного контраста, поскольку фаза материала с более высоким средним порядковым номером атомов отражает большее количество электронов и, следовательно, формирует более светлые области на изображении. Типичное BSE-изображение для

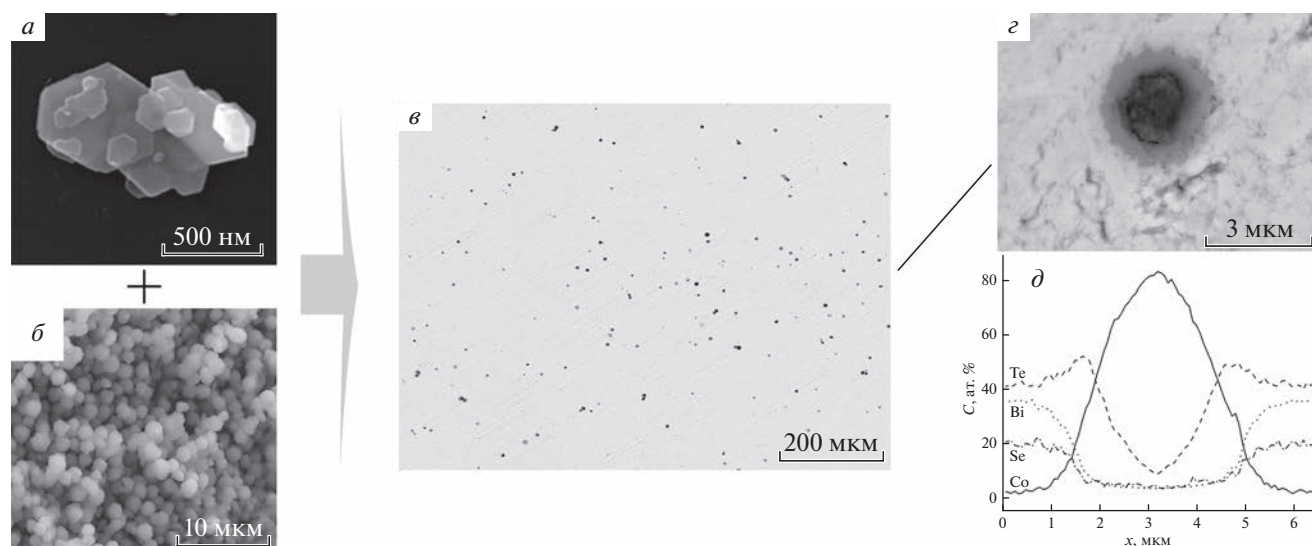


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц исходного порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (а), частиц исходного порошка Co (б), BSE-изображение полированной поверхности композита $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co, спеченного при 698 K (в), BSE-изображение отдельного включения (з) и профили сканирования Bi, Te, Se и Co, полученные вдоль линии, пересекающей включение (д).

композита с $T_{\text{сп}} = 698$ K приведено на рис. 1в. На этом изображении включения наполнителя представлены в виде темно-серых “островков”, случайным образом распределенных в светло-серой матрице. Изучение элементного состава показало, что матрица действительно соответствует соединению $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$. Однако включения наполнителя в композите не являются просто включениями Co, а имеют сложную структуру типа “ядро-оболочка” (рис. 1з), соответствующую двум различным фазам: фазе материала “ядра” и фазе материала “оболочки”. Наличие трех фаз (материал матрицы, материал “ядра” и материал “оболочки” включений наполнителя) подтверждается на основе анализа дифрактограмм, полученных с композитов, спеченных при различных температурах (рис. 2). Можно было бы ожидать, что дифрактограммы композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co, будут простым наложением дифрактограмм, соответствующих матрице $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ и наполнителю Co. Действительно, фаза с кристаллической структурой $R\bar{3}m$, соответствующая $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$, является доминирующей на дифрактограммах всех композитов. На рис. 2 также представлена штрих-дифрактограмма из базы PDF, соответствующая фазе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$. Из-за чрезвычайно малого содержания наполнителя Co, его вклад в дифрактограмму композитов невозможно надежно выделить, поскольку интенсивности дифракционных пиков для фазы наполнителя сопоставимы с фоновым изменением всей

дифрактограммы. Однако, как будет показано ниже, фаза Co действительно находится во включениях наполнителя композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co, спеченных при различных температурах. Также при анализе дифрактограмм композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co была обнаружена новая фаза CoTe_2 (рис. 2), имеющая ромбическую структуру $Pnam$ с параметрами решетки $a = 0.5217$, $b = 0.6220$ и $c = 0.5426$ нм. Увеличенный участок дифрактограммы, подтверждающий формирование фазы CoTe_2 , представлен на вставке к рис. 2. Дополнительный слабый пик (230), характерный для фазы CoTe_2 , появляется на левом склоне основного пика (015) от фазы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$. Очевидно, фаза CoTe_2 формируется в результате химической реакции $\text{Co}^0 + 2\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{CoTe}_2$ между материалами наполнителя и матрицы. В результате этой реакции фаза CoTe_2 образуется в виде “оболочки”, окружающей “ядро Co” (рис. 1з). Аналогичные результаты уже были получены для систем композитов на основе Bi_2Te_3 с наполнителями Ni [6] и Fe [7]. В основе процесса формирования новой фазы “оболочки” лежит процесс высокотемпературного диффузионного перераспределения атомов материала матрицы и наполнителя во время искрового плазменного спекания исходных порошков материалов матрицы и наполнителя, причем соответствующий коэффициент диффузии процесса должен сильно (экспоненциально) возрастать при увеличении температуры спекания [8]. Тогда можно ожидать,

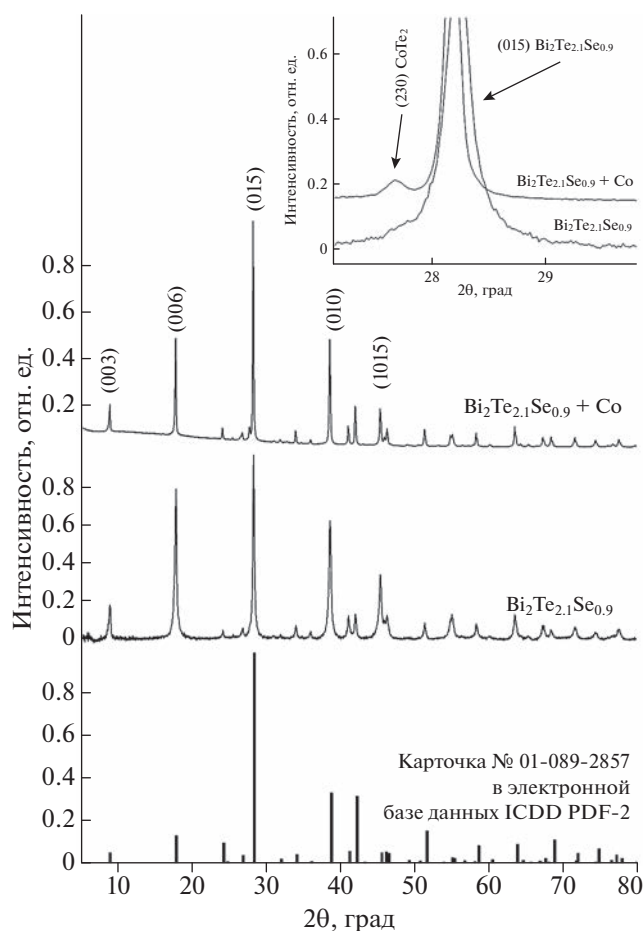


Рис. 2. Дифрактограммы материала матрицы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ и композита $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co. Вставка: увеличенный участок дифрактограмм с основным пиком (015) от фазы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$.

что с увеличением температуры спекания атомы Co из включений будут проникать в материал матрицы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ на большую глубину. Как следствие, доля фазы CoTe_2 , образующаяся в виде “оболочки” из исходных включений Co за счет диффузионного процесса, будет увеличиваться, а доля “ядра Co” — напротив, уменьшаться. В результате соотношение долей “ядра” и “оболочки” во включениях Co@CoTe_2 будет сильно зависеть от температуры $T_{\text{сп}}$. Эти особенности влияния температуры спекания на внутреннюю структуру включений Co@CoTe_2 были действительно обнаружены в эксперименте. Для получения концентрационных профилей распределения Co использовали профили распределения Co вдоль линии, пересекающей включение Co@CoTe_2 . Эти профили получали с помощью метода EDS (рис. 1д). Далее эти профили использовали для получения зависимостей $C/C_0 = f(x)$, где C_0 — концентрация Co в центре включения, $C = C(x)$ — те-

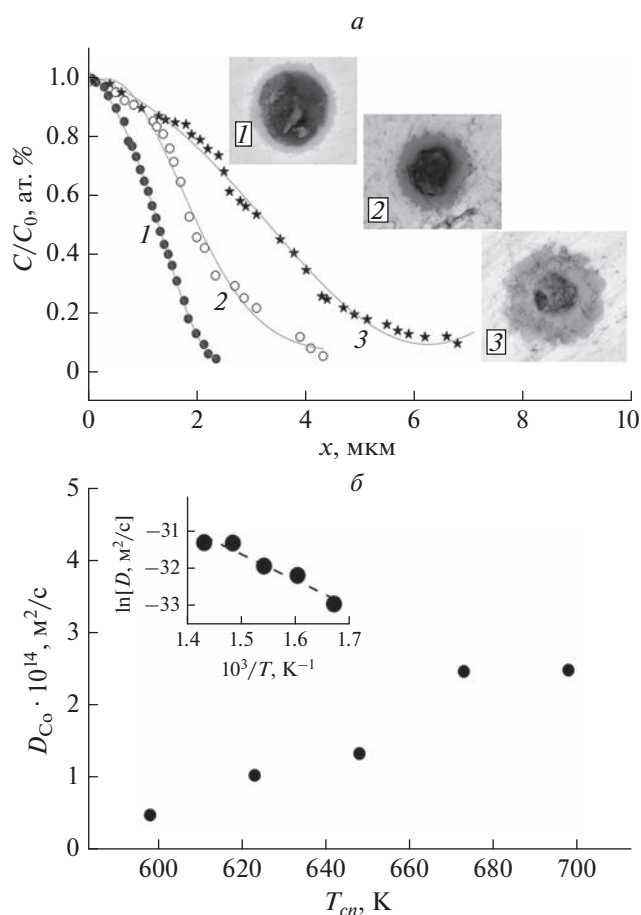


Рис. 3. Концентрационные профили распределения Co во включениях Co@CoTe_2 композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co, спекенных при 598, (кривая 1), 623 (2) и 673 К (3) (а). Для каждого профиля представлено типичное BSE-изображение частиц Co@CoTe_2 . Температурная зависимость коэффициента диффузии атомов Co в матрице $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (б). Вставка: зависимость $\ln D_{\text{Co}} = f(1/T)$.

кущая концентрация Co, зависящая от расстояния x от центра включения. На рис. 3а показаны концентрационные профили $C/C_0 = f(x)$ для $T_{\text{сп}} = 598$ (кривая 1), 623 (2) и 673 К (3). Видно, что с увеличением $T_{\text{сп}}$ атомы Co проникают в материал матрицы на большую глубину. Одновременно с этим, как показано на соответствующих BSE-изображениях типичных включений наполнителя в композитах для этих $T_{\text{сп}}$, существенно меняется внутренняя структура включений наполнителя, а именно, при увеличении $T_{\text{сп}}$ доля “оболочки” увеличивается, а доля “ядра” — уменьшается. Иными словами, интенсификация диффузии Co за счет увеличения температуры искрового плазменного спекания позволяет увеличить объем фазы CoTe_2 .

Установлено, что зависимости $C/C_0 = f(x)$ хорошо описываются с помощью выражения

$$C(x, t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (1)$$

где Q_0 — начальное количество вещества в слое, отнесенное к единице площади слоя, t — время диффузии и D — коэффициент диффузии.

Это выражение является решением уравнения второго закона Фика в случае ограниченного источника диффундирующего вещества [9]. Сплошные кривые на рис. 3а действительно хорошо описывают экспериментальные кривые концентрационных профилей Со. Обработка экспериментальных кривых на основе выражения (1) позволила оценить коэффициент диффузии кобальта D_{Co} в матрице $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$. Зависимость D_{Co} от $T_{сп}$ представлена на рис. 3б. Видно, что с увеличением температуры искрового плазменного спекания D_{Co} возрастает. Такое поведение является типичным для диффузионных процессов. Более того, экспериментальная зависимость $D_{Co}(T_{сп})$ может быть описана уравнением Аррениуса для термоактивационных процессов

$$D = D_0 \exp[-E_a / (k_B T)], \quad (2)$$

где E_a — энергия активации процесса диффузии, D_0 — предэкспоненциальный множитель и k_B — постоянная Больцмана.

В координатах $\ln D_{Co} - 1/T$ экспериментальная зависимость $D_{Co}(T_{сп})$ является линейной, как показано на вставке к рис. 3б. В результате обработки экспериментальной зависимости $D_{Co}(T_{сп})$ были получены следующие оценки для процесса диффузии Со в матрице $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$: $E_a = 0.61$ эВ и $D_0 = 7.2 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Данные оценки являются типичными для процессов атомной диффузии в твердых телах. Следует заметить, что полученные в настоящей работе значения коэффициента диффузии Со в матрице $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$ согласуются с коэффициентами диффузии других, в том числе, родственных элементов в соединениях на основе Bi_2Te_3 . Например, оценка коэффициента диффузии Ni (подобно Со, Ni является d-элементом подгруппы Fe) в теллуриде висмута электронного типа проводимости при температуре 500 К дала значения $3.1 \cdot 10^{-14}$ м²/с [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что температура искрового плазменного спекания оказывает значительное влияние на микроструктуру включений наполнителя типа “ядро-оболочка” $Co@CoTe_2$, образующихся в композите $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9} + 0.33$ мас. % Со в результате химической реакции $Co^0 + Te^{2-} \rightarrow$

$\rightarrow CoTe_2$ между материалами наполнителя и матрицы. Данная реакция инициируется высокотемпературным диффузионным перераспределением атомов материалов матрицы и наполнителя. Установлено, что для температур 598, 623, 648, 673 и 698 К коэффициент диффузии Со в матрице $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$ растет с увеличением температуры спекания. Такое термоактивационное поведение коэффициента диффузии приводит к увеличению доли “оболочки $CoTe_2$ ” и уменьшению доли “ядра Со” с ростом температуры спекания. Следует заметить, что в термоэлектрических композитах включения наполнителя являются центрами рассеяния для электронов и фононов, которые оказывают существенное влияние на электропроводность и теплопроводность композита. Варьируя температуру спекания композитов системы $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}-Co$, можно целенаправленно менять внутреннюю структуру включений $Co@CoTe_2$, и, тем самым, получать в композите включения наполнителя, обеспечивающие достижение оптимальных значений электропроводности и теплопроводности композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 0625-2020-0015) при использовании оборудования Центра коллективного пользования “Технологии и материалы” Белгородского государственного национального исследовательского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fortulan R., Yamini S.A. // Materials. 2021. V. 14. No. 20. Art. No. 6059.
2. Zhao W., Liu Z., Wei P. et al. // Nature Nanotechnol. 2017. V. 12. No. 1. P. 55.
3. Xing L., Cui W., Sang X. et al. // J. Materiomics. 2021. V. 7. No. 5. P. 998.
4. Ma S., Li C., Wei P. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. No. 9. P. 4816.
5. Li D., Zhang J., Song C.J. et al. // RSC Advances. 2015. V. 5. No. 54. Art. No. 43717.
6. Ivanov O., Yaprincev M., Vasil'ev A. et al. // Chin. J. Phys. 2022. V. 77. P. 24.
7. Иванов О.Н., Япрынецев М.Н., Васильев А.Е. и др. // Стекло и керамика. 2021. № 11. С. 23; Ivanov O., Yaprincev M., Vasil'ev A. et al. // Glass Ceram+. 2022. V. 78. No. 11. P. 442.
8. Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Springer Science & Business Media, 2007. P. 295.
9. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: ЛЕНАНД, 2015. С. 496.
10. Lan Y.C., Wang D.Z., Chen G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. Art. No. 101910.

Patterns of effect of spark plasma sintering temperature on microstructure of thermoelectric composites based on $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}\text{Bi}_2$ matrix with cobalt inclusions

M. Zhezhu^{a,*}, A. E. Vasil'ev^b, O. N. Ivanov^{a,b}

^a Belgorod State Technological University, Belgorod, 308012 Russia

^b Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: marina_jeju@mail.ru

Effect of spark plasma sintering temperature on the formation of Co filler particles in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ matrix has been examined. Owing to high-temperature diffusion redistribution of atoms in the matrix and filler materials and chemical interaction between these materials, in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33 \text{ wt } \% \text{ Co}$, core-shell filler particles (Co@CoTe_2) are formed. With increasing the sintering temperature, fraction of the “ CoTe_2 shell” in the particles increases, while fraction of the “Co core” decreases. This behavior is due to an increasing in the diffusion coefficient of Co in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ matrix with increasing in the sintering temperature. The concentration profiles of the Co distribution of in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ matrix, governed by diffusion, are well described using Fick's second law for diffusion from a limited source of a diffusing substance. The diffusion coefficient of Co increases with increasing un the sintering temperature in accordance with the Arrhenius law and with an activation energy of $\sim 0.61 \text{ eV}$.

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩУЮ СИЛУ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА СИСТЕМЫ Bi_2Te_3 (МАТРИЦА) + $x\text{Ni}$ (НАПОЛНИТЕЛЬ)

© 2023 г. М. Жежу^{1, *}, А. Е. Васильев², О. Н. Иванов^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова”, Белгород, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Белгородский государственный национальный исследовательский университет”, Белгород, Россия

*E-mail: marina_jeju@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Установлены закономерности влияния содержания ферромагнитного наполнителя на особенности микроструктуры включений “ядро Ni—оболочка NiTe_2 ”, изменения коэффициента Зеебека и концентрации электронов в образцах композитов Bi_2Te_3 (матрица) + $x\text{Ni}$ (наполнитель) с $x = 0.00; 0.50; 0.85; 1.25$ и 1.50 мас. % Ni. Показано, что коэффициент Зеебека в композитах $x = 0.50$ и 0.85 мас. % Ni превышает расчетные значения, что может быть связано с дополнительным рассеянием электронов на магнитных моментах атомов “ядер” включений.

DOI: 10.31857/S0367676523701363, EDN: VKPKIX

ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические генераторы, осуществляющие прямое преобразование тепловой энергии в электрическую (за счет эффекта Зеебека), применяют для энергоснабжения труднодоступных потребителей энергии, аппаратов для изучения дальнего космоса, станций антикоррозионной защиты газопроводов и т.д. Эффективность генераторов зависит от свойств используемого материала, в том числе, от коэффициента Зеебека. Повышение коэффициента Зеебека приводит к повышению термоэлектрической добротности материала. Известно, что для повышения добротности в материале необходимо формировать специфическую дефектную структуру [1–3]. Целенаправленно созданные в термоэлектрике дефекты различной природы, размера и размерности являются центрами рассеяния, как для электронов, так и для фононов. Рассеяние электронов влияет на электропроводность и термо-ЭДС термоэлектрического материала, а рассеяние фононов определяет решеточный вклад в его полную теплопроводность. Композиты (нанокомпозиты), состоящие из матрицы на основе термоэлектрического материала и наполнителя различной природы, представляют собой пример материала, в которых эффективными центрами рассеяния электронов и фононов являются включения наполнителя, случайным или упорядоченным обра-

зом распределенные внутри матрицы. Перспективным классом термоэлектрических композитов являются композиты с магнитоактивными включениями (Ni, Fe, Co, Gd), атомы которых обладают магнитными моментами [4–8]. В таких композитах может происходить дополнительное рассеяние электронов на магнитных моментах атомов. Раньше на примере термоэлектрического композита, состоящего из матрицы $\text{Bi}_{0.37}\text{Sb}_{1.63}\text{Te}_3$ с магнитоактивными включениями GdCo_2 , было показано, что такое дополнительное рассеяние может приводить к увеличению термо-ЭДС композита, выражаемого с помощью коэффициента Зеебека и, следовательно, к увеличению термоэлектрической добротности композита [9].

Целью настоящей работы было обнаружение возможного эффекта повышения термо-ЭДС (коэффициент Зеебека) в композите системы Bi_2Te_3 (матрица) + Ni (наполнитель) с различным содержанием наполнителя. Выбранный в качестве матрицы композита теллурид висмута, используется в качестве одного из компонент твердых растворов Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 (с электронным типом проводимости) и Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 (с дырочным типом проводимости), которые находят широкое применение при создании различных низкотемпературных термоэлектрических электрогенераторов и твердотельных холодильников [10].

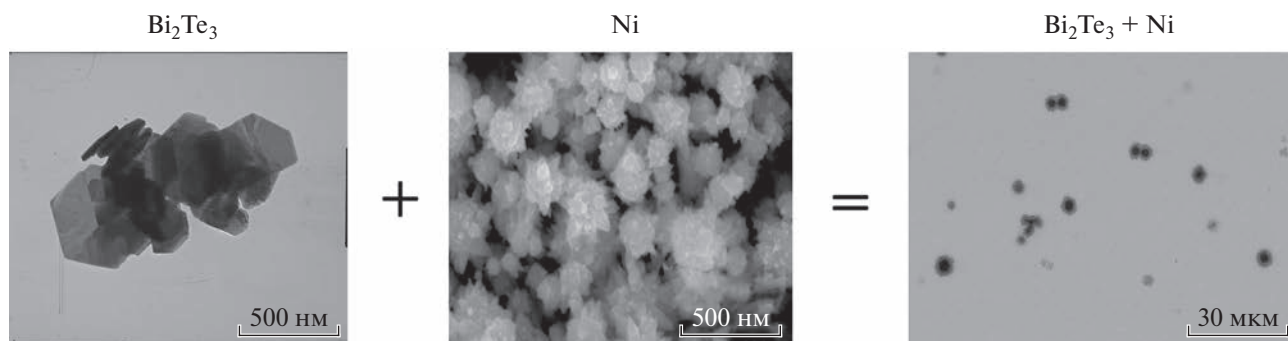


Рис. 1. Схема формирования микроструктуры “матрица–наполнитель” в композите $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 0.5 \text{ мас. \% Ni}$ в процессе искрового плазменного спекания исходных порошков материала матрицы Bi_2Te_3 и материала наполнителя Ni. Типичные частицы в порошках матрицы и наполнителя представлены на соответствующих РЭМ-изображениях. BSE-изображение (справа) полированной поверхности композита позволяет визуализировать по композиционному контрасту (оттенку серого цвета) темно-серые включения наполнителя, распределенные в светло-серой матрице.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения композитов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с различным содержанием Ni ($x = 0.00, 0.50, 0.85, 1.25$ и $1.50 \text{ мас. \% Ni}$) вначале синтезировали исходные порошки Bi_2Te_3 и Ni. Для синтеза исходного порошка Bi_2Te_3 брали в качестве прекурсоров оксиды Bi_2O_3 и TeO_2 высокой степени чистоты, которые растворяли в этиленгликоле. Для контроля значения pH, в раствор добавляли в качестве щелочного агента КОН. Полученный раствор переносили в колбу, которую затем нагревали до кипения для испарения воды. Затем колбу герметично закрывали обратным холодильником и выдерживали при температуре 458 K в течение 4 ч. Полученную в результате данного процесса суспензию охлаждали до комнатной температуры. Синтезированный порошок из суспензии выделяли фильтрованием, очищали 3-кратной промывкой этанолом и ацетоном и высушивали в атмосфере аргона при температуре 523 K в течение 2 ч. Для синтеза порошка Ni растворяли 5 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 400 мл этиленгликоля, и в полученный раствор добавляли 10 г КОН. Далее реакцию смесь нагревали до температуры 353 K при интенсивном перемешивании для достижения однородного состояния. Полученный в данном процессе золь охлаждали до комнатной температуры, затем в него медленно добавляли гидразингидрат и нагревали до температуры 373 K, при которой выдерживали 1 ч для завершения процесса восстановления $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$. Синтезированный порошок Ni собирали неодимовым магнитом и промывали этанолом и ацетоном для удаления органических примесей. Для приготовления композитов исходные порошки Bi_2Te_3 и Ni брали в соотношении, соответствующем определенному значению x , тщательно перемешивали с помощью планетарной мельницы в течение 30 мин, и полученную смесь порошков подвергали

ли искровому плазменному спеканию (установка SPS-25/10) при давлении 40 МПа и температуре 573 K в течение 2 мин. Растровую электронную микроскопию (РЭМ, микроскоп Nova NanoSEM 450) применяли для изучения особенностей микроструктуры композитов. Для установления особенностей распределения фаз материалов матрицы и наполнителя композитов использовали метод BSE (метод обратно рассеянных электронов). Коэффициент Зеебека S (коэффициент термо-ЭДС или термо-ЭДС) композитов измеряли с помощью установки ZEM-3 дифференциальным методом. Концентрация электронов в композитах с различным содержанием наполнителя была определена на основе изучения эффекта Холла (установка Mini Cryogen Free).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование необходимой микроструктуры “матрица–наполнитель” в композитах $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ при искровом плазменном спекании исходных порошков материала матрицы и материала наполнителя для композита с $x = 0.50 \text{ мас. \% Ni}$ схематически показано на рис. 1. В левой части рисунка приведены РЭМ-изображения типичных частиц в исходных порошках Bi_2Te_3 и Ni. Исходный порошок Bi_2Te_3 соответствовал пространственной группе симметрии $R\bar{3}m$ с параметрами кристаллической решетки $a = 0.4354 \text{ нм}$ и $c = 3.035 \text{ нм}$ и состоял преимущественно из гексагональных пластин со средним размером несколько сотен нм и толщиной $\sim 100 \text{ нм}$. Исходный порошок Ni соответствовал гранецентрированной кубической фазе $Fm\bar{3}m$ с параметром кристаллической решетки $a = 0.3525 \text{ нм}$ и состоял из агломерированных образований, имеющих форму, близкую к сферической с диаметром сферы 150–200 нм. Агломераты состояли из отдельных частиц неправильной формы и с размером не-

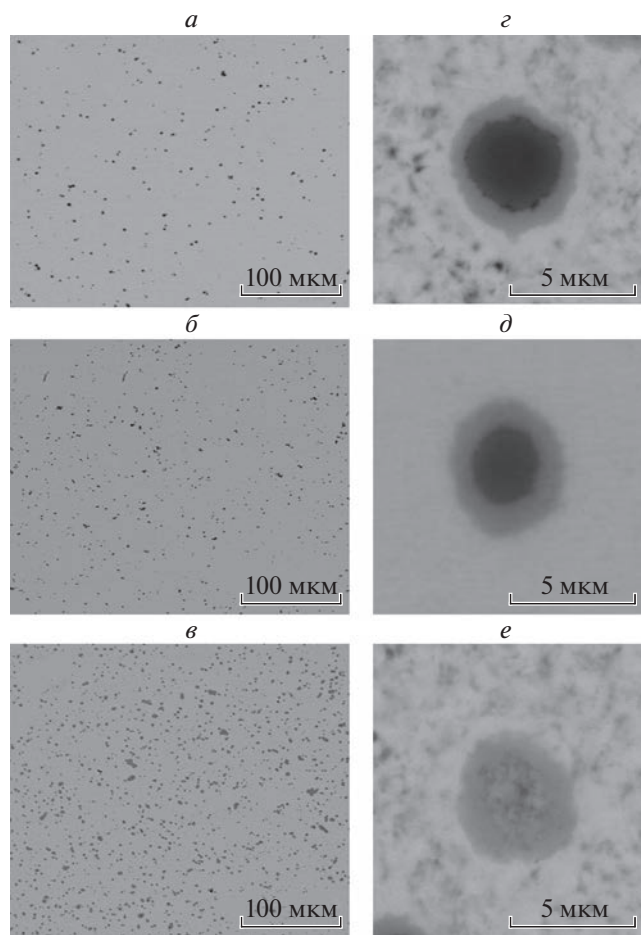


Рис. 2. BSE-изображения полированных поверхностей и типичных включений для образцов композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с $x = 0.50$ (а и г), 0.85 (б и д) и 1.50 (в и е).

скольких десятков нм, т.е. исходный порошок Ni состоял из многочастичных образований. Агломерирование отдельных частиц Ni в сферические образования в процессе синтеза исходного порошка может быть связано с их ферромагнитным взаимодействием (температура Кюри для Ni равна 628 K). В правой части рис. 1 приведено BSE-изображение полированной поверхности материала, полученного из исходных порошков Bi_2Te_3 и Ni. На BSE-изображении фазы матрицы и наполнителя композита четко визуализируются по степени композиционного контраста, что связано с тем, что фаза материала, состоящая из атомов с более высоким средним порядковым номером, отражает большее количество электронов, формируя, таким образом, более светлые области на изображении. Легко видеть, что в исследуемом композите включения наполнителя, соответствующие темно-серым “островкам”, случайным образом распределены в светло-серой матрице. Такая идентификация фаз материалов матрицы и наполнителя была ранее подтверждена на основе

рентгенофазового анализа и изучения элементного состава композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ [6]. Поверхностная плотность включений наполнителя (количество включений на единицу поверхности) увеличивается с увеличением концентрации x (рис. 2). Включения наполнителя в композитах с различным содержанием Ni имеют структуру типа “ядро–оболочка”. Как было показано ранее [6], “ядро” включения соответствует ферромагнитному Ni, тогда как “оболочка” соответствует новой фазе NiTe_2 , которая формируется в результате химической реакции $\text{Ni}^0 + 2\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{NiTe}_2$ между материалами наполнителя и матрицы в процессе искрового плазменного спекания соответствующих исходных порошков, и не является ферромагнитной. Микроструктуру включений Ni@NiTe_2 можно характеризовать толщиной “оболочки” l и радиусом “ядра” R . Принимая во внимание соотношение l/R , все включения можно условно разделить на три основных типа. Включения первого типа состоят из большого ядра, но тонкой оболочки, т.е. $R > (\text{или } \gg) l$. Для второго типа R и l примерно равны друг другу. Во включениях третьего типа преобладает оболочка, т.е. $l > (\text{или } \gg) R$. Было установлено, что при увеличении содержания Ni в исследуемых композитах происходит постепенный переход от включений первого типа через включения второго типа к включениям третьего типа. BSE-изображения типичных включений, подтверждающих эту тенденцию, также показаны на рис. 2. Для образца с $x = 0.50$ мас. % Ni во включениях “ядро Ni–оболочка NiTe_2 ” преобладает “ядро”, в образце с $x = 0.85$ мас. % Ni формируются включения с примерно равными долями “ядра” и “оболочки”, наконец, в образце с $x = 1.50$ мас. % Ni преобладающими являются включения, состоящие только из материала “оболочки”. Первичным механизмом формирования включений Ni@NiTe_2 является высокотемпературное диффузионное перераспределение атомов материалов матрицы и наполнителя в процессе синтеза композита из исходных порошков матрицы и наполнителя. Именно эта диффузия инициирует химическую реакцию $\text{Ni}^0 + 2\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{NiTe}_2$. Увеличение доли “оболочки” и соответствующее уменьшение доли “ядра” во включениях композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с увеличением содержания Ni свидетельствует об активизации процесса диффузии во время искрового плазменного спекания, т.е. об увеличении коэффициента диффузии. Однако температура и длительность искрового плазменного спекания порошков для всех образцов с различными x были одинаковыми. В этом случае логично считать, коэффициент диффузии не должен зависеть от x . Чтобы объяснить наблюдаемые изменения микроструктуры включений, рассмотрим физические механизмы, действующие в процессе искро-

вого плазменного спекания при одновременном воздействии на спекаемый порошок одноосного давления и импульсного электрического тока. Известно, что при этом необходимо учитывать действие несколько электрических, механических и тепловых факторов [11]. Спекание инициируется под действием импульсов электрического тока, который проходит через частицы спекаемого порошка, находящиеся под постоянным механическим давлением. За счет выделения джоулева тепла, сдавливаемые частицы нагреваются в точках контакта за счет повторяющихся искровых разрядов, которые действуют в зазорах между контактирующими частицами, что приводит к более быстрой термоактивационной диффузии атомов спекаемого материала. Удельное электрическое сопротивление Ni и Bi_2Te_3 существенно различаются. При комнатной температуре удельное сопротивление Ni составляет $\sim 6.5 \cdot 10^{-2} \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ [12], тогда как удельное сопротивление Bi_2Te_3 , используемого при приготовлении композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$, равно $\sim 23 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ [7]. Поэтому внедрение Ni в Bi_2Te_3 приведет к развитию сильной электрической неоднородности композита. Пространственное распределение электрических неоднородностей будет перераспределять электрический ток таким образом, что ток будет преимущественно течь через области с меньшим сопротивлением, т.е. через включения Ni [13]. При увеличении содержания Ni число таких включений будет увеличиваться, что приведет к тому, что большая часть импульсного тока будет протекать через включения, локально разогревая их и, соответственно, увеличивать коэффициент диффузии Ni в матрице Bi_2Te_3 . Следовательно, реакция $\text{Ni}^0 + 2\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{NiTe}_2$ будет ускоряться, что и приведет к экспериментально наблюдаемому увеличению доли “оболочки” во включениях Ni@NiTe₂.

На рис. 3а приведены температурные зависимости коэффициента Зеебека, снятые в интервале температур 290–550 К на образцах композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с различным содержанием Ni. Отрицательный знак S свидетельствует о том, что основными носителями тока в образцах являются электроны. Эти зависимости являются типичными для соединений на основе Bi_2Te_3 [14, 15]. На всех кривых $S(T)$ наблюдается максимум при температуре ~ 400 К. Наблюдаемый с увеличением температуры рост $S(T)$ ниже температуры максимума соответствует поведению термо-ЭДС, характерному для вырожденного электронного полупроводника, для которого концентрация электронов практически не зависит от температуры. Выше температуры максимума коэффициент Зеебека уменьшается с ростом температуры, что связано с наступлением собственной проводимости, сопровождающейся термической генераци-

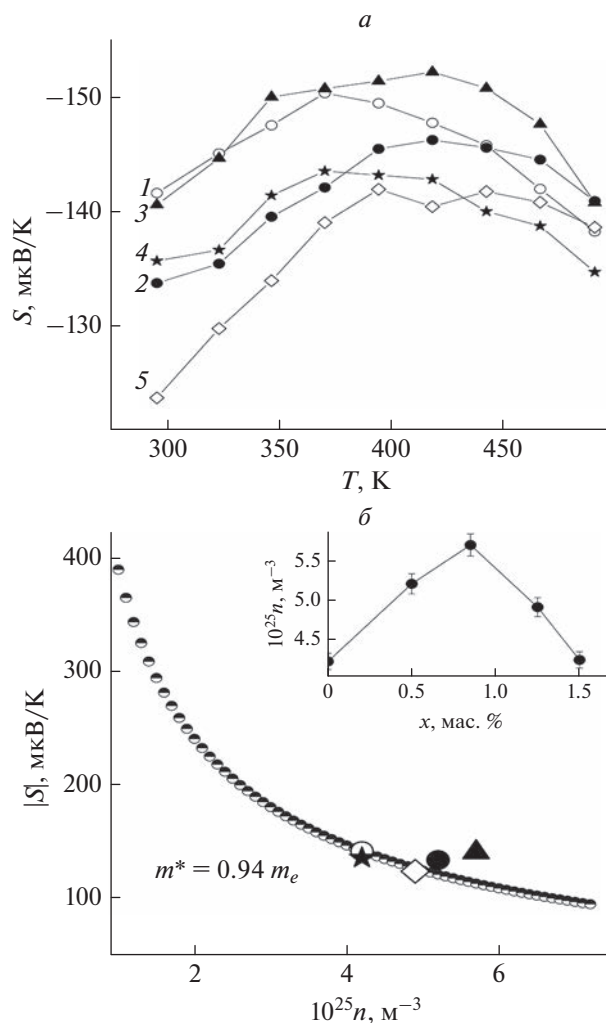


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для образцов композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ (а) с $x = 0.00$ (кривая 1); 0.50 (2); 0.85 (3); 1.25 (4) и 1.50 (5). Зависимость коэффициента Зеебека от концентрации электронов при температуре 300 К, рассчитанная для $m^* = 0.94m_0$ (б). Символами показаны экспериментальные значения S для образцов композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с различным содержанием Ni (символы для различных x соответствуют символам кривых на рис. 3а). На вставке показана зависимость концентрации электронов от содержания Ni.

ей электронно-дырочных пар. Поскольку знак S для дырок положительный, коэффициент Зеебека будет постепенно уменьшаться при увеличении температуры. Видно, что зависимости $S(T)$ зависят от содержания Ni, но это влияние на термо-ЭДС является достаточно сложным, что может быть связано с тем, что несколько механизмов (изменение концентрации электронов, изменение концентрации, размера и микроструктуры включений “ядро Ni–оболочка NiTe₂”, измене-

ние степени текстурирования и т.д.) могут одновременно и взаимосвязано влиять на термо-ЭДС.

Для точного определения влияния ферромагнитного наполнителя на термо-ЭДС композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с различными x , используем подход, ранее предложенный для анализа влияния включений GdCo_2 на термо-ЭДС $\text{Bi}_{0.37}\text{Sb}_{1.63}\text{Te}_3$ [9]. Для этого необходимо знать изменение концентрации электронов n в композитах при изменении содержания наполнителя. Зависимость $n(x)$, полученная с помощью изучения эффекта Холла при комнатной температуре, показана на вставке к рис. 3б. Эта зависимость имеет максимум при $x = 0.85$ мас. % Ni. Очевидно, что источником электронов в композитах является металлический Ni, находящийся во включениях. При увеличении x , с одной стороны, увеличивается содержание Ni в исходных порошках наполнителя, что должно приводить к увеличению n в композитах, а с другой стороны, при спекании композитов уменьшается доля “ядра Ni” во включениях Ni@NiTe_2 (рис. 2), что должно приводить к уменьшению n . Иными словами, при увеличении x число включений наполнителя хотя и растет, но доля металлического Ni во включениях уменьшается. В результате конкурирующего действия этих двух тенденций на зависимости $n(x)$ и появляется соответствующий максимум.

Учтем, что S и n связаны друг с другом с помощью следующего выражения

$$S = \frac{2k_B T m^*}{3e\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \left(\frac{3}{2} + \gamma \right), \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, e — заряд электрона, $\hbar$ — постоянная Планка, m^* — эффективная масса электрона и γ — фактор рассеяния.

Эффективную массу электрона для чистого Bi_2Te_3 (без наполнителя) рассчитывали в рамках модели простой параболической зоны с использованием выражения

$$n = 4\pi \left(\frac{2m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta), \quad (2)$$

где $F_{1/2}(\eta)$ — интеграл Ферми для зоны проводимости и η — приведенный уровень Ферми.

Далее, экспериментальную зависимость $S(T)$ использовали для определения значения интеграла Ферми. Расчет с помощью выражения (2) и со значениями $F_{1/2}(\eta) = 1.6487$ и $T = 300$ К, позволил получить $m^* = 0.94m_e$ (m_e — масса свободного электрона). Зависимость $|S| = f(n)$, построенная для данного значения эффективной массы электрона с помощью выражения (1), показана на рис. 3б, на этом же рисунке показаны экспериментальные значения коэффициента Зеебека, из-

меренные при комнатной температуре для образцов композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с различным содержанием Ni, и, следовательно, с различными значениями n (символы для различных x соответствуют символам кривых на рис. 3а). Видно, что значения коэффициента Зеебека для образцов с $x = 0.00, 1.25$ и 1.50 мас. % Ni хорошо согласуются с расчетной кривой $|S| = f(n)$, тогда как значения $|S|$ для образцов с $x = 0.50$ и 0.85 мас. % Ni лежат несколько выше этой кривой. Такое отклонение экспериментальных значений от расчетной кривой может свидетельствовать о появлении дополнительного механизма рассеяния электронов в композитах с данными x . Этот механизм может приводить к увеличению коэффициента Зеебека через увеличение фактора рассеяния γ в выражении (1). Следует заметить, что в образце с $x = 0.00$ мас. % Ni включения отсутствуют, в образцах с $x = 1.25$ и 1.50 мас. % Ni включений Ni@NiTe_2 много, но во включениях преобладает “оболочка NiTe_2 ”, а не ферромагнитное “ядро Ni”, и только в образцах с $x = 0.50$ и 0.85 мас. % Ni существуют включения с преобладающим “ядром Ni” (для этих концентраций Ni растет и концентрация электронов, т.е. в этом случае металлические “ядра Ni” эффективно работают как источник легирующей примеси). Тогда можно сделать вывод, что дополнительным механизмом рассеяния электронов в композитах с $x = 0.50$ и 0.85 мас. % Ni, приводящим к повышенным значениям коэффициента Зеебека, является рассеяние электронов на магнитных моментах атомов Ni, входящих в состав “ядра” включений Ni@NiTe_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в композитах $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с определенным содержанием наполнителя, термо-ЭДС может возрастать за счет рассеяния электронов на магнитных моментах атомов Ni, входящих в состав “ядра” включений “ядро Ni—оболочка NiTe_2 ”. Изменяя содержание Ni, можно получить образцы с различной долей “ядра” и “оболочки” во включениях; такие образцы будут обладать различной эффективностью рассеяния электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 0625-2020-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito W., Hayashi K., Dong J. et al. // Sci. Reports. 2020. V. 10. Art. No. 2020.
2. Dong X., Cui W., Liu W.-D. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 86. P. 204.
3. Zhou C., Lee Y.K., Cha J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 9282.

4. Zhao W., Liu Z., Wei P. et al. // Nature Nanotechnol. 2017. V. 12. P. 55.
5. Zhao W., Liu Z., Sun Z. et al. // Nature. 2017. V. 13. P. 247.
6. Ivanov O., Yaprincev M., Vasil'ev A. et al. // Chin. J. Phys. 2022. V. 77. P. 24.
7. Иванов О.Н., Япрынцеv М.Н., Васильев А.Е. и др. // Стекло и керамика. 2021. № 11. С. 23; Ivanov O., Yaprincev M., Vasil'ev A. et al. // Glass Ceram+. 2022. V. 78. No. 11. P. 442.
8. Иванов О.Н., Япрынцеv М.Н., Васильев А.Е. и др. // Стекло и керамика. 2022. № 5. С. 31; Ivanov O., Yaprincev M., Vasil'ev A. et al. // Glass Ceram+. 2022. V. 95. No. 5. P. 31.
9. Li C., Ma S., Cui W. et al. // Mater. Today Phys. 2021. V. 19. Art. No. 100409.
10. Goldsmid H.J. // Materials. 2014. V. 7. P. 2577.
11. Chaim R. // Mater. Sci. Engin. A. 2007. V. 443. No. 1–2. P. 25.
12. Farell T., Greig D. // J. Phys. C. 1968. V. 1. P. 1359.
13. Xu R., Husmann A., Rosenbaum T.F. et al. // Nature. 1997. V. 390. P. 57.
14. Perera D., Tokita M., Moricca S. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 18. P. 401.
15. Song S.-X., Wang Z., Shi G.-P. // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 1393.

Effect of microstructure on the thermo-power of thermoelectric composite of the Bi_2Te_3 (matrix) + $x\text{Ni}$ (filler) system

M. Zhezhu^{a,*}, A. E. Vasil'ev^b, O. N. Ivanov^{a,b}

^a Belgorod State Technological University, Belgorod, 308012 Russia

^b Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: marina_jeju@mail.ru

The patterns of effect of the ferromagnetic filler content on the features in the microstructure of “Ni core—shell NiTe_2 ” inclusions, changes in the Seebeck coefficient and electron concentration in samples of the Bi_2Te_3 (matrix) + $x\text{Ni}$ (filler) composites with $x = 0.00; 0.50; 0.85; 1.25$ and 1.50 wt % have been found. It is shown that the Seebeck coefficient in the composites $x = 0.50$ and 0.85 exceeds the calculated values, which may be due to additional scattering of electrons by the magnetic moments of inclusion atoms.

УДК 537.6/.8:544.2:621.3

СЕЛЕКЦИЯ СПИНОВЫХ ВОЛН В АНСАМБЛЕ ЛАТЕРАЛЬНО И ВЕРТИКАЛЬНО СВЯЗАННЫХ МИКРОВОЛНОВОДОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

© 2023 г. А. Б. Хутиева¹, *, В. Р. Акимова¹, Е. Н. Бегинин¹, А. В. Садовников¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского”,
Саратов, Россия

*E-mail: abkhutieva@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

На основе численного микромагнитного моделирования изучены режимы распространения спиновых волн в рассматриваемых массивах микроволноводов в конфигурации, соответствующей возбуждению в двух центральных каналах одного из слоев поверхностных и обратных объемных магнитостатических спиновых волн. Показано, что предложенная структура выполняет функции пространственно-частотной селекции сигнала, эффективность которой зависит от взаимной ориентации поля подмагничивания и направления распространения волны.

DOI: 10.31857/S0367676523701375, EDN: VKQSNS

ВВЕДЕНИЕ

Магноны, являющиеся квантами спин-волновых возбуждений, могут являться носителями информационного сигнала, в случае, когда реализуется режим распространения спиновых волн (СВ) в ферро- или ферромагнитных пленках и структурах. К основным достоинствам СВ можно отнести возможность их распространения в широком частотном диапазоне от единиц до сотен ГГц [1] при изменении длин волн от десятков нанометров до единиц миллиметров. При этом комбинация магنونных элементов на базе магнитных пленок позволяет создавать магنونные сети (МС), состоящие из связанных волноводов СВ и используемых в качестве устройств обработки информационных сигналов [2–4]. В качестве простейшего волновода может выступать полоска ферромагнетика, ограниченного в двух направлениях и представляющая собой волновод СВ или с электродинамической точки зрения – волновод с гиротропной средой, свойства которой при этом задаются направлением внешнего магнитного поля, вдоль которого в ферромагнетике ориентируется намагниченность при достаточных для насыщения величинах магнитного поля. В качестве материалов для волноводов СВ в настоящее время используются пленки железо-иттриевого граната (ЖИГ), которые находят применения в устройствах для обработки информации и в тоже время могут обеспечивать технологическую интеграцию с существующей полупроводниковой архитектурой [5, 6]. Недавно было показано, что

трехмерный (3D) магنونный кристалл с сечением в форме меандра [7, 8] может обеспечивать вертикальный перенос СВ за счет использования вертикальных участков магنونного волновода. При этом было также экспериментально продемонстрировано, что создание многослойных топологий трехмерных структур с нарушением трансляционной симметрии позволяет рассматривать создаваемые элементы как узлы межсоединений для вертикально интегрированных топологий МС [9] и включать магنونные наноструктуры в полупроводниковые слои интегральных схем [10]. Стоит отметить также, что использование диэлектрических пленок ЖИГ дает больше преимуществ по сравнению с металлическими пленками из-за значительно меньших потерь на распространение СВ.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим процессы распространения СВ в системе магнитных волноводов при наличии диполь-дипольной связи между ними, обменной связью между слоями будем в дальнейшем пренебрегать [11–13]. Волноводы выполнены в виде удлиненных полосок на основе пленок железо-иттриевого граната равной высоты и толщины, образующих решетку горизонтальных и вертикальных слоев, расположенных с зазорами в горизонтальной и вертикальной плоскостях так, что полоски в вертикальной плоскости расположены друг над другом (рис. 1). Количество мик-

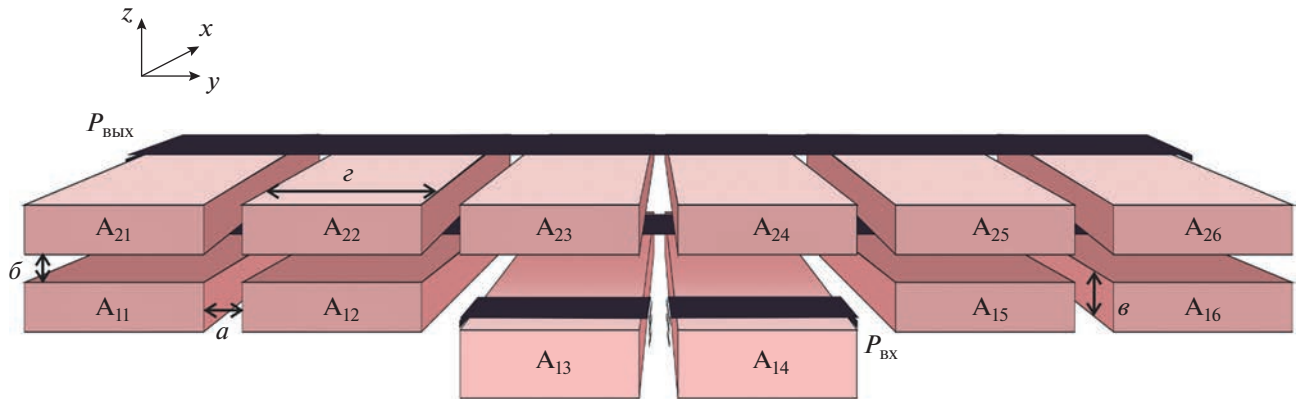


Рис. 1. Схема рассматриваемого массива микроволноводов.

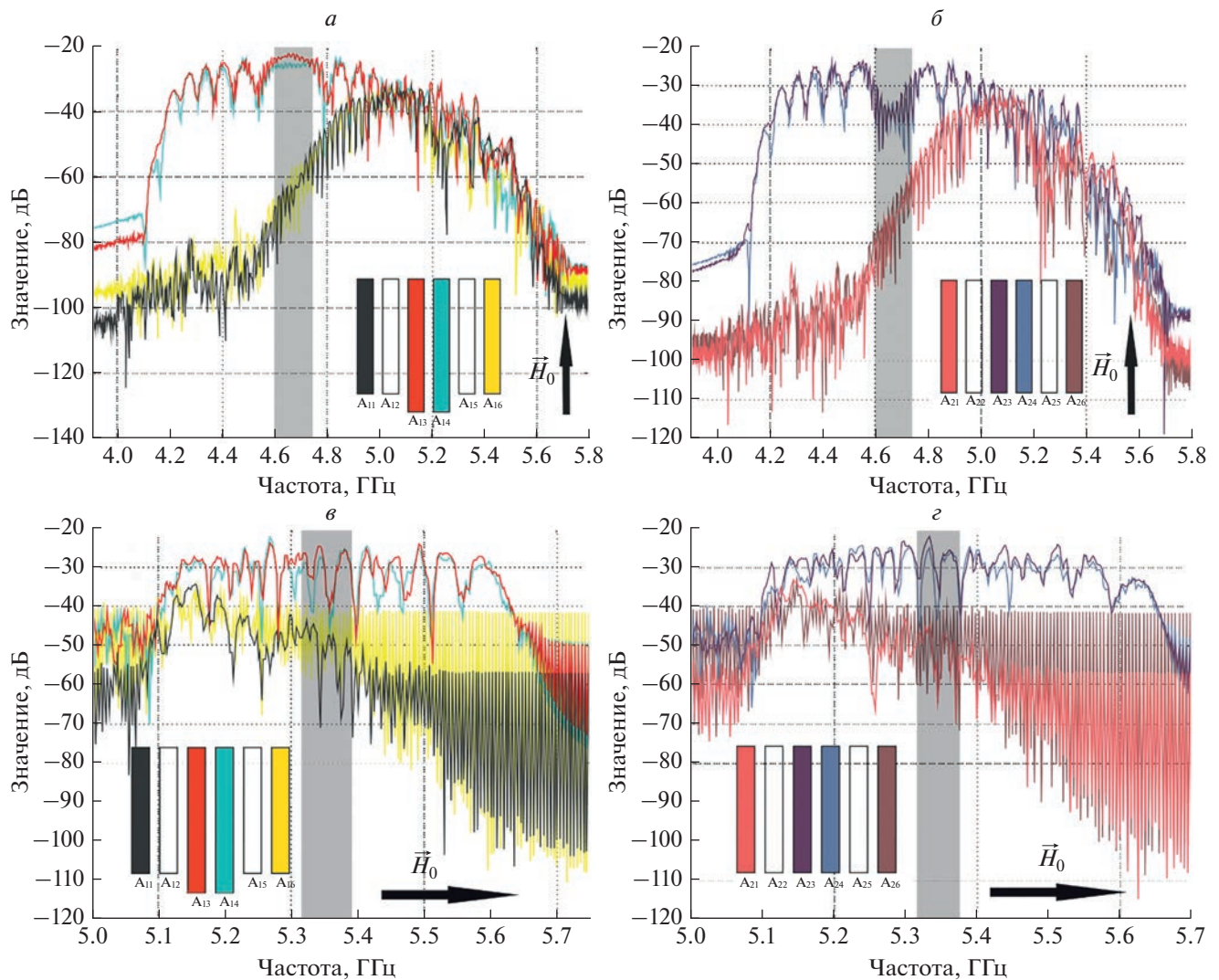


Рис. 2. АЧХ СВ на выходах отдельных микроволноводов структуры, расположенных в различных слоях при различной ориентации внешнего магнитного поля и типа СВ: ООСВ (а, б), ПСВ (в, г). Цвета графиков АЧХ соответствуют цветам и номерам микроволноводов, схематично показанных на врезках рисунков. Серым цветом выделен частотный диапазон, для которого были построены карты пространственного распределения намагниченности.

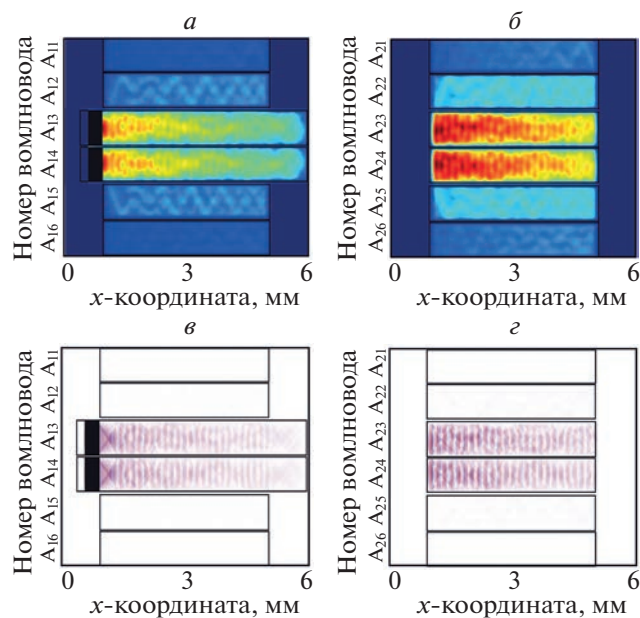


Рис. 3. Карты распределения интенсивности (а, б) и фазы СВ (в, г) в различных слоях исследуемой структуры при возбуждении ООСВ на частоте 4.6 ГГц.

роволноводов по горизонтали в каждом слое равно 6. Входные микрополосковые антенны (P_{in}) расположены в нижней части решетки латерально на двух центральных полосках микроволноводов и обеспечивают генерацию СВ. Выходные антенны (P_{out}) предназначены для приема СВ и расположены аналогичным образом в выходной части системы. Входные и выходные антенны составляют в ширину 30 мкм, где a — зазор 10 мкм между полосками в горизонтальной плоскости, b — зазор 30 мкм между полосками в вертикальной плоскости, c — ширина волновода 300 мкм, d — толщина волновода 10 мкм, H_0 — внешнее магнитное поле, намагниченность насыщения ЖИГ $4\pi M_0 = 1750$ Гс. Рассмотрим процесс распространения обратных объемных СВ (ООСВ) в исследуемой структуре, размещенной в однородном магнитном поле величиной $H_0 = 1200$ Э, ориентированном вдоль оси x , полученный методом микромагнитного моделирования.

Расчет выполнен методом микромагнитного моделирования на основе программного пакета mumax3 [14, 15]. Зададим граничные условия в виде слоев с увеличивающимся в геометрической прогрессии коэффициентом затухания [16]. На рис. 2а и 2б представлены результаты расчета амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) ООСВ, иллюстрирующие процессы распределения энергии спиновых волн. В диапазоне частот от 4 до 4.6 ГГц, соответствующему области больших волновых чисел ООСВ, наблюдается обмен энергией между центральными микроволноводами нижне-

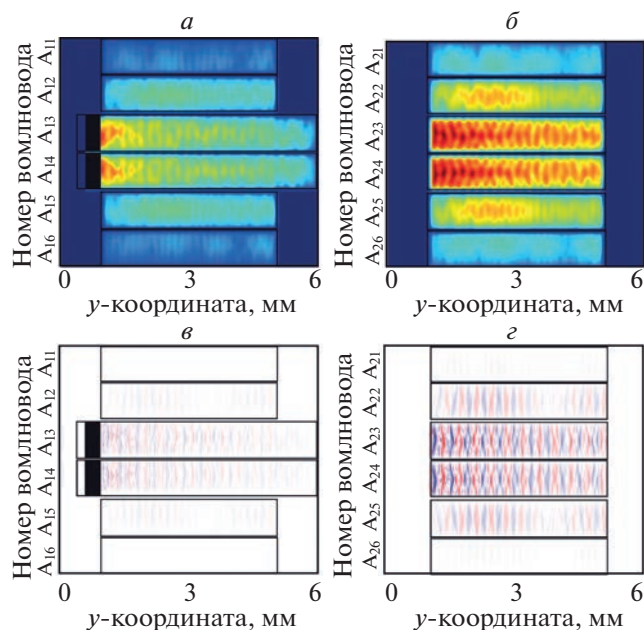


Рис. 4. Карты распределения интенсивности (а, б) и фазы СВ (в, г) в различных слоях исследуемой структуры при возбуждении ПСВ на частоте 5.376 ГГц.

го (A13 и A14) и верхнего слоев (A23 и A24). Область частот, выделенная серым цветом, соответствует случаю эффективной перекачки энергии между двумя центральными волноводами, расположенными в разных слоях структуры. В области более высоких частот (4.6–5.6 ГГц), соответствующей началу спектра ООСВ с малыми волновыми числами, мощность СВ эффективно перераспределяется между всеми ферритовыми микроволноводами.

Рассмотрим процесс распространения поверхностных СВ (ПСВ) в структуре при ориентации магнитного поля вдоль оси y . На рис. 2в и 2г представлены результаты микромагнитного моделирования АЧХ ПСВ при возбуждении двух центральных волноводов. Можно видеть, что при малых волновых числах при распространении ПСВ наблюдается перекачка энергии между микроволноводами во всех направлениях.

На рис. 3 представлены результаты микромагнитного моделирования интенсивности и фазы ООСВ на частоте 4.6 ГГц. Видно, что на этой частоте плотность энергии ООСВ максимальная в основном в центральных волноводах системы.

На рис. 4 представлены результаты микромагнитного моделирования ПСВ на частоте 5.376 ГГц. Видно, что на этой частоте режим передачи распространения сигнала аналогичен ранее рассмотренному случаю ООСВ, т.е. энергия СВ локализована в центральных волноводах, расположенных в различных слоях структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были рассмотрены процессы распространения спиновых волн в массиве ЖИГ-волноводов. Проведено микромагнитное моделирование процессов формирования АЧХ, пространственного распределения интенсивности и фазы спиновых волн различного типа в двухслойном массиве связанных магнитных микроволноводов. Выявлены особенности режимов распространения спиновых волн на различных частотах. Продемонстрировано перераспределение энергии СВ между двумя слоями структуры. Показано, что в зависимости от частоты СВ, могут существовать различные режимы распространения СВ, связанные со степенью пространственной локализации мощности СВ. Рассматриваемый двухслойный массив микроволноводов может быть использован для расширения функциональных возможностей устройств обработки информации, в основе которых лежат подходы магнотонной логики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10191).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафин А.Р., Никитов С.А., Кирилук А.И. и др. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 1. С. 85; *Safin A.R., Nikitov S.A., Kirilyuk A.I. et al. // J. Exp. Theor. Phys.* 2020. V. 131. P. 71.
2. *Khitun A., Bao M., Wang K. // IEEE Trans. Magn. J.* 2008. V. 44. P. 2141.
3. *Chumak A.V., Serga A.A., Hillebrands B. // J. Phys. D.* 2017. V. 50. Art. No. 244001.
4. *Chumak A.V., Kabos P., Wu M. et al. // IEEE Trans. Magn.* 2022. V. 58. No. 6. Art. No. 0800172
5. *Vysotskii S.L., Sadovnikov A.V., Dudko G.M. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 117. Art. No. 102403.
6. *Sakharov V.K., Beginin E.N., Khivintsev Y.V. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 117. Art. No. 022403.
7. *Sadovnikov A.V., Talmelli G., Gubbiotti G. et al. // J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V. 544. Art. No. 168670.
8. *Gubbiotti G. Three-dimensional magnonics. Layered, micro- and nanostructures.* N.Y.: Jenny Stanford Publishing, 2019. 416 p.
9. *Colinge J.P. FinFETs and other multi-gate transistors.* N.Y.: Springer, 2008. 350 p.
10. *Crew D.C., Kennnewell K.J., Lwin M.J. et al. // J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. Art. No. 10A707.
11. *Belmeguenai M., Martin T., Woltersdorf G. et al. // Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. Art. No. 104414.
12. *Li S., Wang C., Chu X.-M. et al. // Sci. Reports.* 2016. V. 6. Art. No. 33349.
13. *Vansteenkiste A., VandeWiele B. // J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 2585.
14. *Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornic M. et al. // AIP Advances.* 2014. V. 4. Art. No. 107133.
15. *Venkat G., Fangohr H., Prabhakar A. // J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 450. P. 34.
16. *Садовников А.В., Одинцов С.А., Бегинин Е.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ.* 2018. Т. 107. № 1. С. 29; *Sadovnikov A.V., Odintsov S.A., Beginin E.N. et al. // JETP Lett.* 2018. V. 107. No. 1. P. 25.

Spin wave selection in an ensemble of laterally and vertically coupled iron-yttrium garnet microwaveguides

A. B. Khutueva^{a,*}, V. R. Akimova^a, E. N. Beginin^a, A. V. Sadovnikov^a

^a*Saratov National Research State University, Saratov, 410012 Russia*

^{*}*e-mail: abkhutieva@gmail.com*

Numerical micromagnetic modeling used to study the modes of propagation of spin waves and processes of power transfer in the considered arrays of microwaves in the configuration corresponding to excitation in two central channels of one of the layers of surface and inverse bulk magnetostatic spin waves is conducted. It is shown that the proposed structure performs the functions of spatial-frequency signal selection, the efficiency of which depends on the mutual orientation of the submagnetization field and the direction of wave propagation.

УДК 547.458.1

НАНОВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С МАНГИФЕРИНОМ

© 2023 г. В. И. Климшина¹, *, П. П. Снетков¹, С. Н. Морозкина¹, М. В. Успенская¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: vadusha375@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Исследованы физические характеристики водно-органических прядильных растворов на основе гиалуроновой кислоты с добавлением мангиферина. Из данных растворов методом электроспиннинга были получены и морфологически охарактеризованы волокна, которые могут быть рекомендованы в качестве регенеративных покрытий, а также систем доставки мангиферина с трансдермальным переносом.

DOI: 10.31857/S0367676523701387, EDN: VKXBBD

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в сфере биоинженерии и биомедицины существует острая потребность в полимерных нановолокнистых материалах на основе биосовместимых полимеров, в частности полисахаридов, таких как гиалуроновая кислота, хитозан, альгинат. Более того, востребованы полимерные волокнистые системы, содержащие лекарственные препараты и природные биологически активные соединения [1].

Среди существующих способов получения нановолокон большое внимание уделяется электроспиннингу, являющемуся частным случаем процесса электрогидродинамического распыления жидкости [2, 3]. С помощью электроспиннинга можно получить из расплава или раствора полимера волокна диаметром от 2 нанометров до нескольких микрометров [4]. Для нановолокон, полученных методом электроспиннинга, характерны следующие особенности: большая площадь поверхности, регулируемая пористость, возможность модификации поверхности, варибельность эксплуатационных характеристик. Благодаря перечисленным свойствам такие нановолокна могут использоваться в различных биомедицинских и биоинженерных приложениях, таких как тканевая и регенеративная инженерия, а также таргетная доставка лекарственных препаратов [5].

Особый интерес среди биополимеров для применения в регенеративной медицине представляет гиалуроновая кислота (ГК). ГК — это природный гетерополисахарид, состоящий из

повторяющихся остатков D-глюкуроновой кислоты N-ацетил-D-глюкозамина, которые связаны между собой чередующимися гликозидными связями [6]. Благодаря уникальным физико-химическим, реологическим и биологическим свойствам, таким как биосовместимость, биодеградируемость, гигроскопичность, мукоадгезивность, нетоксичность и т.п., данный биополимер успешно используется во многих областях медицины: офтальмология, онкология, артрология, регенеративная медицина и косметология [7, 8]. Несмотря на то, что ГК широко используется в биомедицине, получение нановолокон из раствора полимера затруднено по причине высоких значений поверхностного натяжения и динамической вязкости, а также низкой испаряемостью водных растворов [9].

Мангиферин — биологически активное соединение, представляющее собой ксантон С-гликозид и присутствующее в различных растениях, включая *Mangifera indica* [10]. Мангиферин обладает широким спектром биологической активности: антиоксидантной, противовирусной, антибактериальной, антидиабетической, противоонкологической, иммуномодулирующей, гепатопротекторной, обезболивающей и антивозрастной [11, 12]. Несмотря на огромные фармакологические возможности, данное биоактивное вещество обладает гидрофобной природой и низкой трансмембранной проницаемостью, что снижает его биодоступность, и, соответственно, ограничивает применение в медицине [13].

Для улучшения эффективности мангиферина используются различные методы, в том числе, инкапсуляция биоактивного соединения в полимерные системы доставки [14]. Анализ научно-технической литературы выявил существенный недостаток исследований, связанных с интеграцией мангиферина в полимерные матрицы на основе ГК, что подчеркивает актуальность исследования. Целью данной работы является исследование возможности получения методом электроспиннинга волокон на основе гидрофильной ГК и гидрофобного мангиферина. Помимо этого, в работе представлены результаты анализа физических характеристик прядильных полимерных растворов ГК (электропроводности и динамической вязкости), а также морфологических характеристик полученных волокон.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В данной работе использовались следующие реактивы: ГК с молекулярной массой 1.29 МДа, Bloomage Freda Biopharm Co., Ltd (Китай); мангиферин, 98%, ABCR (Германия); диметилсульфоксид (ДМСО, ХЧ, 99.5%, ТУ 2635-114-44493179-08), АО “ЭКОС-1” (Россия); дистиллированная вода ГОСТ Р 58144-2018.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследований были приготовлены 1.9 мас. % водно-органические растворы ГК с объемным соотношением растворителей вода : ДМСО 1 : 1. Также были приготовлены аналогичные растворы с различным массовым соотношением ГК : мангиферин, а именно 8 : 1, 9.5 : 1, 13 : 1 и 19 : 1 соответственно.

Исследование реологических характеристик полученных растворов проводилось на ротационном реометре Anton Paar Physica MCR-502 (Австрия) при скорости сдвига от 0.1 до 100 с⁻¹ при температуре 25°C. Получены графики зависимости динамической вязкости от скорости сдвига.

Измерение электрической проводимости проводилось на приборе Mettler Toledo SevenCompac pH/Cond S213 (Швейцария) при комнатной температуре 24 ± 2°C.

Получение нановолокон из приготовленных водно-органических растворов проводилось при температуре 26 ± 2°C и относительной влажности воздуха 26 ± 2% с помощью системы электроспиннинга NANON-01A (МЕСС, Япония) при следующих параметрах: электрическое напряжение 28.0 кВ, скорость подачи раствора 4 мл/ч, тупоконечные иглы из нержавеющей стали G27, расстояние между иглой и коллектором 150 мм. Для исследования морфологии и определения

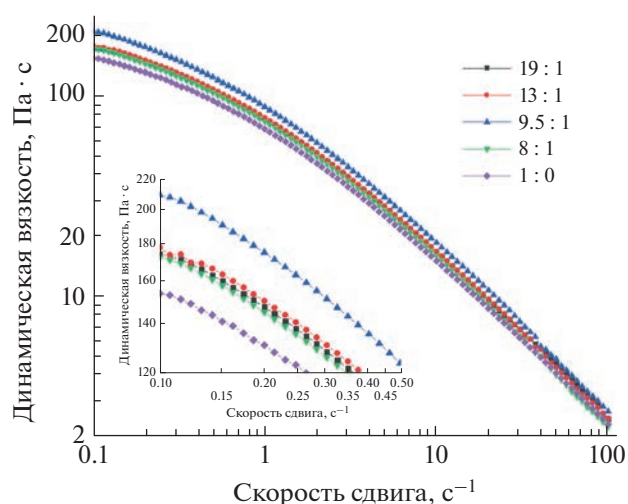


Рис. 1. Графики зависимости динамической вязкости от скорости сдвига растворов с различным массовым соотношением ГК : мангиферин.

диаметра полученных волокон использовался измерительный оптический микроскоп Olympus STM6 (OLYMPUS Corporation, Япония) с применением метода дифференциально-интерференционного контрастирования.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Динамическая вязкость является определяющим технологическим параметром в процессе переработки и транспортировки полимерных растворов, в частности, при подаче прядильных растворов к тонким питающим фильерам в процессе электроспиннинга.

Результаты исследования реологических характеристик полимерных растворов представлены на рис. 1. Зависимость динамической вязкости растворов от скорости сдвига носит нелинейный характер, что свойственно для неньютоновских жидкостей. При этом добавление мангиферина приводит к увеличению динамической вязкости растворов: чем больше содержание биологически активного вещества, тем выше исследуемый параметр. Наблюдаемый эффект может быть связан с образованием комплекса ГК с мангиферином в водно-органическом растворителе. Пониженная динамическая вязкость у раствора 8 : 1 может быть связана с превышением инкапсуляционной емкости полимера при данном массовом соотношении с мангиферином. При этом наблюдаем скачок вязкости при соотношении ГК : мангиферин 9.5 : 1. Мы наблюдаем подобные эффекты при инкапсулировании и других биологически активных соединений в полимерную матрицу на

Таблица 1. Значения электропроводности исследуемых растворов

Массовое соотношение ГК : мангиферин	Удельная электропроводность, См/м
1 : 0	0.082750 ± 00005
19 : 1	0.081640 ± 00072
13 : 1	0.083450 ± 00003
9.5 : 1	0.099960 ± 00017
8 : 1	0.099510 ± 00022

основе гиалуроновой кислоты, и, согласно данным по стабильности и биологической активности — это происходит в том случае, когда формируется наиболее стабильный комплекс биологически активного вещества с полимерной матрицей.

С одной стороны, высокое значение вязкости способствует высокой производительности процесса электроспиннинга (весовым “выходом” нановолокон), а также может повышать стабильность данного процесса путем гашения капиллярных волн, которые разрушают струю. С другой стороны, существует возможность закупоривания системы оборудования при повышенной вязкости, что может привести к прекращению волокнообразования.

Электрическая проводимость, наряду с вязкостью, является важным свойством прядильного раствора, влияющим на процесс электроспиннинга. Высокое значение электропроводности соответствует стабильному процессу получения нановолокон, т. к. способствует лучшему переносу зарядов от электрода к раствору.

Результаты исследования электропроводности представлены в табл. 1. При добавлении мангиферина наблюдается увеличение исследуемого параметра. У раствора с массовым соотношением ГК к биоактивному веществу 19 : 1 значение электропроводности практически остается таким же — отличается на 0.00111 См/м (увеличение в 1.01 раза) по сравнению с чистым раствором полимера. При соотношении 9.5 : 1 исследуемый параметр повышается на 0.01721 См/м (в 1.21 раза).

Таким образом, мангиферин выступает в роли стабилизатора процесса электроспиннинга, в связи с увеличением электропроводности водно-органических растворов при добавлении мангиферина.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОВОЛОКОН

Процесс электроспиннинга нановолокон характеризуется высокой степенью устойчивости и стабильности у всех исследуемых водно-органических растворов, кроме раствора с массовым соотношением ГК к мангиферину 19 : 1. В данном случае наблюдалось образование дефектных волокон и капель раствора, а сам процесс периодически прерывался и сопровождался “всплесками”.

Плотность покрытия волокон уменьшается при добавлении мангиферина (рис. 2). При этом чем больше содержание биоактивного вещества, тем меньше плотность покрытия. Также у всех образцов наблюдаются незначительные дефекты, такие как разветвления, пузырьки и узелки.

На рис. 2 представлены гистограммы распределения диаметров исследуемых нановолокон. Для получения распределения по диаметру были измерены диаметры 200 волокон из каждого образца с помощью программы ImageJ. При добавлении мангиферина наблюдается незначительное уменьшение среднего и максимального значений диаметра, а также небольшое увеличение минимального значения диаметра нановолокон. При сравнительном анализе гистограмм распределения диаметров нановолокон можно заметить, что добавление мангиферина приводит к уменьшению ширины распределения. Наименьшей шириной распределения диаметров обладают нановолокна, полученные из водно-органических растворов с массовым соотношением ГК : мангиферин 9.5 : 1 и 8 : 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показывают, что добавление мангиферина в водно-органические растворы ГК с концентрации 1.9 мас. % с равновolumным соотношением вода : ДМСО приводит к повышению динамической вязкости и электрической проводимости. Также были успешно получены малодефектные нановолокна из исследованных растворов при массовом соотношении ГК к мангиферину 8 : 1, 9.5 : 1 и 13 : 1. Таким образом, мангиферин, повышая динамическую вязкость и электрическую проводимость водно-органических растворов, выступает в качестве стабилизирующего агента процесса электроспиннинга при получении малодефектных нановолокон на основе ГК.

После проведения дополнительных испытаний данные нановолокна могут быть рекомендованы для применения в качестве ожоговых/раневых регенеративных покрытий и систем доставки мангиферина с трансдермальным переносом.

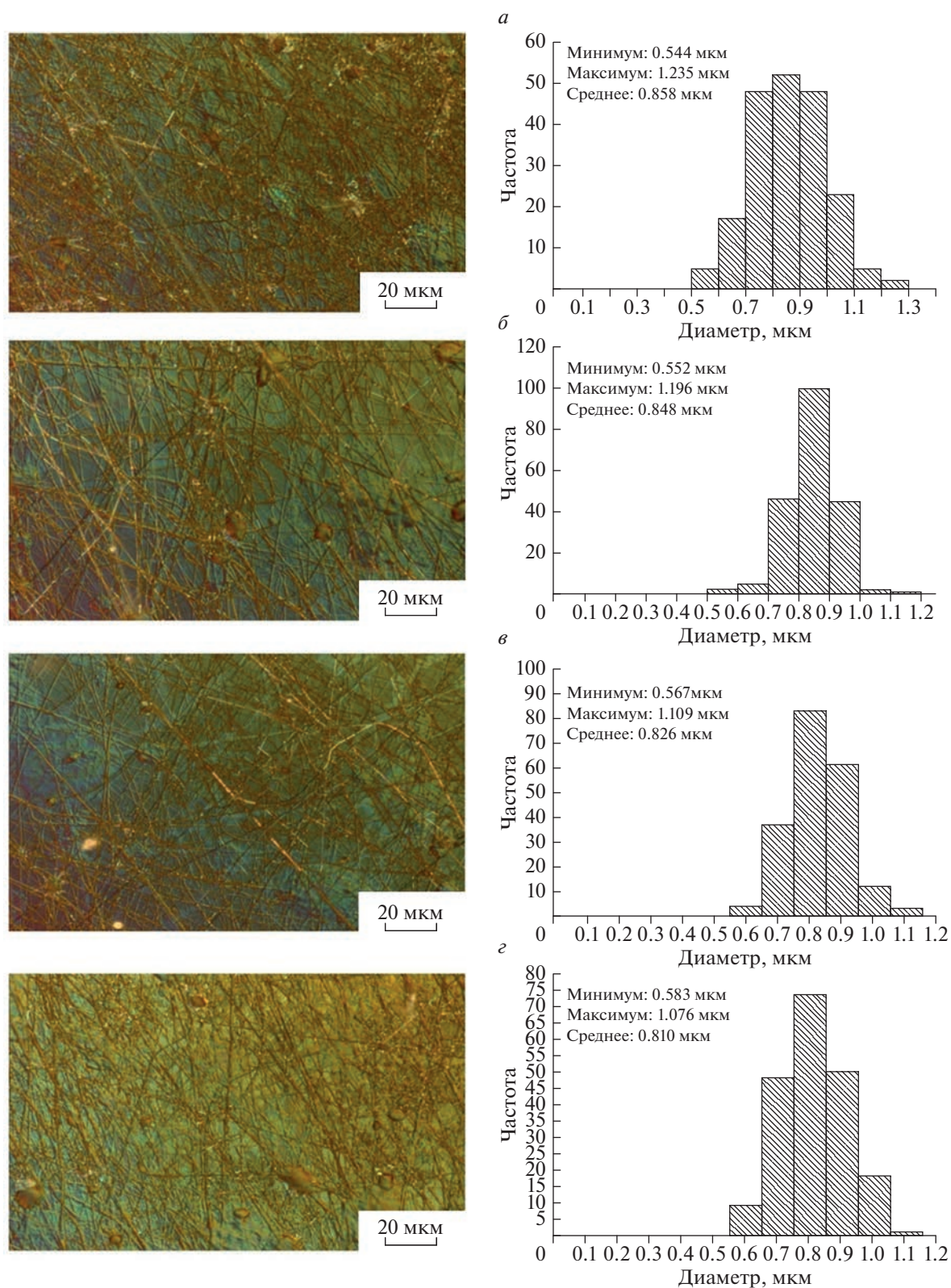


Рис. 2. Микрофотографии и гистограммы распределения диаметров нановолокон, полученных из водно-органических растворов с массовым соотношением ГК : мангиферин 1 : 0 (а), 13 : 1 (б), 9.5 : 1 (в) и 8 : 1 (з).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-1349).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Priya S., Batra U., Samshrittha R.N. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2022. V. 218. P. 209.
2. Gao C., Zhang L., Wang J. et al. // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 3106.
3. Dziemidowicz K., Sang Q., Wu J. et al. // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 939.
4. Bhardwaj N., Kundu S.C. // Biotechnol. Adv. 2010. V. 28. No. 3. P. 325.
5. Memic A., Abudula T., Mohammed H.S. // ACS Appl. Bio Mater. 2019. V. 2. No. 3. P. 952.
6. Радаева И.Ф., Костина Г.А., Змиевский А.В. // Приклад. биохим. микробиол. 1997. Т. 33. № 2. С. 133.
7. Fallacara A., Baldini E., Manfredini S., Vertuani S. // Polymers. 2018. V. 7. No. 7. P. 70.
8. Yasin A., Ren Y., Li J. et al. // Front. Bioeng. Biotechnol. 2022. V. 10. Art. No. 910290.
9. Snetkov P., Morozkina S., Uspenskaya M., Olekhovich R. // Polymers. 2019. V. 11. No. 12. P. 2036.
10. Vyas A., Syeda K., Ahmad A. et al. // Mini Rev. Med. Chem. 2012. V. 12. No. 5. P. 412.
11. Dar A., Faizi S., Naqvi S. et al. // Biol. Pharm. Bull. 2005. V. 28. No. 4. P. 596.
12. Mei S., Ma H., Chen X. // Food Chem. Toxicol. 2021. V. 149. Art. No. 111997.
13. Du S., Liu H., Lei T. et al. // Mol. Med. Rep. 2018. V. 18. No. 6. P. 4775.
14. Morozkina S.N., Nhung Vu T.H., Generalova Y.E. et al. // Biomolecules. 2021. V. 11. No. 1. P. 79.

Mangiferin-loaded nanofibers based on hyaluronic acid

V. I. Klimshina^{a,*}, P. P. Snetkov^a, S. N. Morozkina^a, M. V. Uspenskaya^a

^aITMO University, Saint-Petersburg, 197101 Russia

*e-mail: vadusha375@gmail.com

The physical characteristics of water-organic spinning solutions based on hyaluronic acid with the addition of mangiferin were investigated. From these solutions by electrospinning, fibers were obtained and morphologically characterized, which can be recommended as regenerative coatings, as well as mangiferin delivery systems with transdermal transfer.

УДК 535.3:538.9

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (Fe_3O_4) С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

© 2023 г. Д. А. Кафеева¹, *, Д. А. Куршанов¹, А. Ю. Дубовик¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: kafeyeva@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Описывается высокотемпературный органический синтез гидрофобных суперпарамагнитных нанокompозитов типа ядро-оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$. Представлен анализ спектров поглощения, люминесценции, магнитного кругового дихроизма (МКД) и морфологии гидрофобных магнитно-люминесцентных нанокompозитов. Показано, что нанокompозиты обладают люминесцентными свойствами, а наращивание оболочки на ядро Fe_3O_4 сохраняет магнитные свойства частиц. Анализ спектров МКД показывает, что магнитное поле индуцирует спин-зависимую хиральную магнитооптическую активность. Оценка зависимости g-фактора от величины и знака внешнего магнитного поля демонстрирует изменение намагниченности полученных нанокompозитов относительно Fe_3O_4 .

DOI: 10.31857/S0367676523701399, EDN: VKXGGK

ВВЕДЕНИЕ

Магнитооптические нанокompозитные гетероструктуры типа “ядро—оболочка”, состоящие из наночастиц оксида железа и квантовых точек, привлекают широкое внимание исследователей благодаря одновременному сочетанию высокой магнитной восприимчивости и яркой люминесценции, что имеет широкий спектр потенциальных применений в биомедицинском направлении. Эти свойства нанокompозитов позволяют контролировать их внутриклеточные движения с помощью магнитной силы и отслеживать их с помощью флуоресцентного микроскопа. Недавние исследования показали, что интегрированные магнитооптические свойства позволяют нанокompозитам расширять свое применение, особенно в адресной доставке лекарств, магнитно-резонансной томографии (МРТ), диагностике, биоразделении, магнитной гипертермии, магнитных носителях информации и т.д. Магнитно-люминесцентные структуры также являются хорошими кандидатами для терапии рака. Этот класс материалов имеет большой потенциал в области спинтроники за счет придания магнитных свойств полупроводниковым люминесцентным нанокристаллам [1–3].

В системе бимодальных магнитно-флуоресцентных нанокompозитных материалов “два в одном”, которые сочетают в себе как магнитные, так и флуоресцентные свойства, ключевым фактором является успешное связывание магнитных и флуоресцентных материалов и предотвращение тушения люминесценции. Оксид железа является сильным тушителем люминесценции и может гасить излучение квантовых точек. Тем не менее среди различных оксидов железа наночастицы магнетита (Fe_3O_4) по-прежнему являются предпочтительными из-за их высокой намагниченности, стабильности и биосовместимости. Кроме того, наночастицы Fe_3O_4 могут быть получены простыми методами [4]. Сульфид цинка (ZnS) — известный полупроводник с широкой запрещенной зоной 3.68 эВ, обладает широкой оптической прозрачностью от ультрафиолетового (УФ) до инфракрасного (ИК) диапазона. ZnSe имеет объемную ширину запрещенной зоны при комнатной температуре 2.7 эВ. Оболочки из ZnSe уже давно используются в качестве покрывающего материала для квантовых точек (КТ) с ядром CdSe для пассивации поверхности и реагентов для биологической маркировки. Сульфид и селенид цинка (ZnS , ZnSe) обладают низкой токсичностью, низкой стоимостью, хорошей термиче-

ской и экологической стабильностью, хорошей биосовместимостью [5].

Данная работа нацелена на получение гибридных бескадмиевых наноструктур на основе магнетита Fe_3O_4 с оболочкой ZnS и ZnSe . Были исследованы магнитные и оптические свойства полученных нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Синтез проводили с использованием стандартных безвоздушных методик и коммерчески доступных реагентов. Этанол и гексан использовали в готовом виде. Ацетилацетонат железа(III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, 97%), триоктилфосфин (ТОФ, 90%), триоктилфосфиноксид (ТОФО, 90%, технический) олеиламин (ОАм, 90%, технический), этилат цинка ($\text{Zn}(\text{Et})_2$), сера (S, 99.98%), селен (Se, 99.99%) были приобретены у Sigma-Aldrich. Олеиновая кислота (ОК, 92%) приобретена у компании Fisher. Все материалы использовали без дополнительной очистки.

Синтез наночастиц Fe_3O_4

Гидрофобные частицы Fe_3O_4 были синтезированы высокотемпературным органическим синтезом согласно статье [6]. Магнитные наночастицы получали из 2 ммоль $\text{Fe}(\text{acac})_3$, в присутствии ОК и ОАм (1.7 и 4.6 г соответственно) путем растворения в 20 мл дифенилового эфира с перемешиванием в потоке аргона и нагреванием до 265°C . Полученный продукт черного цвета был дважды очищен осаждением этанолом в объемном соотношении 1 : 2 = исходный раствор : этанол и последующим центрифугированием при 12000 об. · мин⁻¹ в течение 3 мин, затем повторно растворен в гексане.

Синтез нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$

Нанокompозиты были синтезированы традиционным методом ТОФО-ТОФ по методике из той же статьи [6] с небольшими модификациями. Растворы прекурсоров Zn, S, Se готовили по отдельности растворением в 0.75 мл ТОФ в атмосфере аргона из 0.5 ммоль ($\text{Zn}(\text{Et})_2$) и 1 ммоль S, Se. Олеиламин в реакции выступает в качестве дополнительного координирующего компонента. Для получения нанокompозитов 1 ммоль полученных наночастиц оксида железа растворили в 5 мл ОАм, смешанным с 0.5 г ТОФО и прекурсором Zn, смесь нагрели до 170°C в течение 1 ч в потоке аргона. Затем в раствор вводили раствор прекурсора серы, повышали температуру до 290°C и выдерживали в течение 1 ч. К полученной смеси добавили избыток этанола и осадили черный ма-

териал, который отделяли центрифугированием для удаления остатков непрореагировавших реагентов. После многократной промывки этанолом продукт хорошо растворим в гексане.

Характеризация

Средний размер полученных образцов оценивали методом динамического рассеяния света (ДРС) Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Спектры поглощения (А) образцов регистрировали на спектрофотометре UV Probe 3600 (Shimadzu, Япония). Спектры фотолюминесценции (PL) регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian, Австралия), спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) регистрировали на J-1500 JASCO. Эксперимент МКД проводился в магнитных полях от 0 до 1 Тл при комнатной температуре со шкалой кругового дихроизма 20 мград и скоростью сканирования 50 нм · мин⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология магнитных частиц Fe_3O_4 и композитов на их основе исследовалась методом ДРС и электронной сканирующей микроскопией (СЭМ). Результаты представлены на рис. 1. Средний гидродинамический диаметр полученных наночастиц Fe_3O_4 составляет 7 нм (рис. 1а), гидродинамический диаметр для композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ примерно 10–12 нм. Изображения СЭМ демонстрируют сферическую форму частиц с дисперсией по размерам ~16, ~12, ~14% для Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ соответственно (рис. 1б). Гистограммы распределения частиц по размерам демонстрируют близкие значения к гидродинамическому диаметру (рис. 1в). Поскольку размер менее 20 нм характерен для достижения суперпарамагнетизма в Fe_3O_4 , можно заключить о получении однодоменных однородно намагниченных наночастиц оксида железа и композитов на его основе.

Магнитооптические свойства полученных образцов исследовались с помощью МКД-спектроскопии. Сигнал МКД проявляется при возмущении состояния частиц внешним магнитным полем, что приводит к дифференциальному поглощению поляризованного света. Измерения МКД (рис. 2) демонстрируют, как интенсивность сигнала меняется в зависимости от величины и знака приложенного магнитного поля.

Положения полос МКД, соответствующих различным энергетическим переходам, показывают увеличение интенсивности сигнала КД в сильных магнитных полях до достижения предела насыщения (рис. 2а). При изменении направления магнитного поля наблюдаются зеркальные профили спектров МКД со сменой знака при

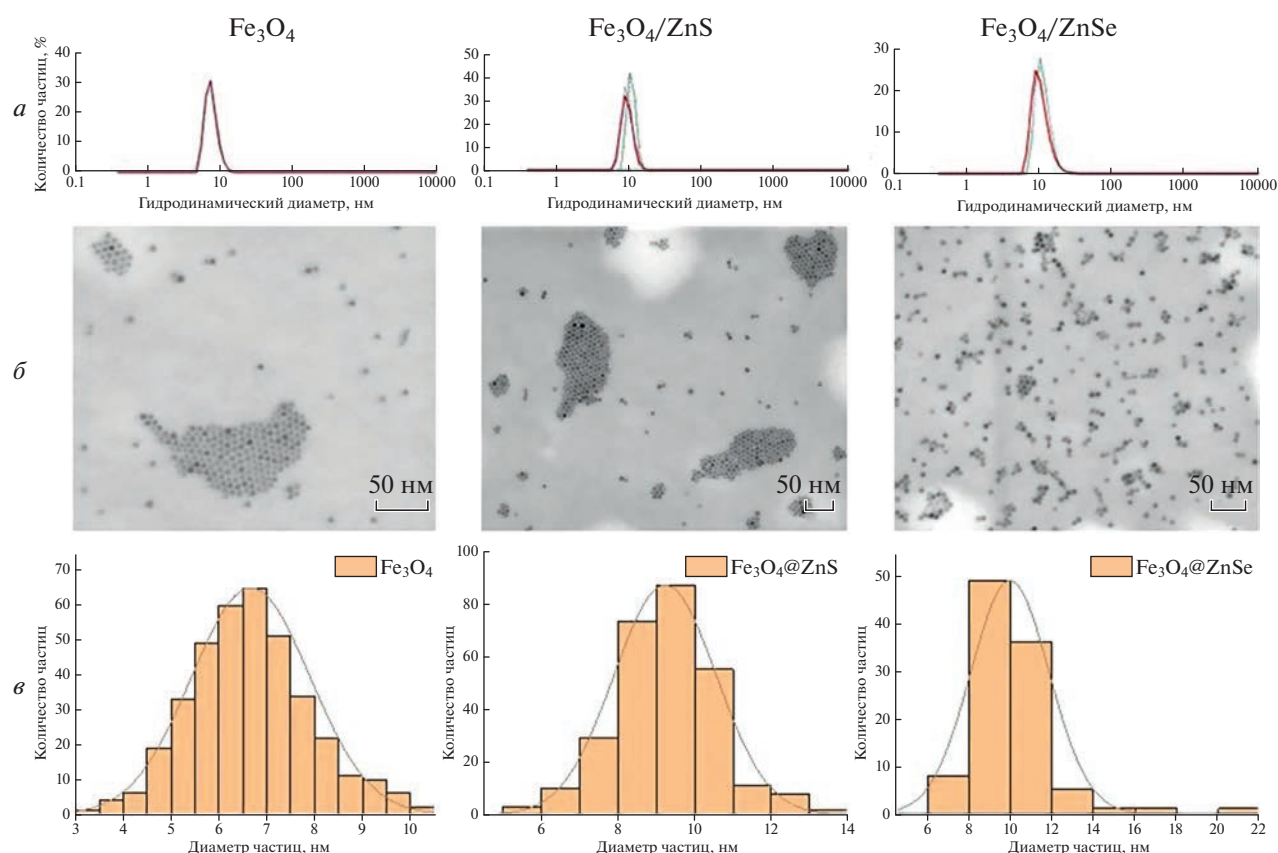


Рис. 1. Размер частиц и морфология магнитных наночастиц Fe_3O_4 и композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$. Измерение размера динамических светорассеяний (ДРС) демонстрирует распределение размеров наночастиц Fe_3O_4 и композитов ядро/оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ (а). Изображение наночастиц, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (б). Гистограммы распределения наночастиц по размерам, построенные путем измерения размеров частиц по СЭМ изображениям (в).

450 нм, что свидетельствует о том, что приложение внешнего магнитного поля индуцирует преимущественную спиновую поляризацию по отношению к направлению приложенного поля и проявляется как спин-зависимая хиральная магнитооптическая активность [7]. Спектры были разложены с использованием восьмизонного описания с гауссовскими распределениями (рис. 2б).

Доминирующие оптические переходы в магнетите можно разделить на три категории: (1) межвалентный перенос заряда (IVCT) за счет релаксации спинового меньшинства; (2) межподрешеточный перенос заряда (ISCT), обусловленный кислородом, через оптическую щель спинового большинства с участием $[\text{Fe}] (e_g)^\uparrow$, который гибридизуется с кислородом; (3) перенос заряда $p-d$ от лиганда к металлу через оптическую щель спинового меньшинства с участием поляризованного $O(2p)^\downarrow$. Основные переходы описаны в табл. 1. Обозначения ионов тетраэдрической и октаэдрической подрешеток заключены в круглые и квадратные скобки соответственно [8, 9].

Количественной мерой магнитооптических свойств является фактор асимметрии (g -фактор), определяемый по формуле (1).

$$g = \frac{\theta}{A \cdot 32980}, \quad (1)$$

Таблица 1. Результаты гауссовского анализа образцов наночастиц Fe_3O_4 . Основные оптические переходы для Fe_3O_4 в соответствии с [8, 9]

E , эВ	Переход	Тип
2.3	$[\text{Fe}^{3+}]e_g \rightarrow (\text{Fe}^{2+})e$	ISCT
2.5	$(\text{Fe}^{3+})t_2 \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]t_{2g}$	ISCT
	$O(2p) \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]t_{2g}$	LMCT
2.7, 3.3	$(\text{Fe}^{2+})t_{2g} \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]e$	ISCT
3.11	$[\text{Fe}^{2+}]t_{2g} \rightarrow (\text{Fe}^{2+})e$	IVCT
3.93	$[\text{Fe}^{2+}]t_{2g} \rightarrow (\text{Fe}^{2+})t_2$	IVCT
4.25	$O(2p) \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]t_{2g}$	LMCT

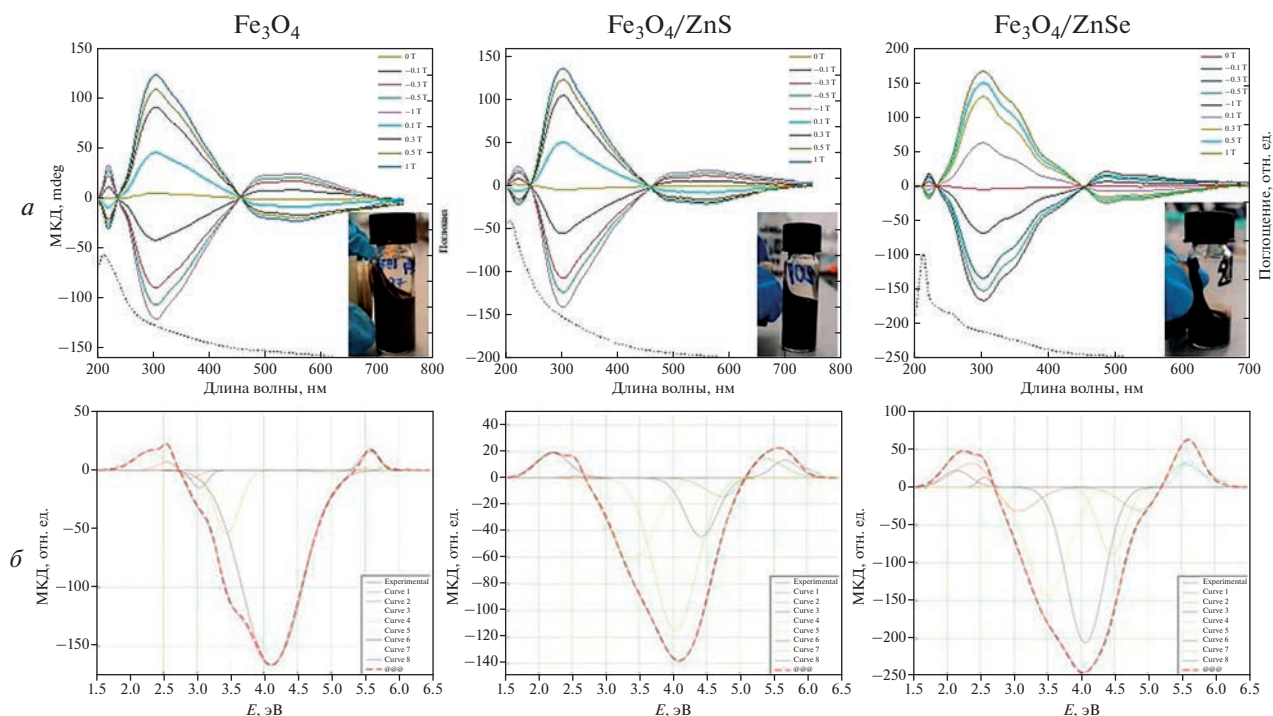


Рис. 2. Магнитооптические свойства наночастиц Fe_3O_4 и композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$. Спектр поглощения (пунктирная линия) и спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) наночастиц в магнитных полях (диапазон 0–1 Тл) (а). Вставка: фотография образцов под действием постоянного магнитного поля. Спектры МКД, аппроксимированные пиками Гаусса для образцов наночастиц Fe_3O_4 и композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ (б). Для получения численно описания спектров требовалось минимум восемь гауссовских компонент (8-полосное описание).

где θ — эллиптичность (мград), представляющая интенсивность сигнала МКД, а A — оптическая плотность. Зависимости g -фактора от величины и знака внешнего магнитного поля повторяют кривую намагничивания образцов [10]. Это означает,

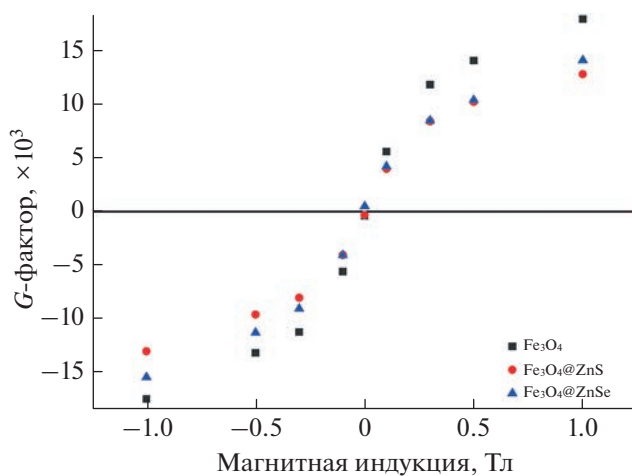


Рис. 3. Зависимость g -фактора от индукции внешнего магнитного поля для наночастиц Fe_3O_4 и композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ на длине волны 303 нм.

что интенсивность спектров МКД отражает данные о намагниченности образцов, что делает спектроскопию МКД эффективным методом сравнительной оценки магнитных свойств образцов. Зависимость g -фактора от индукции внешнего магнитного поля показана на рис. 3. Нанокompозиты обладают слабой остаточной намагниченностью по сравнению с ядрами оксида железа, что может быть вызвано анизотропией формы и поверхности кристаллической решетки. Уменьшение g -фактора композитов по сравнению с голыми ядрами может быть связано с изменением формы нанокompозитов и влиянием полупроводниковой оболочки.

Оптические свойства композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ были исследованы с помощью абсорбционной и эмиссионной спектроскопии (рис. 4). Возбуждение люминесценции проводилось на длине волны 300 нм в соответствии со спектрами возбуждения люминесценции (рис. 4а). После выращивания полупроводниковой оболочки наблюдается пик люминесценции на 400 нм с полупериодом 50 нм для обоих образцов. Спектр возбуждения ФЛ нанокompозитов подтверждает наличие экситонного пика на длине волны 360 нм. Это подтверждает существование эффекта размерного квантования в сферическом кван-

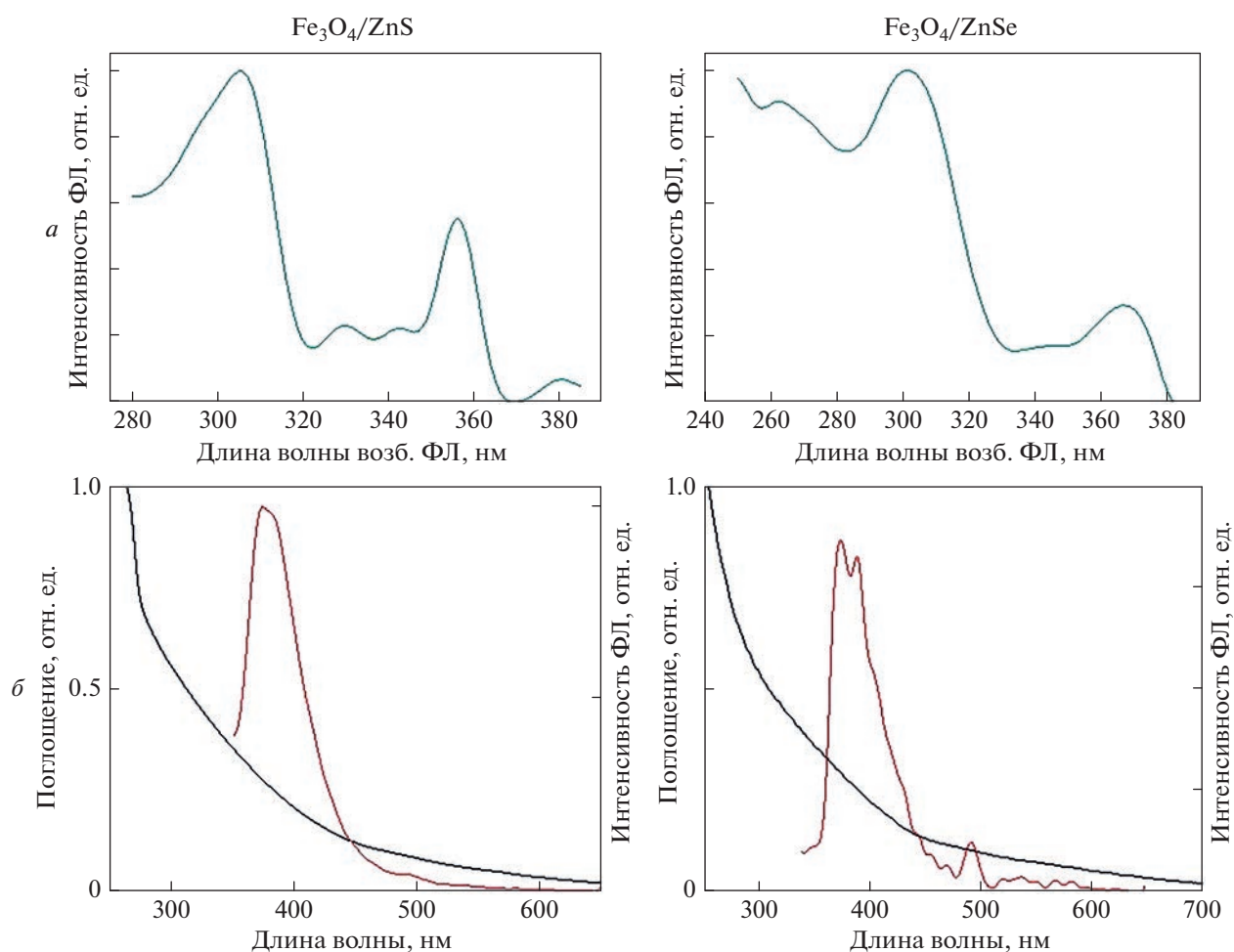


Рис. 4. Оптические свойства композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$: спектры возбуждения люминесценции (а), люминесценции и поглощения (б).

товоразмерном слое. Представленные данные в сочетании с информацией о размерах наночастиц свидетельствуют об успешном росте оболочек на магнитном ядре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы нанокompозиты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ на основе магнетита Fe_3O_4 со средним размером 10–12 нм, стабилизированные ОАм в неполярных органических растворителях. Полученные наночастицы ядро–оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ демонстрируют высокий магнитный отклик. Зеркальные профили спектров МКД при изменении направления поля свидетельствуют о спин-зависимой магнитооптической активности. Исследованы оптические свойства полупроводниковой оболочки ZnS и ZnSe на поверхности магнетита. Композиты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ обладают пиком люминесценции на 400 нм. Показано

влияние оболочки на свойства оксида железа. Зависимость g -фактора от величины магнитного поля демонстрирует незначительное ослабление намагниченности нанокompозитов по сравнению с чистыми ядрами.

Влияние различных факторов на синтез МНК и их применение *in vivo* или *in vitro* еще предстоит полностью изучить, поскольку применение МНК в биомедицине неизбежно и, как ожидается, в ближайшие годы будет расти из-за их мультимодальной функциональности, в областях, таких как нанодиагностика, системы визуализации и тераностики, магнитная гипертермия и магнитная сепарация, а также системы доставки лекарств в терапевтических целях.

Авторы выражают признательность Национальному исследовательскому университету ИТМО и Центру “Информационные оптические технологии” за оказанную помощь при проведении данного исследования, а также Научно-образовательному центру БФУ им. И. Канта “Умные

материалы и биомедицинские приложения” за публикацию статьи. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема государственного задания № 2019-1080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tufani A., Qureshi A., Niazi J.H.* // Mater. Sci. Engin. C. 2021. V. 118. Art. No. 111545.
2. *Dulińska-Litewka J., Łazarczyk A., Hałubiec P. et al.* // Materials. 2019. V. 12. No. 4. Art. No. 617.
3. *Xie W., Guo Z., Gao F. et al.* // Theranostics. 2018. V. 8. No. 12. P. 3284.
4. *Özgür M.E., Ulu A., Balcıoğlu S. et al.* // Toxics. 2018. V. 6. No. 4. Art. No. 62.
5. *Ding L., Zhou P., Zhan H. et al.* // Chemosphere. 2013. V. 92. No. 8. P. 892.
6. *Liu L., Jiang W., Yao L. et al.* // J. Nanosci. Nanotech. 2014. V. 14. No. 7. P. 5047.
7. *Maqbool Q., Jung A., Won S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. No. 45. P. 54301.
8. *Chen J., Hsu H.-S., Huang Y.-H., Huang D.J.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. No. 8. Art. No. 085141.
9. *Fontijn W.F.J., van der Zaag P.J., Devillers M.A.C. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. No. 9. Art. No. 5432.
10. *Gromova Y. A., Maslov V.G., Baranov M.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. No. 21. P. 11491.

Obtaining and research of the properties of magnetic-luminescent hybrid structures based on iron oxide (Fe_3O_4) with semiconductor shells

D. A. Kafeeva^{a,*}, D. A. Kurshanov^a, A. Y. Dubavik^a

^a*ITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia*

^{*}*e-mail: kafeeva@gmail.com*

The high-temperature organic synthesis of hydrophobic superparamagnetic nanocomposites of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ core-shell type is discussed. An analysis of the absorption, luminescence, magnetic circular dichroism (MCD) and morphology spectra of hydrophobic magnetoluminescent nanocomposites is presented. It is shown that nanocomposites have luminescent properties, and the growth of the shell on the Fe_3O_4 core retains the magnetic properties of the particles. An analysis of the MCD spectra shows that the magnetic field induces spin-dependent chiral magneto-optical activity. An estimate of the dependence of the g factor on the magnitude and sign of the external magnetic field demonstrates a change in the magnetization of the resulting nanocomposites relative to Fe_3O_4 .

УДК 535-94

СОЗДАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР С ГРАДИЕНТНЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МЕТОДОМ ДВУХФОТОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ЛИТОГРАФИИ

© 2023 г. М. Д. Апарин¹ *, Т. Г. Балуйян¹, М. И. Шарипова¹, М. А. Сиротин¹,
Е. В. Любин¹, И. В. Соболева¹, В. О. Бессонов¹, А. А. Федянин¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Физический факультет, Москва, Россия

*E-mail: aparin@nanolab.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Метод двухфотонной литографии использован для изготовления оптических микроструктур с градиентом показателя преломления. На примере параллелепипедов, при печати которых используются заданные линейное или гауссово пространственные распределения мощности лазерного излучения, показана принципиальная возможность локально изменять показатель преломления на величину до 0.03. Предложенный метод перспективен для создания микрооптических элементов.

DOI: 10.31857/S0367676523701405, EDN: VKYZQG

ВВЕДЕНИЕ

Градиентная оптика, или GRIN (gradient index) оптика — раздел оптики, изучающий особенности распространения света в оптически неоднородных средах, показатель преломления которых зависит от координат [1]. В градиентных материалах, в отличие от однородных, траектории световых лучей искривляются за счет переменного показателя преломления. Это позволяет использовать подобные материалы для создания оптических элементов с произвольной формой поверхности, что может применяться в системах волоконно-оптической связи и визуализации [2, 3] а также в оптических медицинских приборах [4]. Известен ряд способов получения материалов с градиентом показателя преломления: химическое осаждение из газовой фазы [5], ионный обмен [6], нейтронное облучение [7], термическое напыление [8], фотолитография [9, 10]. Несмотря на разнообразие этих методов, все они ограничены применимы для создания трехмерных объектов произвольной формы, особенно если необходимо получить структуру размерами в десятки микрон. Существуют методы трехмерной печати элементов градиентной оптики, однако в основном это макрообъекты с характерными размерами порядка сантиметров и разрешением в доли миллиметров [11].

Двухфотонная лазерная литография (ДЛЛ) — метод микролитографии, основанный на двухфотонном поглощении лазерного излучения в объеме фоторезиста с последующей полимеризацией и отверждением экспонированного объема вещества. Объем полимеризуемого фоторезиста в результате двухфотонного поглощения локализован в окрестности фокального пятна лазерного излучения. Перемещая фокальное пятно по заранее заданной траектории в объеме фоторезиста, можно получать трехмерные микроструктуры с разрешением до 100 нм [12, 13].

Плотность и оптические свойства структур, изготовленных методом ДЛЛ, зависят от параметров печати, например мощности используемого лазерного излучения [14]. Соответственно, изменяя мощность излучения непосредственно во время печати, можно менять и оптические свойства структур, задавая необходимый профиль градиента показателя преломления, причем для любой наперед заданной трехмерной формы. На данный момент продемонстрировано применение ДЛЛ для создания GRIN-элементов в пористом кремнии [15] и тонких пленках [16]. Такие объекты, однако, ограничены в применении, поскольку пористые структуры затруднительно использовать в сочетании с оптическими волноводами, а тонкие пленки ограничивают размеры и

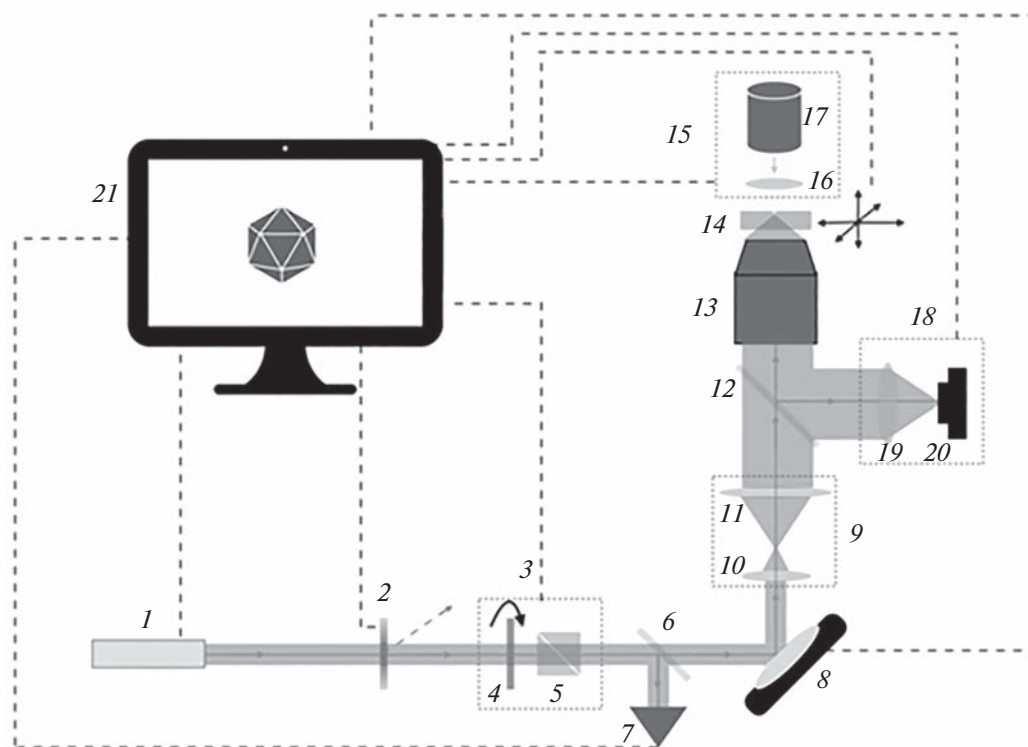


Рис. 1. Схема экспериментальной установки двухфотонной лазерной литографии: 1 – лазер; 2 – акустооптический модулятор; 3 – оптическая система контроля мощности; 4 – полуволновая фазовая пластина; 5 – призма Глана–Тейлора; 6 – светоделительная пластина; 7 – фотодиод; 8 – гальвозеркало; 9 – телескопическая система из линз 10 и 11; 12 – светоделительная пластина; 13 – объектив; 14 – фоторезист; 15 – система подсветки; 16 – собирающая линза; 17 – светодиод; 18 – система визуализации из собирающей линзы 19 и камеры 20; 21 – компьютер.

форму структур, фактически сводя трехмерную литографию к двумерной.

В данной работе методика ДЛЛ адаптирована для изготовления трехмерных микроразмерных структур с непрерывным градиентом показателя преломления, в том числе усовершенствован способ печати методом двухфотонной литографии для изготовления микроструктур с градиентным показателем преломления, изготовлены тестовые структуры с градиентным показателем преломления методом двухфотонной лазерной литографии, а также проведено картирование показателя преломления в изготовленных микроструктурах.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

На рис. 1 показана схема экспериментальной установки для изготовления микроструктур методом ДЛЛ. В качестве источника излучения использовался фемтосекундный лазер TOptica FemtoFiber с центральной длиной волны 780 нм и длительностью импульса 150 фс. Лазерное излучение при помощи системы зеркал направляется

на акустооптический модулятор. Далее излучение, которое отклоняется в направлении первого дифракционного максимума акустооптического модулятора, проходит через систему контроля мощности, состоящую из полуволновой пластины и призмы Глана, и подается на двухкоординатное подвижное гальваническое зеркало, которое позволяет перемещать фокальное пятно лазерного излучения в пределах фокальной плоскости объектива, который фокусирует излучение в объеме фоторезиста. Объектив установлен на пьезоэлектрический транслятор и может перемещаться в направлении, перпендикулярном фокальной плоскости.

Для печати градиентных микроструктур использовался фоторезист SZ2080 (IESL-Forth, Греция) [17]. Фоторезист наносился на стеклянную подложку, очищенную по следующей трехстадийной методике: первичной очистки поверхности за счет промывки ацетоном, изопропиловым спиртом и дистиллированной водой (1), химической очистки поверхности за счет выдержки подложек в “пиранье” (смесь перекиси водорода с концентрированной серной кислотой в объемном соотношении 2 : 3) в течение 30 мин (2), и выдерживания в кислородной плазме в течение

пяти минут (3). Жидкий фоторезист наносится на подложку, которая затем выдерживается в печи при температуре 100°C в течение 60 мин.

В экспериментальной установке опорная мощность лазерного излучения задается с помощью полуволновой пластинки. Для того чтобы создать градиент показателя преломления в печатаемой структуре, рабочая мощность относительно опорной изменяется непосредственно в процессе печати при помощи акустооптического модулятора, поскольку этот элемент позволяет обеспечивать необходимую скорость изменения мощности в процессе печати микроструктур. Управление мощностью осуществляется путем изменения управляющего напряжения на модуляторе. Зависимость пропускания модулятора от подаваемой мощности носит нелинейный характер. Для ее определения была измерена градуировочная кривая акустооптического модулятора. Для этого на модулятор подавалось напряжение в интервале от 0 до 10 В с шагом 0.1 В и измерялась мощность прошедшего излучения в первом дифракционном максимуме при помощи фотодиода. Измерения были проведены для выходного лазерного излучения с тремя различными мощностями: 80, 160 и 240 мВт (рис. 2). Затем проводилась нормировка всех кривых на максимальное значение проходящей мощности излучения. Таким образом, было показано, что градуировочная кривая акустооптического модулятора не зависит от мощности используемого лазерного излучения.

В качестве образца для печати был выбран прямоугольный параллелепипед с квадратным основанием размерами 25 мкм × 25 мкм и высотой 3 мкм. Печать осуществлялась на скоростях перемещения лазерного луча в диапазоне от 1000 до 3500 мкм/с с шагом в 1250 мкм/с, и рабочей мощностью в пределах от 1 до 5 мВт с шагом 1 мВт.

Напечатанные параллелепипеды имели два разных профиля распределения мощности печати вдоль одной из сторон квадратного основания: линейный и гауссов. Такие профили были выбраны в качестве модельных, поскольку они позволяют продемонстрировать эффективность метода печати и произвести сравнение друг с другом. Линейная зависимость интенсивности реализована таким образом, что минимальное значение интенсивности присваивается минимальному значению координаты для структуры, а максимальное значение интенсивности присваивается максимальному значению координаты. Функция Гаусса задается координатами пика, где значение интенсивности максимальное, и от положения пика выбирается ширина линии, так, чтобы на краях фигуры мощность излучения была мини-

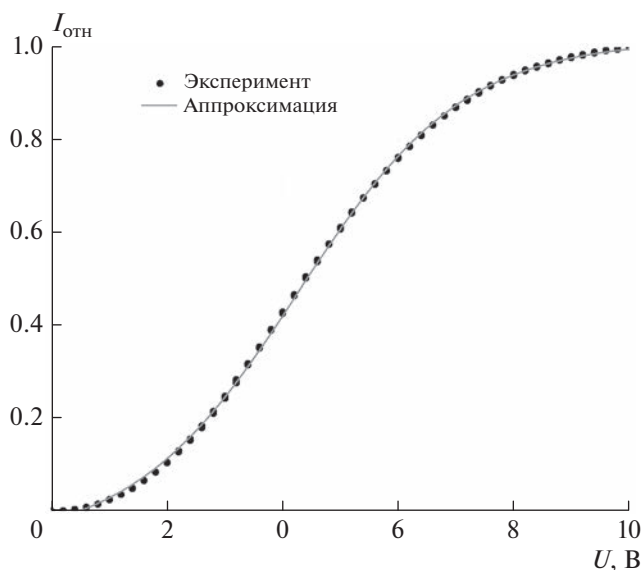


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности лазерного излучения ($I/I_{\text{макс}}$), прошедшего через АОМ, от прикладываемого на модулятор напряжения. График зависимости — аппроксимация функцией Больцмана.

мальной. Параметры линейной и гауссовых функций менялись для получения образцов с разным градиентом показателя преломления.

После печати методом ДЛЛ экспонированные образцы проявлялись в метилизобутилкетоне в течение двух часов, затем промывались дистиллированной водой и высушивались.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3а представлены микрофотографии изготовленных массивов структур, сделанные при помощи оптического микроскопа. Каждому образцу соответствуют уникальные параметры печати, такие как мощность и скорость лазерного луча, а также собственная функция изменения показателя преломления. Можно отметить, что часть массива выполнена при неоптимальных параметрах: структуры либо не сохранились, что соответствует недостаточной дозе поглощенного излучения (ниже порога полимеризации фоторезиста), либо плохой адгезии к подложке; либо структуры имеют характерные неоднородности, свойственные использованию слишком большой мощности лазерного излучения, что приводит к локальному нагреву и деградации полимера. На рис. 3б и 3в показаны массивы микроструктур с линейным и гауссовым градиентом показателя преломления, соответственно. Кружками отмечены структуры, выбранные для проведения последующих измерений.

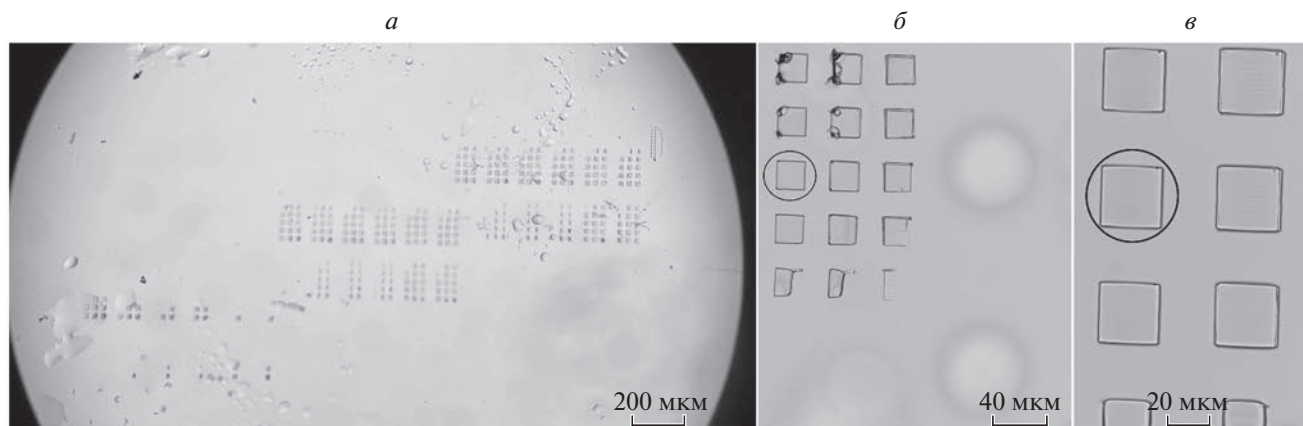


Рис. 3. Микрофотографии образцов, сделанные в оптический микроскоп. Общее расположение напечатанных структур на стеклянной подложке структур (а) с линейной зависимостью мощности лазерного излучения при печати (б) и с зависимостью, описываемой функцией Гаусса (в). Измерения ОКМ проводились для структур, выделенных окружностями.

Измерение пространственного распределения коэффициента преломления проводились методом оптической когерентной микроскопии (ОКМ) [18]. Данная методика позволяет получать трехмерные изображения полупрозрачных объектов с микронным разрешением за счет интерференции опорного, отраженного от подложки, и сигнального, отраженного от образца, лучей. ОКМ позволяет измерить распределение отражательной способности и временной задержки луча в образце, что дает информацию об изменении показателя преломления [19]. Метод ОКМ успешно применяется для изучения внутренней структуры устройств интегральной нанофотоники, изготовленных методом двухфотонной лазерной литографии [20, 21]. В процессе проведения ОКМ было выявлено, что высота изготовленных микроструктур неоднородна и меняется в том же направлении, что и заданный градиент оптического показателя преломления. Этот факт был подтвержден при помощи атомно-силовой микроскопии [22]. Также была определена величина перепада высоты структуры, равная 440 нм. Неоднородность высоты изготовленной структуры возникает вследствие того, что размеры полимеризованного объема фоторезиста зависят от мощности падающего излучения, и этот эффект учитывался при расчете показателя преломления.

Измерения градиентных структур с помощью метода ОКМ проводились в двух конфигурациях: в первой конфигурации сигнальный луч сначала проходил сквозь подложку после чего отражался обратно от верхней грани образца, а затем сквозь исследуемую микроструктуру, в то время как опорный луч проходил только сквозь подложку туда и обратно после отражения от верхней грани

подложки; во второй конфигурации сигнальный луч сразу отражался от структуры, в то время как опорный луч отражался от подложки. В обеих конфигурациях сравнивались пути, пройденные сигнальным и опорным лучами, как показано на рис. 4г темными (сигнальный луч) и светлыми (опорный луч) стрелками, соответственно. Поскольку коэффициент отражения на границе подложка–структура пренебрежимо мал, в обоих случаях наблюдалось отражение от границы структура–воздух (воздух–структура). В первой конфигурации сигнальный луч проходил через подложку и структуру и отражался от границы структура–воздух, таким образом неся информацию о показателе преломления пройденной структуры. Во второй конфигурации сигнальный луч проходил только через воздух и отражался сразу на границе воздух–структура, а потому не нес информацию о показателе преломления образца. Данный подход позволил измерить как оптический путь, проходимый сигнальным лучом внутри исследуемых микроструктур (рис. 4а), так и физический путь, то есть высоту объекта (рис. 4б). Отношение этих величин дает искомое распределение показателя преломления в изготовленных структурах, как показано на рис. 4в. Полученные зависимости качественно подтверждают, что метод ДЛЛ позволяет создавать трехмерные структуры с градиентом показателя преломления. Изменение показателя преломления внутри структуры составляет $\Delta n = 0.03$. При этом сама форма распределения показателя преломления отличается от заданной линейной или гауссовой функции. Данное расхождение можно устранить при проведении дополнительных калибровочных исследований. Абсолютное изменение показателя преломления оказалось меньше соот-

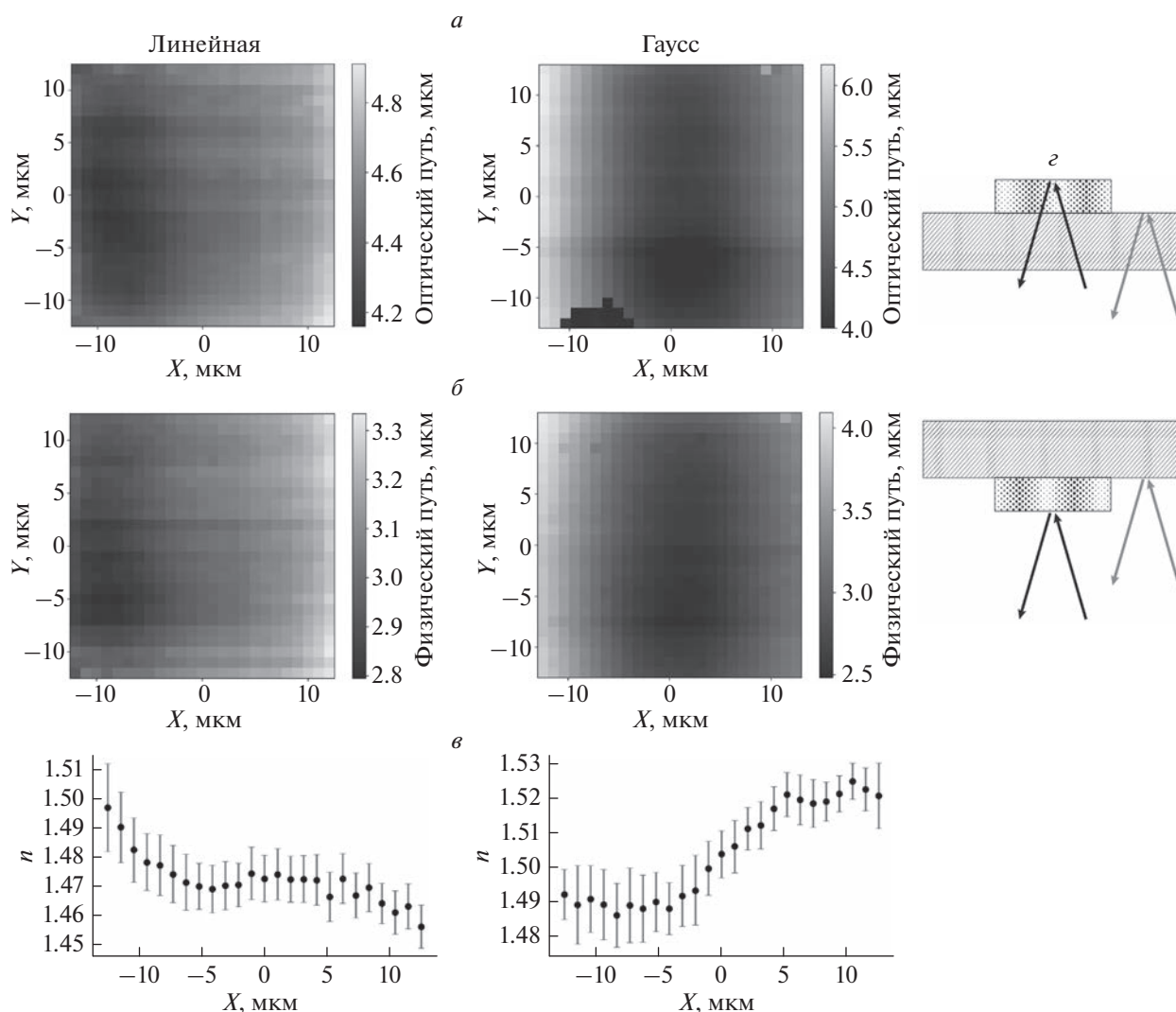


Рис. 4. Картирование микроструктур методом ОКМ: двумерные графики зависимостей оптического пути от координат в микроструктуре (а); графики зависимостей физического пути от координат в микроструктуре (б); зависимости усредненного по оси Y значения показателя преломления в микроструктуре (в); схемы для получения оптического и физического путей луча в образце с помощью ОКМ (г). Измерение оптического (сверху) и физического (снизу) пути прохождения сигнала (черные стрелки) луча в образце по сравнению с опорным лучом (серые стрелки).

ветствующих значений для градиентных структур, выполненных в пористом кремнии [15], однако в два раза больше величины, полученной в тонких пленках [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность создания оптических микроструктур с градиентным показателем преломления при помощи двухфотонной лазерной литографии. Методом оптической когерентной микроскопии определено, что показатель преломления в микроструктурах меняется в интервале $\Delta n = 0.03$. В дальнейшем планируется развить предложенный метод для создания трехмерных оптических элементов с градиентным показателем преломления.

Авторы благодарят И.М. Антропова за измерения высоты структуры методом атомно-силовой микроскопии.

Исследование выполнено в рамках Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина”. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2021-1353).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gomez-Reino C., Perez M., Bao C. Gradient-index optics: fundamentals and applications. Springer, 2002. 239 p.

2. Hwang Y., Phillips N., Dale E.O. et al. // Opt. Express. 2022. V. 30. No. 8. P. 12294.
3. Gomez-Reino C., Perez M.V., Bao C., Flores-Arias T.M. // Laser Photon. Rev. 2008. V. 2. No. 3. P. 203.
4. Kundal S., Bhatnagar A., Sharma R. Optical and wireless technologies, Springer, 2022. 443 p.
5. Pickering M.A., Taylor R.L., Moore D.T. // Appl. Opt. 1986. V. 25. No. 19. P. 3364.
6. Ohmi S., Sakai H., Asahara Y. et al. // Appl. Opt. 1988. V. 27. No. 3. P. 496.
7. Sinai P. // Appl. Opt. 1971. V. 10. No. 1. P. 99.
8. Liu J.H., Yang P.C., Chiu Y.H. // J. Polym. Sci. A. 2006. V. 44. No. 20. P. 5933.
9. Liu J.H., Chiu Y.H. // Opt. Lett. 2009. V. 34. No. 9. P. 1393.
10. Mingareev I., Kang M., Truman M. et al. // Opt. Laser Technol. 2020. V. 126. Art. No. 106058.
11. Dylla-Spears R., Yee T.D., Sasan K. et al. // Sci. Advances. 2020. V. 6. No. 47. Art. No. eabc7429.
12. Mao M., He J., Li X. et al. // Micromachines. 2017. V. 8. No. 4. P. 113.
13. Sharipova M.I., Baluyan T.G., Abrashitova K.A. et al. // Opt. Mater. Express. 2021. V. 11. No. 2. P. 371.
14. Zhou X., Hou Y., Lin J. // AIP Advances. 2005. V. 5. No. 3. Art. No. 030701.
15. Ocier R.C., Richards C.A., Bacon-Brown D.A. et al. // Light Sci. Appl. 2020. V. 9. Art. No. 196.
16. Žukauskas A., Matulaitienė I., Paipulas D. et al. // Laser Photon. Rev. 2015. V. 9. No. 6. P. 706.
17. Pertoldi L., Zega V., Comi C., Osellame R. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. No. 17. Art. No. 175102.
18. Drexler W., Fujimoto J.G. Optical coherence tomography. Technology and applications. Springer, 2008. 1327 p.
19. Sirotin M.A., Romodina M.N., Lyubin E.V. et al. // Biomed. Opt. Express. 2022. V. 13. No. 1. P. 14.
20. Safronov K.R., Gulkin D.N., Antropov I.M. et al. // ACS Nano. 2020. V. 14. No. 8. P. 10428.
21. Safronov K.R., Bessonov V.O., Akhremenkov D.V. et al. // Laser Photon. Rev. 2022. V. 16. No. 4. Art. No. 2100542.
22. Giessibl F.J. // Rev. Mod. Phys. 2003. V. 75. No. 3. P. 949.

Fabrication of GRIN microstructures by two-photon lithography

**M. D. Aparin^{a,*}, T. G. Baluyan^a, M. I. Sharipova^a, M. A. Sirotin^a, E. V. Lyubin^a,
I. V. Soboleva^a, V. O. Bessonov^a, A. A. Fedyanin^a**

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: aparin@nanolab.phys.msu.ru*

The method of two-photon lithography is used to fabricate GRIN microstructures. Test rectangular structures with sizes $25 \times 25 \times 3$ micrometers were used with varying laser intensity by linear or gaussian distribution in one dimension. The resulting refractive index has been tuned in the range of 0.03. The suggested method can be applied to produce arbitrarily shaped 3D GRIN micro-optical elements.

УДК 539.32:537.63:621.646.986

МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛАСТОМЕР НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2023 г. А. А. Амиров^{1, *}, А. С. Каминский², Е. А. Архипова^{3, 4}, Н. А. Черкасова⁵, А. О. Товпинец¹, В. Н. Лейцин¹, А. П. Пятаков², В. Е. Живулин⁵, В. В. Родионова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Физический факультет, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого”, Санкт-Петербург, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

⁵Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)”,
Челябинск, Россия

*E-mail: amiroff_a@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Получены магнитные эластомеры на основе полимера полидиметилсилоксана с наполнителем из микрочастиц гексаферрита бария с однородной и пористой микроструктурой. Исследованы микроструктура, магнитные и механические свойства полученных образцов. Используемый метод выщелачивания наполнителя позволяет получить магнитные эластомеры с пористостью около 58%. Показано, что пористая микроструктура приводит к значительному уменьшению модуля Юнга образцов с 0.63 МПа (однородный) до 27 кПа (пористый) и не вносит каких-либо значимых изменений в магнитные свойства образца.

DOI: 10.31857/S0367676523701417, EDN: VLEOUW

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, магнитоактивные эластомеры, как новый класс умных материалов, свойствами которых можно управлять под действием магнитного поля, исследуются достаточно активно, благодаря широкой перспективе их применения в биомедицине, сенсорике, электронике и т.д. [1–3].

Одним из наиболее распространенных полимерных основ для изготовления композитных эластомеров является полидиметилсилоксан (PDMS). Полидиметилсилоксан относится к группе полимерных кремнийорганических соединений, известных также как силиконы. Особенности структуры делают их полимерами с уникальными физическими (эластичность, термостойкость, диэлектрическая прочность) и химическими (инертность, гидрофобность) характеристиками. Кроме того, PDMS известен своими необычными реологическими (или текучими) свойствами, оптически прозрачен, нетоксичен,

что делает его привлекательным для биомедицинских приложений (скаффолды [4], импланты [5], линзы [6]). Функционализация эластомеров на основе PDMS путем изготовления композитов с использованием магнитных добавок позволит развить перспективное направление, известное как мягкие роботы, при котором создаются миниатюрные системы манипуляции объектами, управляемые дистанционно магнитным полем [7, 8].

Особое внимание в этой области получили эластомеры с пористой структурой [9–12], которая позволяет существенно изменять механические свойства материала: снижает его плотность, увеличивает диапазон возможных деформаций, а также делает материал более податливым для внешних воздействий. Пористые эластомеры на основе PDMS в комбинации с проводящими углеродными нанотрубками или графеном уже показали себя очень перспективными кандидатами на роль материалов растяжимой электроники следующего поколения [13], а пористые PDMS с

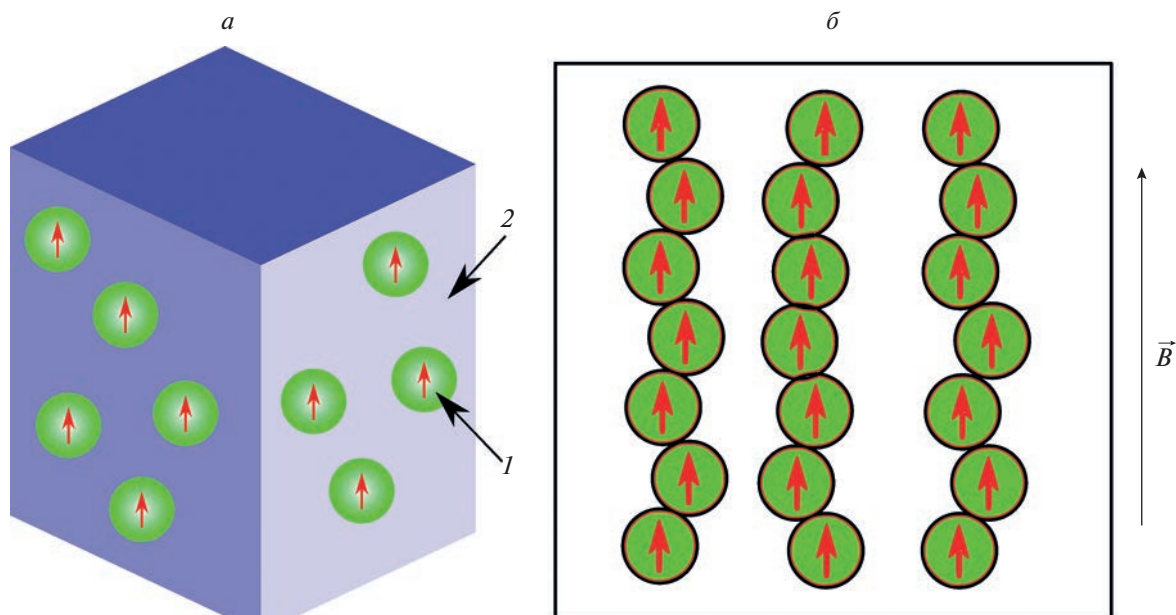


Рис. 1. Общая модель магнитного композитного эластомера: 1 — микрочастицы гексаферрита бария, 2 — матрица полидиметилсилоксана (а) и схема упорядочивания магнитных частиц в полимерной матрице (б).

многостенными углеродными трубками продемонстрировали способность к детектированию сверхмалых деформаций и давлений в большом рабочем диапазоне [14]. В работах по изучению магнитных эластомеров наиболее часто используются наполнители из микропорошков NdFeB , которые используют для изготовления постоянных магнитов. В то же время, магнитные оксиды на основе гексаферритов М-типа с общей формулой $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) являются одной из альтернатив NdFeB , которые наряду с высокой намагниченностью насыщения и коэрцитивной силой, более экономичны, химически стабильны, устойчивы к коррозии и имеют меньшую плотность [15, 16]. Целью данной работы является получение и исследование магнитных эластомеров на основе PDMS и гексаферрита бария с различной микроструктурой (однородные, пористые), сравнение их магнитных и механических свойств для изучения возможности дальнейшего использования данного материала в качестве исполнительного элемента магнитоуправляемого клапана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы магнитных эластомеров BaFO/PDMS представляли собой композит, состоящий из микрочастиц бариевого гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaFO), распределенных в полимерной матрице полидиметилсилоксана PDMS (рис. 1а). При этом магнитные частицы упорядочены в магнит-

ном поле в одном из выбранных направлений (рис. 1б).

В ходе данной работы было получено и исследовано два типа образцов. Первый тип представлял собой однородные образцы композита BaFO/PDMS и чистого PDMS. Второй тип образцов по составу аналогичен первому, но имеет пористую структуру.

Композитные образцы эластомеров были получены отверждением по реакции поликонденсации силиконового двухкомпонентного компаунда ПК-68 (Rexant) с добавками магнитных микрочастиц. Полимеризация линейных полимеров PDMS в сшитый эластомер происходила посредством реакции сшивания, при которой катализатор на основе платины катализирует присоединение связи Si-H к винильным группам, образуя связи $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$. Для этой цели предварительно готовилась смесь из низкомолекулярного диметилосана (основа) и катализатора в нужной пропорции (100 частей основы к 5 частям катализатора). Затем 2 г полученной смеси наливало в чашку Петри, куда добавлялись предварительно подготовленные магнитные микрочастицы гексаферрита бария. Концентрация микрочастиц BaFO составила 16% массовой доли к общей массе композита. Порошок магнито жестких микрочастиц BaFO был получен методом механического помола коммерческого магнита гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в шаровой мельнице в течение 30 мин, с последующей сушкой и просеиванием в сите с размером сетки 40 мкм. Финальная смесь, состоящая из двухкомпонентного компаунда с

добавками из магнитных частиц, сушилась при температуре 24°C в течение 24 ч до полного отвержения. Магнитное поле 0.1 Тл прикладывалось перпендикулярно плоскости чашки Петри в течение всего этапа отвержения образцов эластомеров.

Аналогичные образцы эластомеров с пористой структурой были изготовлены методом выщелачивания наполнителей [17, 18]. Идея метода основана на использовании наполнителя, который растворим в среде инертной к полимерной матрице. Пористость образца и размер пор в данном методе определяются размерами и концентрацией наполнителей. В качестве вымываемого наполнителя были использованы гранулы пищевого сахара с размерами в диапазоне 0.5–0.8 мм. Для получения пористых образцов была применена процедура, аналогичная процедуре получения гладких образцов, но с добавлением гранул сахара в массовом соотношении 1 : 1 к полимеру PDMS. После окончательного отвержения наполнитель вымывался путем вымачивания образцов в 100 мл дистиллированной воды в УЗ ванне в течение времени не менее 60 мин с промежуточным выдвливанием воды из образца до полного растворения и вымывания гранул сахара. После всей процедуры образцы сушились в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 24 ч. Таким образом, было получено 4 образца эластомеров: чистый PDMS, композит BaFO/PDMS, пористый PDMS, пористый композит BaFO/PDMS. Микроструктура образцов, геометрия и размеры пор были изучены с помощью установки рентгеновского контроля с функцией компьютерной томографии YXLON (Cheetah, Germany) с пространственным разрешением не хуже 1 мкм.

Магнитные свойства исследовались с помощью вибрационного магнитометра Lakeshore 7400. Температурная устойчивость образцов была оценена термогравиметрическим методом с использованием термовесов NETZSCH TG 209 F3 Tarsus. Модуль Юнга образцов был определен через измерения относительного удлинения при приложении статического механического растяжения. Определение модуля Юнга проводилось по удлинению образца в форме прямоугольной пластины, вследствие подвешивания к нему грузов различной массы. Образец подвешивался в вертикальном положении к лапе штатива посредством зажима. Между образцом и зажимом помещалась пластинка из пластика для обеспечения более равномерного распределения напряжения, вызванного зажимом. Аналогичным образом к нижнему концу полоски образца прикреплялись грузы с различной номинальной массой. Поскольку в местах креплений образцов имеют место неоднородные деформации, то проводились измерения растяжения не всей полоски, а в той ее части, которая находится на некотором удалении

от зажимов. Таким образом, определяемая в ходе эксперимента однородная деформация не могла зависеть от неоднородных деформаций в месте крепления образца.

Модуль Юнга при этом определялся формулой:

$$E = \frac{F/S}{x/l}, \quad (1)$$

где F — модуль силы, с которой растягивается образец, S — площадь поверхности, по которой распространено действие силы F , x — модуль изменения длины образца вследствие деформации, l — длина недеформированного образца. Коэффициент пропорциональности между напряжениями в измеряемой части полоски образца, вызванными приложенными силами, и относительными удлинениями этой части полоски (модуль Юнга) определялся с помощью метода наименьших квадратов.

Пористость образцов была определена из разностей масс пористого образца в сухом и смоченном состоянии с помощью формулы:

$$n = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_{dr}}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

где

$$\rho_v = \frac{m_{dr}}{V_{dr}}, \quad (3)$$

$$\rho_{dr} = \frac{m_{dr}}{V}, \quad (4)$$

$$V = \frac{m_{dr} - m_{wet}}{\rho_{H_2O}}, \quad (5)$$

$$V_{dr} = \pi r^2 h, \quad (6)$$

где m_{dr} — масса сухого образца, m_{wet} — масса смоченного водой образца, ρ_{H_2O} — плотность воды, r — радиус образца, h — высота образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены фотографии 3D снимков рентгеновской компьютерной томографии образцов однородного и пористого BaFO/PDMS. Несмотря на одинаковые массы исходных компонент и финальных образцов их толщины значительно отличаются вследствие пористой структуры одного из композитных образцов. Диаметр пор определяется размерами кристаллитов (в т.ч. их агломераций) вымываемого наполнителя в полимерной матрице PDMS. На микротомографических снимках однородного и пористого образцов (рис. 2а и 2б) отчетливо видно упорядочение магнитных частиц (светлый фон) в матрице PDMS которое сохраняется после полимеризации PDMS и снятия приложенного магнитного

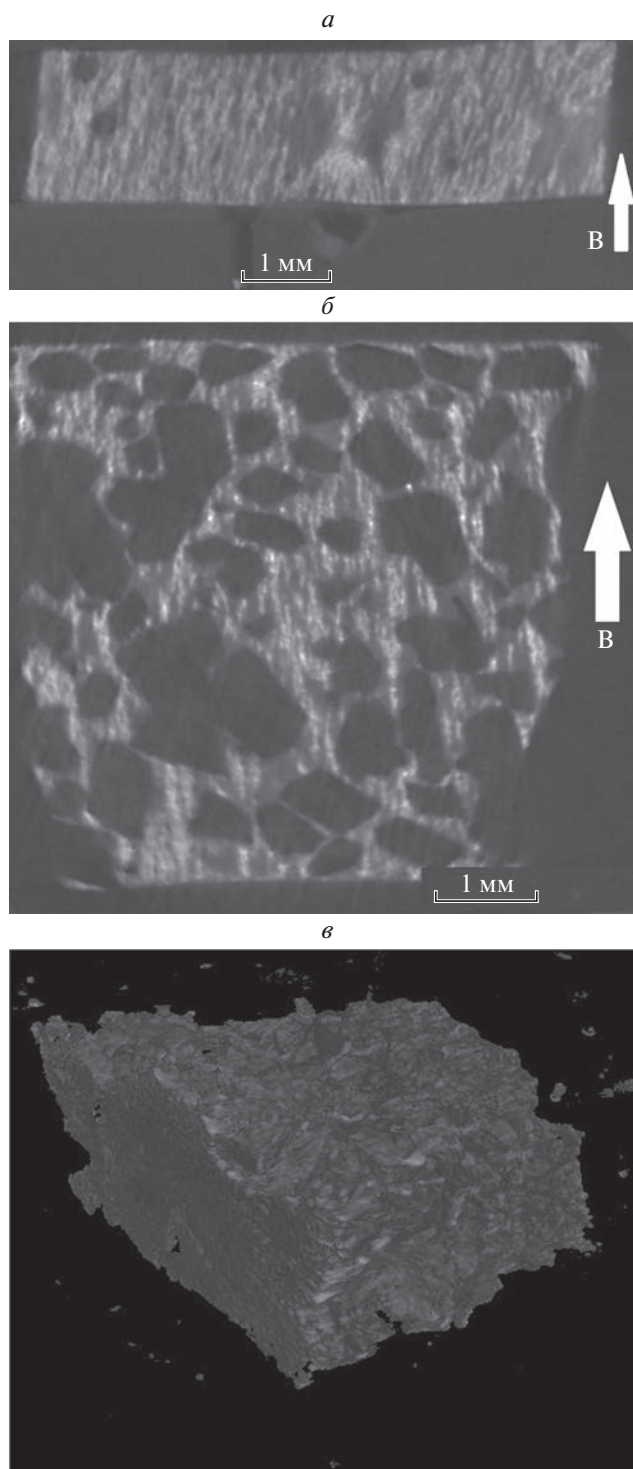


Рис. 2. Микрофотографии срезов 3D снимков рентгеновской компьютерной томографии образцов однородного (а) и пористого (б) BaFO/PDMS. Микрофотографический снимок пористого BaFO/PDMS образца (в).

поля. Результаты измерения модуля Юнга и пористости образцов представлены в табл. 1. Величина модуля Юнга у однородных образцов на по-

рядок больше, чем у пористых (0.24–0.63 МПа для гладких образцов, против 24–27 кПа – для пористых).

Для образцов, содержащих магнитные частицы, были получены зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля (петли гистерезиса) (рис. 3а), для сравнения были проведены аналогичные измерения для порошка самих частиц в отсутствие полимерной матрицы (рис. 3б). Как видно из графиков, наличие пористой структуры у полимера не влияет на магнитные свойства образцов, однако магнитные свойства композита отличаются от магнитных свойств самих частиц. Сравнение остаточной намагниченности образцов с остаточной намагниченностью порошка (у образцов $M_R = 0.71M_S$, когда у порошка частиц $M_R = 0.44M_S$) позволяет сделать вывод: в результате отверждения во внешнем магнитном поле у образцов появилось направление легкого намагничивания (магнитная анизотропия). Кроме того, у композитов и порошка из частиц одинаковая коэрцитивная сила $H_C = 1460$ Э; у композитов $M_S \approx 8.0$ эрг/(Гс · г), у самих частиц $M_S = 80$ эрг/(Гс · г).

Исследования, проведенные с помощью термобаланистических измерений, показали, что полученные композиты на основе PDMS, разрушаются при температурах около 740 К.

Сравнительные наблюдения, сделанные в процессе настоящей работы, показали, что в одном и том же магнитном поле пористые образцы изгибаются значительно сильнее, чем гладкие. Таким образом, управление посредством магнитного поля легче проводить на пористых образцах магнитных эластомеров. Пористая структура в композите делает его легче, податливее и эластичнее, из-за чего именно пористые образцы представляются более предпочтительными для применения в устройствах управления магнитным полем. Нами был сконструирован прототип, демонстрирующий принципиальную схему работы магнитоуправляемого клапана на основе PDMS с микрочастицами гексаферрита бария (рис. 4). Прототип представляет собой пластиковое основание, в котором проделано отверстие для помещения в него композитного пористого материала. Одна сторона композита соединена с краем отверстия основания, а другие стороны композита не соединены с основанием, но соприкасаются с ним (рис. 4а). При воздействии на прототип неоднородного магнитного поля материал композита изгибается, соприкасаясь с основанием только закрепленной стороной, и открывая клапан (рис. 4б), после отключения магнитного воздействия эластомер за счет своей упругости возвращается в исходное положение, закрывая клапан.

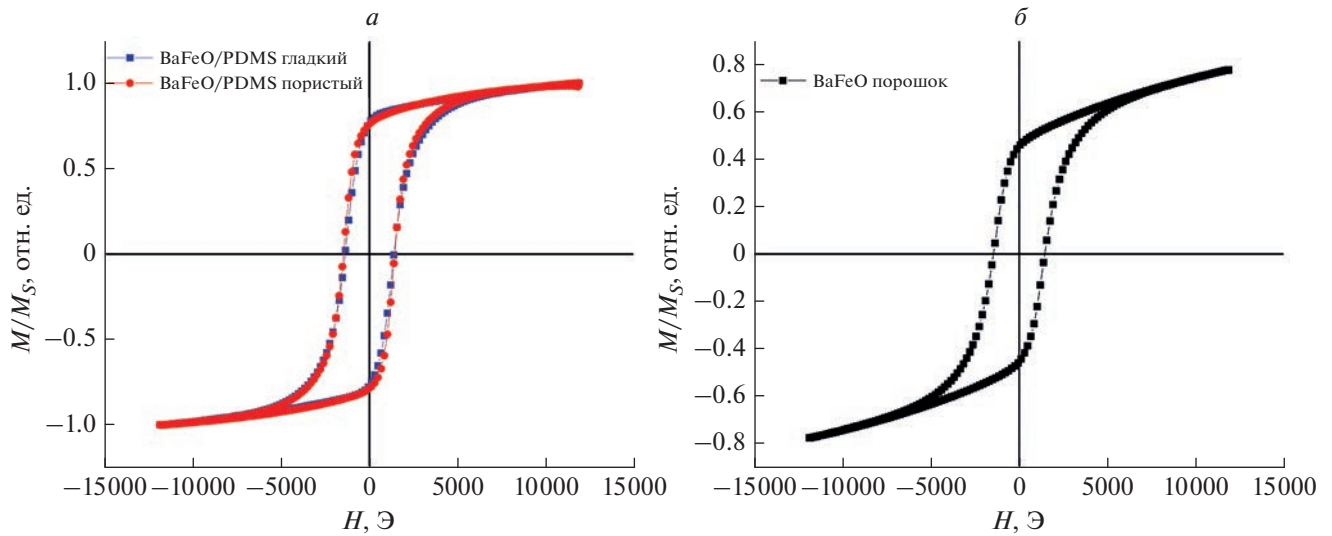


Рис. 3. Нормированные зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля (петли гистерезиса): синие квадраты — однородный композит BaFO/PDMS, красные круги — пористый композит BaFO/PDMS, $M_S \approx 8.0$ эрг/(Гс · г), $M_R = 0.71M_S$, $H_C = 1460$ Э (а) и для порошка гексаферрита бария без полимерной матрицы $M_S = 80$ эрг/(Гс · г), $M_R = 0.44M_S$, $H_C = 1460$ Э (б).



Рис. 4. Прототип, демонстрирующий принципиальную работу магнитоуправляемого клапана: 1 — пластиковое основание клапана, 2 — пористый BaFO/PDMS, 3 — закрепленный к основанию конец пористого BaFO/PDMS в закрытом состоянии (а) и в открытом состоянии при воздействии на клапан неоднородного магнитного поля, направление которого обозначено стрелкой (б).

Таблица 1. Пористость и модуль Юнга образцов PDMS и его композитов BaFO/PDMS

	Чистый PDMS	Композит BaFO/PDMS	Пористый PDMS	Пористый композит BaFO/PDMS
Модуль Юнга, МПа	0.24 ± 0.03	0.63 ± 0.10	0.024 ± 0.007	0.027 ± 0.005
Пористость, %	0	0	54	58

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования магнитных и механических свойств однородного и пористого магнитного эластомера с матрицей из PDMS и наполнителем из микрочастиц гексаферрита бария показали, что пористый образец за счет большей эластичности и податливости более пригоден для реализации концепции мягкого магнитоуправляемого клапана без ухудшения его магнитных свойств по сравнению с образцом однородной микроструктуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-30032; получение композитов, магнитные свойства, механические свойства). А.П. Пятаков выражает благодарность за поддержку фонду развития теоретической физики и математики “БАЗИС”. Авторы благодарят Омелянчика А.С. за участие в обсуждении результатов и ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eduok U., Faye O., Szpunar J.* // *Progr. Org. Coat.* 2017. V. 111. P. 124.
2. *Kolesnikova V.G., Makarova L.A., Omelyanchik A.S. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V. 558. Art. No. 169506.
3. *Степанов Г.В., Крамаренко Е.Ю., Перов Н.С. и др.* // *Вест. Перм. нац. иссл. политех. ун-та. Механика.* 2013. № 4. С. 106.
4. *Li J., Liu X., Crook J.M. et al.* // *Colloids Surf. B.* 2017. V. 159. P. 386.
5. *Dunn K.W., Hall P.N., Khoo C.T.K.* // *Br. J. Plast. Surg.* 1992. V. 45. No. 4. P. 315.
6. *Chen J.S., Liu T.Y., Tsou H.M. et al.* // *J. Polymer Res.* 2017. V. 24. No. 5. P. 1.
7. *Kim Y., Parada G.A., Liu S., Zhao X.* // *Sci. Robot.* 2019. V. 4. No. 33. Art. No. eaax7329.
8. *Xu T., Zhang J., Salehizadeh M. et al.* // *Sci. Robot.* 2019. V. 4. No. 29. Art. No. eaav4494.
9. *Zhao X., Li L., Li B. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. No. 43. P. 18281.
10. *Choi S.J., Kwon T.H., Im H. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. V. 3. No. 12. P. 4552.
11. *Li J., Liu X., Crook J.M. et al.* // *Colloids Surf. B.* 2017. V. 159. P. 386.
12. *Cha K.J., Kim D.S.* // *Biomed. Microdevices.* 2011. V. 13. No. 5. P. 877.
13. *Duan S., Yang K., Wang Z. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. No. 3. P. 2187.
14. *Iglio R., Mariani S., Robbiano V. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. No. 16. P. 13877.
15. *Pullar R.C.* // *Progr. Mater. Sci.* 2012. V. 57. No. 7. P. 1191.
16. *Vinnik D.A., Zhrebtsov D.A., Mashkovtseva L.S. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. No. 11. P. 5834.
17. *Ribeiro C., Costa C.M., Correia D.M. et al.* // *Nature Protocols.* 2018. V. 13. No. 4. P. 681.
18. *González-Rivera J., Iglio R., Barillaro G. et al.* // *Polymers.* 2018. V. 10. No. 6. P. 616.

Magnetic-controlled composite elastomer based on polydimethylsiloxane with a porous structure

A. A. Amirov^{a,*}, A. S. Kaminsky^b, E. A. Arkhipova^{c, d}, N. A. Cherkasova^e, A. O. Tovpinets^a, V. N. Leucine^a, A. P. Pyatakov^b, V. E. Zhivulin^e, V. V. Rodionova^a

^aBaltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia

^bLomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia

^cPeter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia

^dIoffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia

^eSouth Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: amiroff_a@mail.ru

Magnetic elastomers based on polydimethylsiloxane polymer with a filler of barium hexaferrite microparticles with a homogeneous and porous microstructure have been obtained. The microstructure, magnetic and mechanical properties of the obtained samples were studied. The filler leaching method used in the work makes it possible to obtain magnetic elastomers with a porosity of about 58%. It is shown that the porous microstructure leads to a significant decrease in the Young's modulus of the samples from 0.63 MPa (homogeneous) to 27 kPa (porous) and doesn't produce any significant changes in the magnetic properties of the sample.

УДК 544.723

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Fe_3O_4 , МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ИЗ ВОДЫ

© 2023 г. К. Э. Магомедов^{1, 2, *}, А. С. Омелянчик¹, С. А. Воронцов²,
Э. Чижмар³, В. В. Родионова¹, Е. В. Левада¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Дагестанский государственный университет”, Махачкала, Россия

³Университет имени П.Я. Шафарика, Институт физики, Кошице, Словакия

*E-mail: m_kurban@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Обнаружено, что поверхностно-модифицированные магнитные наночастицы оксида железа со средним размером около 10 нм обладают высокой адсорбционной емкостью для сорбции загрязнителей из сточных вод. Значительным преимуществом использования магнитных материалов является возможность извлекать сорбент с помощью внешнего магнитного поля, что делает процесс очистки более эффективным. Показано, что анионное вещество додецилсульфат натрия увеличивает электростатическое притяжение к катионному соединению метилевого синего, а также препятствует агрегации наночастиц, увеличивая активную поверхность. Сорбционная емкость магнитных наночастиц после поверхностной функционализации увеличилась в 250 раз по сравнению с немодифицированными наночастицами оксида железа. Определены механизм и кинетические параметры процесса сорбции, а также оптимальные условия для увеличения эффективности процесса сорбции.

DOI: 10.31857/S0367676523701429, EDN: VLIVDS

ВВЕДЕНИЕ

Красители являются одними из наиболее легко наблюдаемых загрязнителей окружающей среды. Эти соединения используются в больших количествах во многих отраслях промышленности, включая текстильную, кожевенную, бумажную, полиграфическую, пластиковую, фармацевтическую, пищевую и т.д. [1–3]. Сброс сточных вод, содержащих красители, в естественные ручьи и реки создает серьезную проблему загрязнения, поскольку красители придают токсичность водным обитателям и наносят ущерб окружающей среде [4, 5]. Кроме того, сброс красителей в водотоки угрожает водоснабжению и качеству воды из-за их медленного разложения, токсичности, накопления и увеличения по всей пищевой цепи.

Из-за низкой биоразлагаемости красителей обычный процесс биологической очистки не очень эффективен при очистке сточных вод, содержащих красители. Широкий спектр физических и химических процессов, таких как флокуляция, электрофлотация, осаждение, электроки-

нетическая коагуляция, ионный обмен, мембранная фильтрация, окисление, облучение и озонирование, широко исследовался для удаления красителей из водных организмов [6, 7]. Однако эти процессы являются дорогостоящими и не могут быть эффективно использованы для очистки широкого круга сточных вод, содержащих красители. Двумя наиболее доступными технологиями удаления красителей являются окисление и адсорбция. Методы окисления, возможно, являются лучшими технологиями для полного удаления органического углерода, но они эффективны только для сточных вод с очень низким содержанием органических соединений [8, 9].

Было обнаружено, что адсорбция превосходит другие методы удаления красителей, запахов, масел и органических загрязнителей из производственных или сточных вод с точки зрения начальной стоимости, простоты конструкции и простоты эксплуатации [10].

Активированный уголь (гранулированный или порошкообразный) является наиболее широко

используемым адсорбентом для удаления красителей в сточных водах из-за его большой площади поверхности, микропористой структуры, высокой адсорбционной способности и т.д., но его применение ограничено высокой стоимостью [11]. В последнее время исследуются многочисленные подходы к разработке более дешевых и эффективных адсорбентов. Некоторые из известных сорбентов включают глинистые материалы, цеолиты, кремнистые материалы, сельскохозяйственные отходы, промышленные отходы и биосорбенты, такие как хитозан и торф [12].

В последнее время магнитная сепарация применяется во многих областях для удаления, выделения и/или концентрирования желаемых компонентов из раствора пробы. Наноразмерные частицы магнитного оксида железа широко изучались в качестве нового адсорбента с большой площадью поверхности и малым сопротивлением диффузии для разделения и удаления химических частиц, таких как металлы [13–16], красители [17–20], нефтяные загрязнения [21] и газы [22].

В настоящее время многие методы, такие как соосаждение, микроэмульсия, термическое разложение и гидротермальный синтез, применялись и рассматривались для производства магнитных наночастиц (МНЧ) γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [23–25]. Среди этих методов соосаждение является простым и удобным методом синтеза оксидов железа из водных растворов солей $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в присутствии основания с высоким выходом и относительно узким распределением по размерам [26–28]. МНЧ, которые имеют большое отношение площади поверхности к объему, имеют тенденцию к агрегации, чтобы уменьшить их поверхностную энергию. Модификация поверхности МНЧ является решением для предотвращения этого явления [29–32]. Как правило, модификация поверхности может быть достигнута путем физической и/или химической адсорбции нужных молекул (пропиленгликоль [33], глицин [34], лимонная кислота [35, 36], цетримониум бромид [37] и другие) для покрытия поверхности, в зависимости от конкретных применений.

Цель настоящей работы – синтез магнитных наночастиц оксида железа для удаления метиленового синего как катионного красителя из водных растворов адсорбционным методом после модификации поверхности синтезированных МНЧ додецилсульфатом натрия (ДДСNa), а также детальное изучение кинетики сорбции и определение оптимальных параметров для увеличения эффективности этого процесса

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование

Все используемые реактивы были квалификации ХЧ или выше (Нева-реактив, Вектон). Для синтеза МНЧ оксидов железа были использованы хлорид железа(III) 6-водный $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Веконт, Россия), хлорид железа(II) 4-водный $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (РусХим, Россия) и гидроксид натрия NaOH (Sigma-Aldrich, Германия).

Все спектрофотометрические измерения красителя проводили при его λ_{max} (664 нм) на спектрофотометре Specord 210 Plus UV-Vis (AnalytikJena, Германия). Магнитную сепарацию осуществляли с помощью постоянного магнита с максимальной напряженностью магнитного поля на поверхности 1.4 Тл ($10 \times 5 \times 4$ см). Для перемешивания растворов красителей применяли перемешивающее устройство LS 220 (LOIP, Россия). Кислотность среды измеряли при помощи pH метра pH-150МИ (Измерительная техника, Россия).

Синтез наночастиц

Для синтеза МНЧ к 200 мл дистиллированной воды предварительно разогретой до 80°C добавляли 20 мл раствора солей железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , взятых в мольном соотношении катионов $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ и концентрацией 5 моль/л. После чего, при интенсивном перемешивании добавляли также предварительно разогретый водный раствор NaOH (20 моль/л) до достижения щелочного уровня pH 11. После 2 ч интенсивного перемешивания при 80°C , раствор охлаждали до комнатной температуры и черный осадок отделяли с помощью постоянного магнита. Осадок промывали несколько раз с помощью воды и этилового спирта с отделением осадка с помощью магнита, затем полученные частицы высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C .

Структурные и магнитные свойства наночастиц

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили с использованием порошкового дифрактометра AXRD Benchtop (Proto Mfg., США) с монокроматическим излучением $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda = 1.540562$ Å. Микрофотографии были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения (JEOL 2100F, Япония). Магнитные свойства были измерены с помощью СКВИД-магнитометра (MPMS3, Quantum Design, США).

Изучение сорбции

К 10 мг МНЧ добавляли 10 мл ПАВ с концентрацией 100 мг/л. Перемешивали и ставили на ультразвуковую ванну на 5 мин. Затем к полученной смеси вносили 5 мл красителя — метиленового синего МС с концентрацией 100 мг/л. Доводили нужный рН при помощи соляной кислоты и гидроксида натрия. Затем доводили объем до 50 мл и снова измеряли кислотность среды. Эти растворы ставили на перемешивающее устройство и оставляли на 1 ч. После магнитной сепарации снимали оптические плотности (при длине волны 664 нм) полученных растворов и находили концентрацию МС по калибровочному графику. Статическую емкость сорбента (СЕС) находили по формуле:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 — исходная концентрация красителя, C_p — равновесная концентрация красителя, V — объем колбы, m — масса сорбента.

Влияние концентрации МНЧ на степень извлечения

Влияние массы навески изучали аналогичным способом что и при изучении рН, но уже используя оптимальные значения кислотности рН 3–4. Масса навесок варьировалась от 10 до 100 мг. Степень извлечения рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_p} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Время сорбции

Для изучения времени сорбции в колбу объемом 100 мл вносили по 80 мг МНЧ, 20 мл ПАВ (100 мг/л) и 10 мл МС с исходной концентрацией 100 мг/л и доводили объем до метки. Полученный раствор переносили в емкость большего объема и устанавливали на перемешивающее устройство. Оптическую плотность растворов измеряли через 5, 10, 20, 40 и 60 мин отбирая по 3.5 мл пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация наночастиц

Рентгенограмма полученных МНЧ представлена на рис. 1а. Полученная рентгенограмма характеризуется сильным уширением рефлексов, что характерно для наночастиц. Значение размера области когерентного рассеяния рентгеновского излучения (средний размер кристаллитов) было рассчитано по формуле Шеррера для хао-

тично расположенных высокодисперсных сферических кристаллитов [38]:

$$d_{PCA} = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

где β — полная ширина на половине максимума.

Усредненное значение для рефлексов (220), (400), (511) и (440) составило $d_{PCA} = 7 \pm 1$ нм. Экспериментальная рентгенограмма была уточнена подгонкой к теоретическому профилю с помощью программного обеспечения Maud. Индексы Миллера (h , k , l) рефлексов, соответствующих фазе кубической шпинели указаны на рис. 1а. Параметр решетки кубической структуры был рассчитан по уравнению:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (4)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние плоскости с индексами Миллера h , k и l .

Рассчитанное значение $a \approx 0.834 \pm 0.001$ нм, скорее соответствует маггемиту $a(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0.8346$ нм, чем магнетиту $a(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0.8396$ нм [39]. Электронная дифракционная картина (рис. 1б) подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа и имеет характерный для наноматериалов точечно-кольцевой вид, с положением колец, соответствующих шпинельной кристаллической фазе.

Изображение наночастиц, полученное с помощью ПЭМ, представлено на рис. 1в. Частицы характеризуются значительным разбросом по формам, но достаточно узким распределением по размерам (рис. 1г). Согласно подгонке логнормальной функцией [38] результатов подсчета 245 частиц, измеренных с помощью программного обеспечения JEOL Simple Wiewer по ПЭМ изображениям, полученных на различных участках образца, средний диаметр частиц составляет $d_{ПЭМ} = 9.6 \pm 1.6$ нм. Отметим, что данный размер несколько выше, чем средний размер кристаллитов, полученный из результатов рентгеноструктурного анализа, что объясняется наличием структурно-неупорядоченной оболочки наночастиц [39, 40].

На рис. 2а показаны температурные зависимости намагниченности M – T МНЧ, полученные в поле напряженностью 2.5 мТл при нагревании для образца, предварительно охлажденного в нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитном поле той же величины, что и измерительное поле (FC). Поведение кривых M – T аналогично поведению систем МНЧ оксидов железа в этом размерном диапазоне [27, 28, 41]. Кривая, ZFC достигает максимума в температурах около $T_{max} \approx 300$ К, а кривая FC монотонно убывает с ростом температуры. Температура блокировки $T_B \approx 106 \pm 8$ К, определяемая, как температура, при которой по-

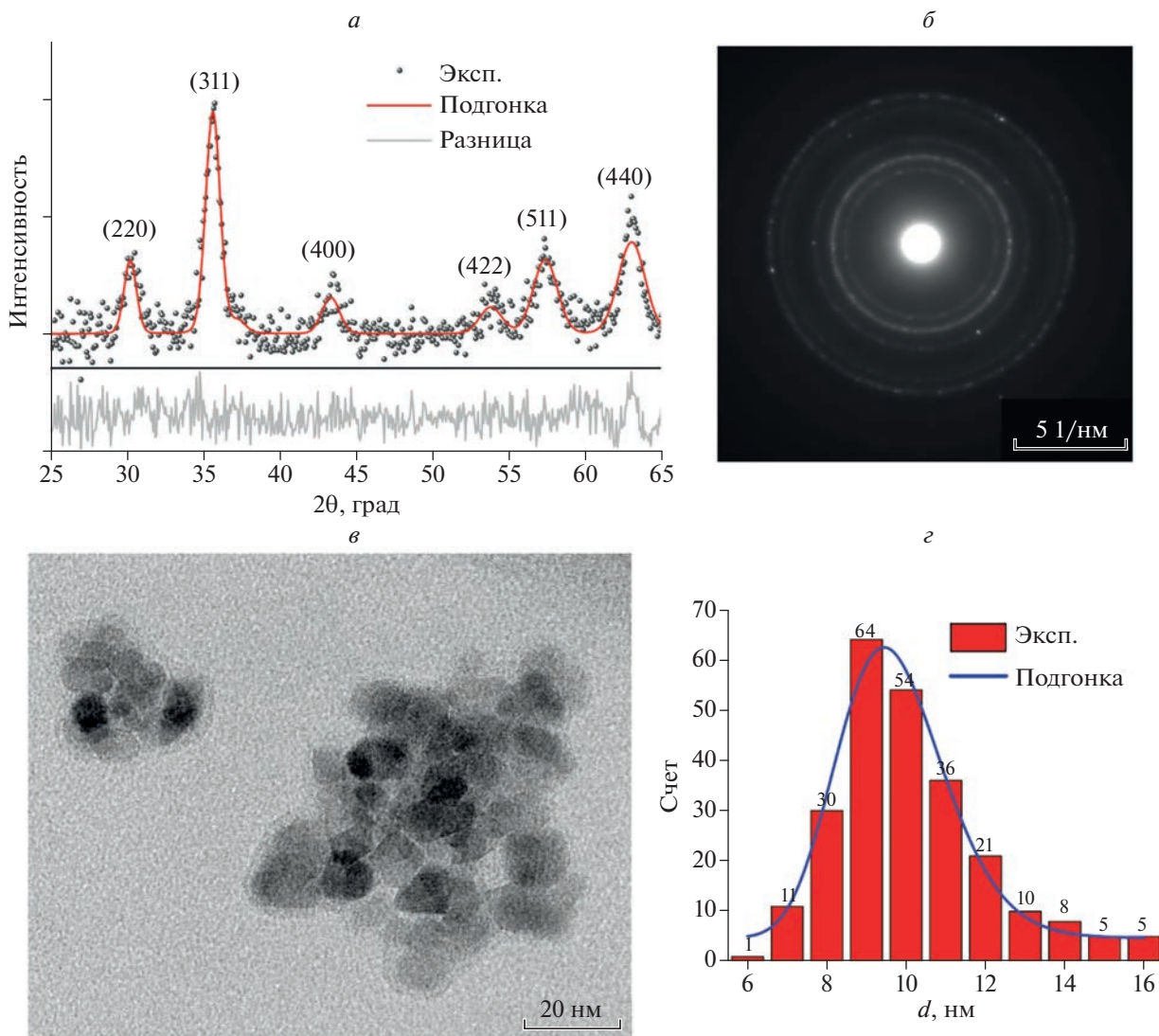


Рис. 1. Рентгенограмма полученных МНЧ оксидов железа: точками показаны экспериментальные данные, красной линией — теоретический паттерн и серой линией их различие (а); электронная дифракция (б); изображения просвечивающей электронной микроскопии (в) и гистограмма распределения частиц по размерам (г): столбиками показано количество частиц в заданном диапазоне размеров и синей линией — результат подгонки логнормальной функцией.

ловина наночастиц в системе находятся в суперпарамагнитном состоянии, а половина в заблокированном, была получена из анализа разницы кривых ZFC и FC, как это было описано в статьях [28, 42]. Таким образом, при комнатной температуре большинство частиц находится в суперпарамагнитном состоянии, что подтверждается практически нулевыми значениями остаточной намагниченности и коэрцитивности (рис. 2б). При этом в низких температурах (5 К) полевая зависимость намагниченности имеет гистерезисный характер с коэрцитивной силой 30 мТл и остаточной намагниченностью 22%. Намагниченности насыщения (M_s) были получены после экстрапо-

ляции $M-H$ кривых в высокополевого диапазоне (>1 Тл) правилом достижения насыщения:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right), \quad (5)$$

где A и B — это свободные параметры подгонки [43, 44].

Результирующие значения M_s , полученные после анализа $M-H$ кривых, измеренных при 300 и 5 К составили 64 ± 3 и 73 ± 3 А · м²/кг, соответственно. Значение намагниченности насыщения ниже, чем для объемного маггемита в низких температурах ($M_s(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 83$ А · м²/кг), что, веро-

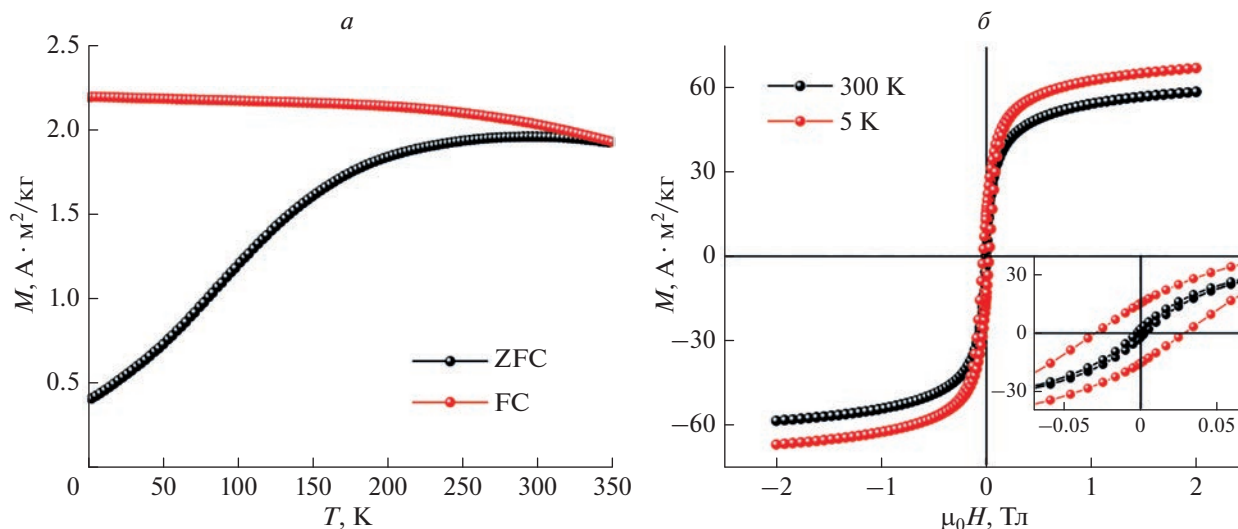


Рис. 2. Температурные зависимости гистерезиса ZFC–FC для полученных МНЧ, полученных во внешнем поле 2.5 мТл (черным — зависимость ZFC, красным — FC) (а). Полевые зависимости намагниченности, измеренные при разных температурах (черным — 300 К, красным — 5 К) (б).

ятно, связано с наличием неупорядоченных поверхностных атомов [40, 45].

Влияние кислотности среды

Кислотность среды оказывает сильное влияние на сорбцию красителя, предположительно из-за его влияния на поверхностные свойства сорбента и ионизацию/диссоциацию красителя. Влияние pH на адсорбцию МС на МНЧ оксида железа, покрытом ДДСNa, исследовали в диапазоне pH 2.0–6.0 и обнаружили, что адсорбция снижается с увеличением pH; как это видно из рис. 3. Изменение эффективности удаления МС в зависимости от pH можно объяснить, учитывая поверхностный заряд адсорбента. Согласно дзета-потенциалу МНЧ оксида железа, эти частицы имеют изоэлектрическую точку при pH 5.0–7.0 [46, 47]. Поэтому делается вывод, что поверхность этих частиц имеет положительный заряд при кислых pH [47]. Положительно заряженная поверхность МНЧ оксида железа в кислых растворах способствует адсорбции анионных ПАВ. По мере увеличения pH плотность положительного заряда уменьшается [47]. В связи с этим электростатическое притяжение между отрицательно заряженным анионом SO_4^- и положительно заряженным красителем уменьшилось. Причина падения адсорбционной способности при низком pH связана с сильным электростатическим взаимодействием между головными группами анионных ПАВ и молекулами катионных красителей, а также устойчивостью МНЧ в сильноокислых растворах. При более высоких значениях pH 3–4 умень-

шается влияние pH на химическую устойчивость МНЧ, но, плотность групп SO_4^- на внешней поверхности сорбента и, как следствие, сорбционная емкость должна снижаться, но этого не происходит в этом диапазоне pH. Максимальная адсорбционная способность по МС имеет место примерно при кислых значениях pH 3–4, поэтому для всех дальнейших экспериментов по адсорбции было выбрано значение pH 3–4. При $\text{pH} > 4$ плотность SO_4^- -групп на внешней поверхности сорбента и, как следствие, сорбционная емкость снижается.

По данным, представленным в рис. 3, максимальная емкость сорбента 35.5 мг/г достигается в диапазоне pH 3–4.

Влияние концентрации МНЧ

Влияние дозы адсорбента заметно на адсорбционную способность МНЧ. Концентрация адсорбента варьируется от 200 до 2000 мг/л (рис. 3в). Оптимальная адсорбционная способность наблюдалась при концентрации адсорбента 200–800 мг/л. Увеличение концентрации адсорбента с 200 до 800 мг/л приводит к увеличению адсорбционной емкости. Это связано с доступностью большей площади поверхности и мест адсорбции на МНЧ. При дальнейшем увеличении дозы адсорбента до величины более 800 мг/л происходит агломерация частиц, что, в свою очередь, влияет на площадь поверхности, в результате активные центры адсорбента насыщаются, что приводит к

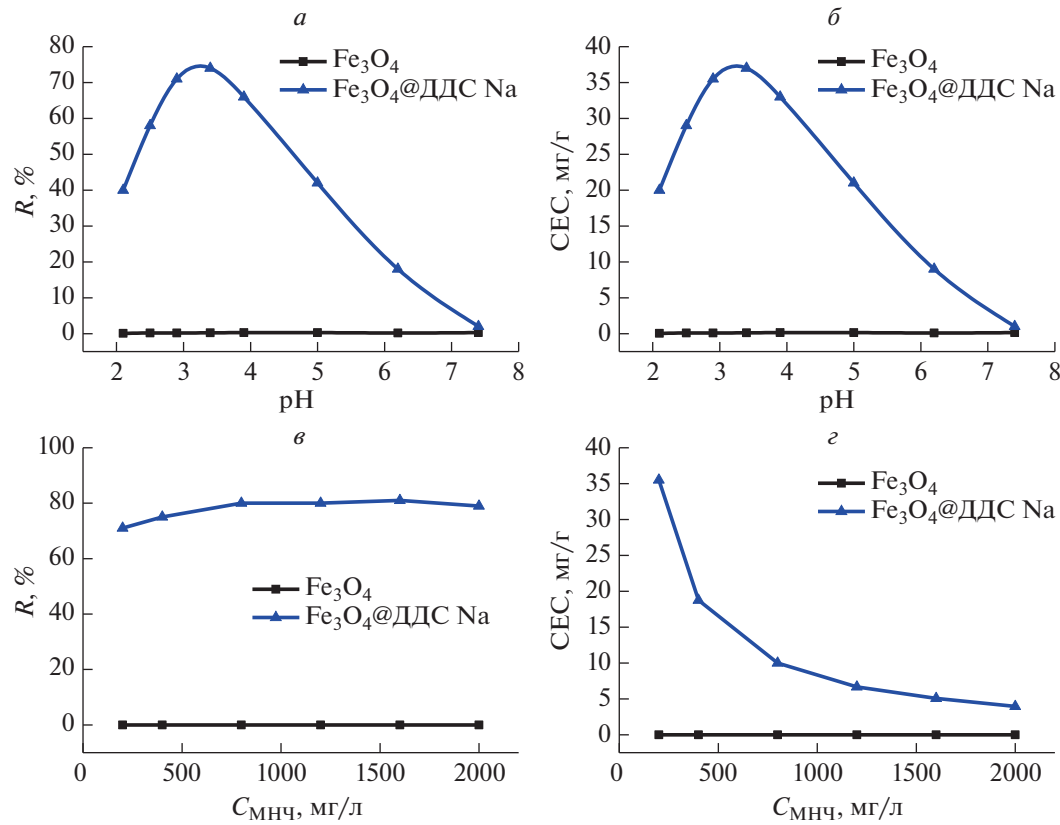


Рис. 3. Зависимость степени извлечения метиленового синего (а) и статической емкости сорбента (б) от кислотности среды; зависимость степени извлечения метиленового синего (в) и статической емкости сорбента (г) от концентрации магнитных наночастиц.

низкой степени извлечения красителя и высокому расходу МНЧ адсорбента.

С увеличением концентрации МНЧ и увеличением степени сорбции емкость сорбента в данных условиях убывает. Если сравнивать эту емкость с концентрацией и максимальной емкостью сорбента в виде теоретической емкости, то данные довольно хорошо согласуются (рис. 3г).

Исследование кинетики сорбции

Кинетику адсорбции МС (рис. 4а и 4б) на образцах МНЧ, модифицированных ДДСNa, анализировали с использованием моделей псевдопервого порядка [48] и псевдовторого порядка

[49]. Эти кинетические модели могут быть выражены в линейной форме следующим образом:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(k_1 q_e) - k_1 t, \tag{6}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t, \tag{7}$$

где q_e и q_t – емкость сорбента в момент времени и равновесная емкость, k_1 – (1/мин) константа скорости модели псевдопервого порядка, k_2 – (г/(мг · мин)) константа скорости модели псевдовторого порядка.

Линейные графики зависимости $\ln(q_e - q_t)$ от t или t/q_t от t (мин) показаны на рис. 4в и 4г, соответственно, а соответствующие кинетические параметры приведены в табл. 1. Линейная зависи-

Таблица 1. Константы псевдопервого и псевдовторого порядка и значения R^2 для МНЧ оксида железа модифицированных ДДС Na

Кинетическая модель	q (эксп.)	q (расч.)	k_n	R^2
Псевдопервого порядка	35.5	15.95	0.04744	0.67643
Псевдовторого порядка	35.5	37.3	0.0100	0.99776

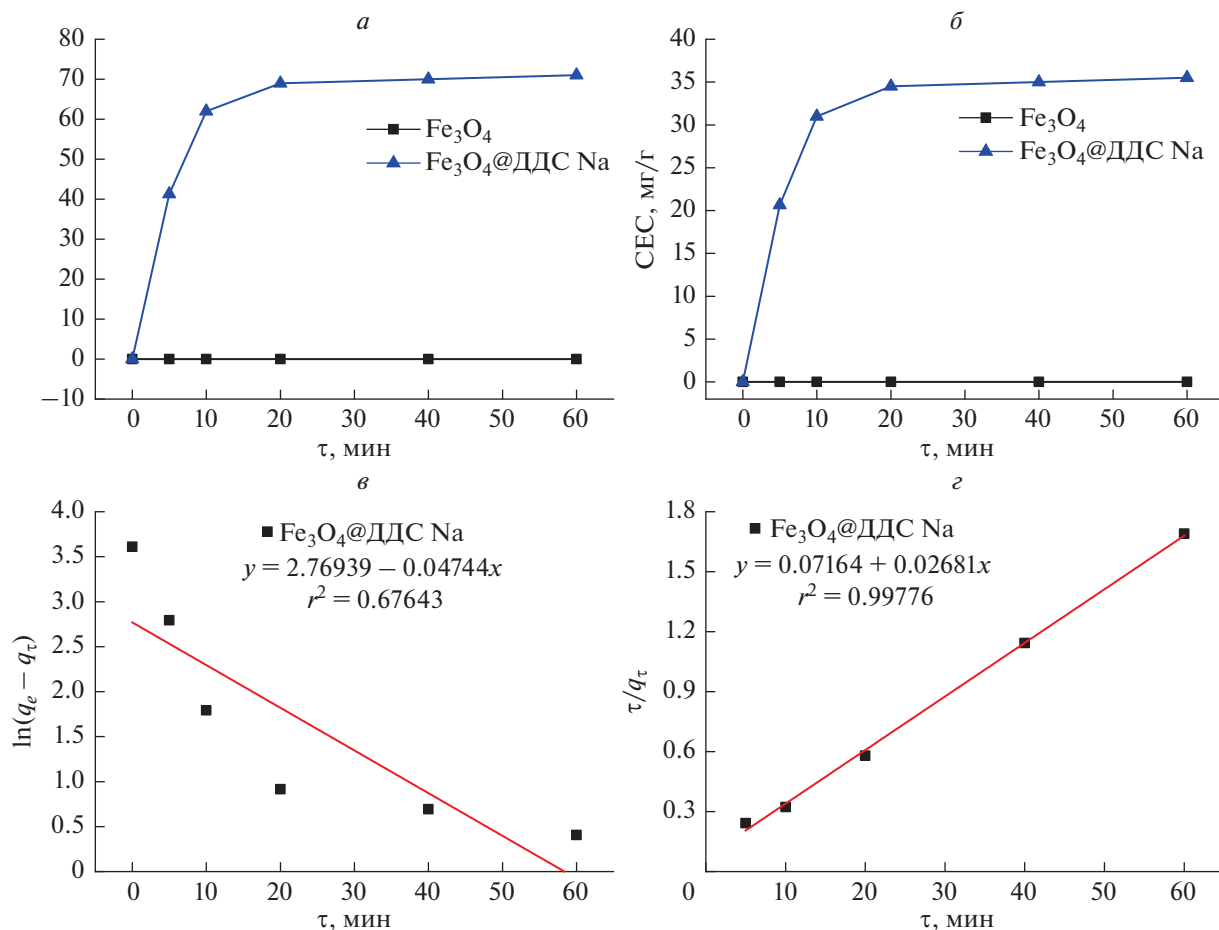


Рис. 4. Зависимость степени извлечения метиленового синего (а) и статической емкости сорбента (б) от времени; описание кинетики реакции при помощи линейных форм уравнений псевдопервого (в) и псевдвторого (г) порядка.

мость при высоком R^2 значение (0.998) между t/q_t и t указывает на то, что процесс адсорбции следует модели псевдвторого порядка.

Описание кинетических данных к модели псевдвторого порядка показана на рис. 4б. Константы скорости псевдвторого порядка, k_2 , были получены как 0.0100 г/(мг · мин), а равновесная адсорбционная емкость 37.3 мг/г. Лучшим оказалось значение коэффициента линейной корреляции (табл. 1). Наилучшее соответствие кинетической модели псевдвторого порядка в настоящей системе показывает адсорбцию красителя с последующим механизмом хемосорбции посредством электростатического притяжения. Хемосорбция метиленового синего частицами покрытыми двойным слоем ДДСNa может происходить через взаимодействие SO_4^- -групп на внешней поверхности сорбента с положительно заряженной молекулой метиленового синего через атом i) серы или ii) азота (рис. 5). Процесс по механизму i) более предпочтителен, т.к. положительный заряд

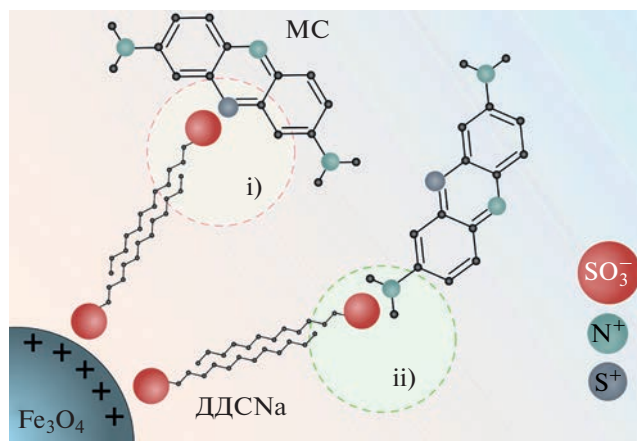


Рис. 5. Схематичная диаграмма, показывающая механизм сорбции: положительно заряженная поверхность наночастиц оксида железа взаимодействует с отрицательно заряженной SO_4^- -группой на внутренней поверхности двойного слоя ДДСNa, внешняя поверхность слоя ДДСNa взаимодействует с положительно заряженной молекулой метиленового синего (МС) через атом i) серы или ii) азота.

локализован на атоме сере, в то время как механизм, ii) тоже возможен, но менее вероятен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сорбция различных веществ из водных растворов играет существенную роль в борьбе с загрязнением воды. Для этого в работе были успешно использованы МНЧ оксида железа, покрытые ДДСNa, в качестве эффективного адсорбента для извлечения катионного красителя метиленового синего. Сорбция следовала кинетической модели псевдовторого порядка, предполагающей хемосорбцию. Высокая адсорбционная способность МНЧ оксида железа с ДДСNa-покрытием достигается за счет очень большой площади поверхности сорбента и двойного слоя ДДСNa с отрицательным зарядом на поверхности за счет $-\text{SO}_4^-$ групп ДДСNa. Приведенные здесь данные могут быть полезны для разработки и изготовления экономичного процесса очистки от катионных красителей различных вод. Благодаря магнитным свойствам сорбент на основе МНЧ может извлекаться из растворов с помощью магнитного поля, что вместе с высокой сорбционной емкостью разработанного материала делает процесс очистки более эффективным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-20124, № 08-С/2022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Islam M.A., Ali I., Karim S.M.A. et al. // J. Water Process Eng. 2019. V. 32. Art. No. 100911.
2. Nidheesh P.V., Zhou M., Oturan M.A. // Chemosphere. 2018. V. 197. P. 210.
3. Dutta S., Gupt, B., Srivastava S.K., Gupt A.K. // Mater. Advances. 2021. V. 2. No. 14. P. 4497.
4. Piaskowski K., Świdarska-Dąbrowska R., Zarzyck P.K. // J. AOAC Int. 2018. V. 101. No. 5. P. 1371.
5. Ren L., Zhao G., Pan L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. No. 16. P. 19176.
6. Bal G., Thakur A. // Materials Today. 2022. V. 50. Part 5. P. 1575.
7. Bilal M., Ihsanullah I., Hassan Shah M.U. et al. // J. Environ. Manage. 2022. V. 321. Art. No. 115981.
8. Orudzhev F., Ramazanov S., Sobola D. et al. // Nano Energy. 2021. V. 90. Art. No. 106586.
9. Orudzhev F., Ramazanov S., Sobola D. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 11. Art. No. 2183.
10. Juang R.S., Wu F.C., Tseng R.L. // Colloids Surf. A. 2002. V. 201. No. 1–3. P. 191.
11. Hussain Z., Chang N., Sun J. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 422. Art. No. 126778.
12. Alam M.Z., Bari M.N., Kawsari S. // Environ. Sustain. Ind. 2022. V. 14. Art. No. 100176.
13. Verma R., Asthana A., Singh A.K. et al. // Microchemical J. 2017. V. 130. P. 168.
14. Campos A.F.C., Reis P.F., Neiva J.V.C.M. et al. // Mater. Res. 2021. V. 25. No. 4. Art. No. e20210217.
15. de Oliveira H.A.L., Campos A.F.C., Gomide G. et al. // Colloids Surf. A. 2020. V. 600. Art. No. 125002.
16. Campos A.F.C., Michels-Brito P.H., da Silva F.G. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. No. 2. Art. No. 103031.
17. Talbot D., Queiros Campos J., Checa-Fernandez B.L. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. No. 29. P. 19086.
18. Li L.H., Xiao J., Liu P., Yang G.W. // Sci. Reports. 2015. V. 5. Art. No. 9028.
19. Lu H., Zhang L., Wang B. et al. // Cellulose. 2019. V. 26. No. 8. P. 4909.
20. Ali I. // Chem. Rev. 2012. V. 112. No. 10. P. 5073.
21. Simonsen G., Strand M., Øye G. // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 165. P. 488.
22. Yin F., Yu J., Gupta S. et al. // Fuel Proc. Technol. 2014. V. 117. P. 17.
23. Salvador M., Moyano A., Martínez-García J.C. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. V. 19. No. 12. P. 4839.
24. Socoliuc V., Peddis D., Petrenko V.I. et al. // Magnetochemistry. 2020. V. 6. No. 1. Art. No. 2.
25. Silva F.G. da, Depeyrot J., Campos A.F.C. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. V. 19. No. 8. P. 4888.
26. Massart R. // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 17. No. 2. P. 1247.
27. Omelyanchik A., da Silva F.G., Gomide G. et al. // J. Alloys Compounds. 2021. V. 883. Art. No. 160779.
28. Omelyanchik A., Kamzin A.S., Valiullin A.A. et al. // Colloids Surf. A. 2022. V. 647. Art. No. 129090.
29. Lu A.H., Salabas E.L., Schüth F. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. No. 8. P. 1222.
30. Illés E., Szekeres M., Kupcsik E. et al. // Colloids Surf. A. 2014. V. 460. P. 429.
31. Tombácz E., Bica D., Hajdú A. et al. // J. Phys. Cond. Matt. 2008. V. 20. Art. No. 204103.
32. Abdolrahimi M., Vasilakaki M., Slimani S. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. No. 7. Art. No. 1787.
33. Illés E., Szekeres M., Kupcsik E. et al. // Colloids Surf. A. 2014. V. 460. P. 429.
34. Feitoza N.C., Gonçalves T.D., Mesquita J.J. et al. // J. Hazard. Mater. 2014. V. 264. No. 1. P. 153.
35. Răcuciu M., Creangă D.E., Airinei A. // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 21. No. 2. P. 117.
36. Li L., Mak K.Y., Leung C.W. et al. // Microelectron. Eng. 2013. V. 110. No. 10. P. 329.
37. Campos A.F.C., Michels-Brito P.H., da Silva F.G. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. No. 2. Art. No. 103031.
38. Sandler S.E., Fellows B.D., Mefford O.T. // Analyt. Chem. 2019. V. 91. No. 22. P. 14159.
39. Sharifi Dehsari H., Ksenofontov V., Möller A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. No. 49. P. 28292.
40. Pacakova B., Kubickova S., Reznickova A. et al. Spinel ferrite nanoparticles: correlation of structure and magnetism. In: Magnetic spinels. Synthesis, properties and applications. InTech, 2017.

41. Frison R., Cernuto G., Cervellino A. et al. // Chem. Mater. 2013. V. 25. No. 23. P. 4820.
42. Bruvera I.J., Mendoza Zélis P., Pilar Calatayud M. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. No. 18. Art. No. 184304.
43. Muscas G., Jovanovi S., Vukomanovi M. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 796. No. 5. P. 203.
44. Morrish A.H. The physical principles of magnetism. Piscataway: IEEE Press, 1965. 700 p.
45. Batlle X., Pérez N., Guardia P. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. No. 7. P. 1.
46. Petrinic I., Stergar J., Bukšek H. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. Art. No. 2965.
47. Zhao X., Shi Y., Wang T. et al. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1188. No. 2. P. 140.
48. Reddy D.H.K., Yun Y.S. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 315. P. 90.
49. Ho Y.S., McKay G. // Process Biochem. 1999. V. 34. P. 451.

Magnetic nanoparticles Fe₃O₄ modified with sodium dodecyl sulphate for removing methylene blue from water

K. E. Magomedov^{a, b, *}, A. S. Omelyanchik^a, S. A. Vorontsov^a, E. Čižmár^c,
V. V. Rodionova^a, E. V. Levada^a

^aImmanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia

^bDagestan State University, Makhachkala, 367008 Russia

^cInstitute of Physics, Faculty of Science, P.J. Šafárik University, Košice, 041 80 Slovakia

*e-mail: m_kurban@mail.ru

We show that surface-modified magnetic iron oxide nanoparticles with an average size of about 10 nm have a high adsorption capacity for sorption of pollutants from wastewater. A significant advantage of using magnetic materials is the ability to extract the sorbent using an external magnetic field, which makes the purification process more efficient. We found that the anionic substance sodium dodecyl sulfate increases the electrostatic attraction to the cationic compound methylene blue, and also prevents the aggregation of nanoparticles, thus increasing the active surface. The sorption capacity of magnetic nanoparticles after surface functionalization increased by a factor of 250 compared to unmodified iron oxide nanoparticles. The mechanism and kinetic parameters of the sorption process were determined, as well as the optimal conditions for increasing the efficiency of the sorption process.

Физика полупроводников

Редактор тематического выпуска
канд. физ.-мат. наук **А. А. Дубинов**

УДК 538.915

ЗАКРЕПЛЕНИЕ УРОВНЯ ФЕРМИ НА ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ (110) ПОЛУПРОВОДНИКОВ АIII-Sb

© 2023 г. П. А. Алексеев^{1, *}, А. Н. Смирнов¹, В. А. Шаров¹, Б. Р. Бородин¹, Е. В. Куницына¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: prokhor@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Изучены особенности закрепления уровня Ферми на окисленной (110) поверхности полупроводников АIII-Sb (GaSb , $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$, $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$). Показано, что уровень Ферми закрепляется на расстоянии 4.65 ± 0.1 эВ от уровня вакуума. Для фотоокисленной поверхности $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ и $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ показано наличие Sb. Формирование Sb на поверхности в результате более быстрого окисления элементов III-группы приводит к закреплению уровня Ферми на одном расстоянии от уровня вакуума в III-Sb соединениях.

DOI: 10.31857/S0367676523701430, EDN: VLLSLD

В атмосферных условиях на поверхности полупроводников АIIIВ (III–V) образуется слой естественного оксида. При этом происходит изменение спектра и плотности поверхностных электронных состояний. Увеличение плотности поверхностных состояний приводит к закреплению (пиннингу) уровня Ферми на поверхности. Например, на сколоте в условиях сверхвысокого вакуума поверхности (110) GaAs пиннинг уровня Ферми отсутствует. Однако при окислении поверхности происходит закрепление уровня Ферми примерно в середине запрещенной зоны. Ранее нами было показано, что при окислении III-As (GaAs , InAs , InGaAs , AlGaAs) полупроводников вследствие более активного окисления элементов III-группы, на границе слоя естественного оксида и полупроводникового кристалла образуется элементарный мышьяк [1]. Это приводит к одинаковому закреплению уровня Ферми в III-As полупроводниках относительно уровня вакуума (4.8 ± 0.1 эВ). Данное явление позволяет использовать модель эффективной работы выхода при описании электронных процессов на поверхности и на границе металл/полупроводник [2]. При этом в InAs уровень Ферми закрепляется в зоне проводимости [3], а в GaAs — примерно в середине запрещенной зоны [4].

Поверхность (110), как правило, является рабочим зеркалом полупроводниковых лазеров, а также областью выхода р-п перехода различных транзисторных и диодных гетероструктур, поэтому закрепление уровня Ферми на такой поверх-

ности определяет величину токов утечки и другие нежелательные для приборов явления, такие как электрический пробой [5]. Несмотря на активное использование полупроводников III-Sb в приборных гетероструктурах для ИК оптоэлектроники, закрепление уровня Ферми на поверхности (110) таких соединений практически не изучено. Для GaSb р- и n-типа проводимости было показано, что при окислении либо нанесении на поверхность металлов уровень Ферми закрепляется на расстоянии 0.1 ± 0.1 эВ выше потолка валентной зоны [4]. Для тройных и четверных твердых растворов III-Sb данный вопрос не исследован.

Целью работы является определение положения закрепления уровня Ферми на окисленной поверхности (110) различных III-Sb соединений, а также выявление механизма, определяющего положение закрепления.

Исследовались образцы, представляющие собой сколы различных гетероструктур, выращенных на (100) подложках р- или n-GaSb. На р-GaSb был получен n-слой $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$, а на n-GaSb — гетероструктура $\text{n-Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}/\text{p-Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$. Такие структуры используются для создания фотодиодов, и их параметры представлены в работе [6]. После скалывания структуры выдерживались в течение суток в атмосферных условиях для образования оксида на (110) поверхности скола. Исследование поверхности сколов структур производилось методом градиентной Кельвин-зонд микроскопии (ГКЗМ) [7]. Данный метод позволяет измерять разность работ вы-

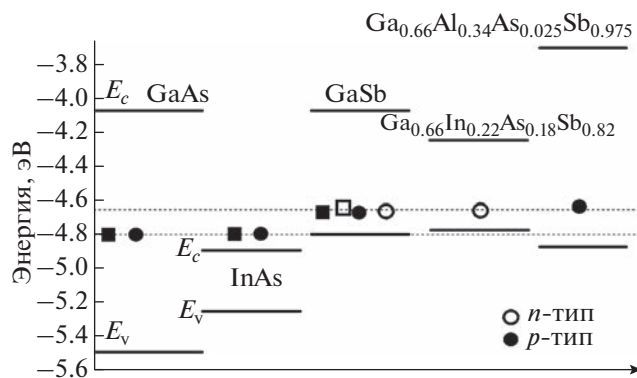


Рис. 1. Зонные диаграммы и значения работы выхода с окисленной (110) поверхности для GaAs, InAs, GaSb, $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$, $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$. Значения дна зоны проводимости (E_c) и потолка валентной зоны (E_v) отсчитаны от уровня вакуума. Квадратными метками показаны известные из литературы значения [3, 4], круглыми измеренные в ходе эксперимента. Закрашенные символы соответствуют полупроводнику p -типа, открытые — полупроводнику n -типа.

хода между зондом и поверхностью с латеральным разрешением, не более 100 нм, что значительно меньше толщин слоев гетероструктуры, где толщина каждого слоя превышает 1 мкм. Для определения работы выхода III-Sb соединений методом ГКЗМ необходимо определить работу выхода зонда с помощью образца с известной работой выхода. В качестве таких образцов использовались окисленные (110) сколы n -GaAs и n -InAs, поскольку ранее было показано, что работа выхода таких поверхностей составляет 4.8 эВ [1, 3, 4]. Исследования выполнялись на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Aura (NT-MDT, Russia) в вакуумных условиях (10^{-5} бар) с использованием зондов NSG10/Pt (NT-MDT) с проводящим Pt-покрытием. На рис. 1 представлены данные с измеренными работами выхода для n - и p -GaSb, а также для слоев n - $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ / p - $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$. Для сравнения также приведены результаты измерений (110) поверхности GaAs и InAs, и известные литературные данные для GaSb [4], InAs [3], GaAs [4]. Кроме того, на рисунке показаны значения дна зоны проводимости E_c и потолка валентной зоны E_v .

Из рис. 1 следует, что значения работы выхода для окисленной (110) поверхности III-Sb соединений находятся в области 4.65 ± 0.1 эВ. Важно отметить, что измеренная работа выхода для GaSb близка к известным литературным данным (квадраты на рис. 1) [4]. Более того, для четверных твердых растворов III-Sb работа выхода принимает значения, близкие к работе выхода GaSb. Данное наблюдение позволяет предположить,

что для поверхностей III-Sb, как и для поверхностей III-As также применима модель эффективной работы выхода и уровень Ферми на поверхности закрепляется на одном расстоянии от уровня вакуума.

Для выявления механизма, приводящего к закреплению уровня Ферми на поверхности III-Sb были выполнены исследования образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Для этих экспериментов использовался спектрометр LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (Horiba, Lille, France), оснащенный конфокальным микроскопом. Возбуждение спектров КРС проводилось с помощью Nd:YAG-лазера (Oxxius, France) с непрерывным излучением на длине волны $\lambda = 532$ нм (2.33 эВ). На поверхности образца луч лазера фокусировался с использованием объектива Olympus 100 $\times$ ($NA = 0.9$) в пятно диаметром ~ 1 мкм. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности образцов (p_{ex}) была ~ 5 и ~ 500 кВт/см 2 . Спектры регистрировались с помощью кремниевой ПЗС матрицы.

Спектроскопия КРС показала себя эффективным методом при химическом анализе окисленной поверхности III-As и позволила выявить образование элементарного мышьяка при окислении поверхности. Важно отметить, что в тройных растворах, содержащих Al или In, окисление происходит более интенсивно [1]. Также толщина окисла может быть увеличена методом фотоокисления при воздействии высокоинтенсивным лазерным излучением [8]. Для увеличения толщины оксида поверхность подвергалась лазерному воздействию в течение 10 мин с мощностью лазера 4 мВт ($p_{ex} \sim 500$ кВт/см 2). На рис. 2 представлены спектры, полученные в геометрии обратного рассеяния при мощности 40 мкВт ($p_{ex} \sim 5$ кВт/см 2) до и после фотоокисления для соединений $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ (рис. 2а) и $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ (рис. 2б). Также были выполнены КРС исследования GaSb, однако в спектрах наблюдались только линии в области 225 и 234 см $^{-1}$, соответствующие литературным значениям для GaSb [9]. Так как выраженного влияния фотоокисления на GaSb не было обнаружено, то данные спектры не представлены.

В спектрах КРС четверного твердого раствора III-Sb до фотоокисления (сплошная линия) видны пики в области 228 и 246 см $^{-1}$ которые можно приписать $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ (GaSb like). На спектрах КРС $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ (рис. 2б) наблюдаются пики в области 228 и 323 см $^{-1}$, которые можно приписать модам подрешеток GaSb и AlSb, соответственно [10]. Важно отметить, что для обоих образцов после фотоокисления в спектрах КРС появились линии в области 116 и 150 см $^{-1}$, которые можно соотнести с E_g и A_{1g} модами Sb со-

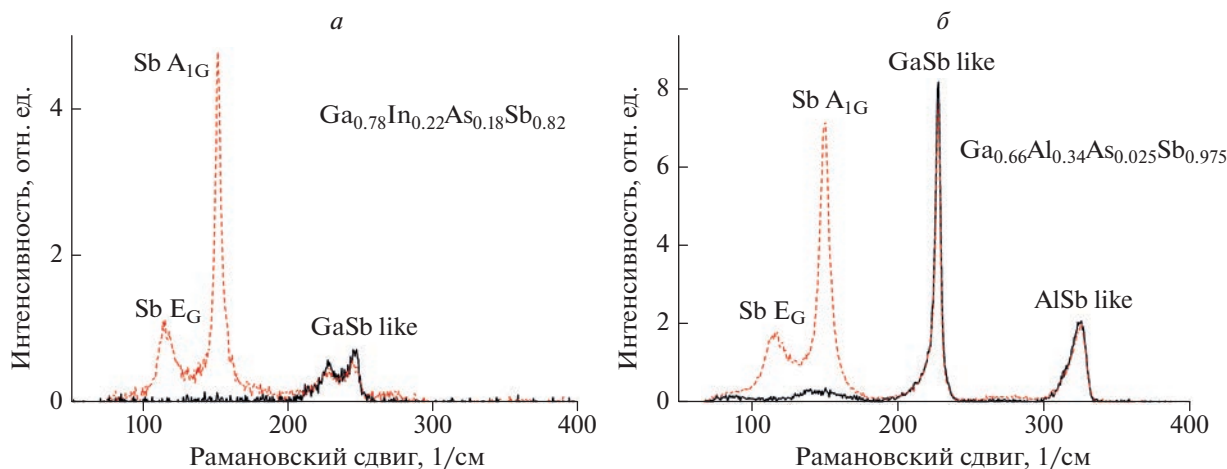


Рис. 2. Спектры КРС для $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ (а) и $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ (б) до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) фотоокисления.

ответственно [11]. При фотоокислении GaSb данные линии не возникают, вероятно, вследствие большей стабильности соединения, и для их проявления необходима большая интенсивность лазерного излучения. Также важно учитывать, что для проявления в спектрах КРС количество Sb должно быть существенным и превышать несколько монослоев, по аналогии с соединениями III-As [1]. Наличие в спектрах КРС окисленных III-Sb соединений линий, соответствующих элементарной Sb, указывает на сходство процессов окисления соединений III-Sb и III-As. Действительно, вследствие более быстрого окисления элементов III группы, на поверхности остаются элементарные As или Sb [11]. Поскольку для окисленной III-Sb работа выхода, так же, как и для III-As, принимает одинаковые значения в области 4.65 ± 0.1 эВ, то логично предположить, что Sb, образующаяся при окислении поверхности и является причиной закрепления уровня Ферми на поверхности III-Sb соединений. В качестве дополнительного подтверждения определяющего влияния Sb на работу выхода окисленных III-Sb соединений следует сравнить полученные значения работы выхода с известными значениями работы выхода для объемной Sb [12]. Данные значения, составляющие 4.7 эВ для поверхности (100) и 4.55 эВ для аморфной Sb близки к значениям работы выхода, полученным в данной работе.

Стоит отметить, что одинаковое закрепление уровня Ферми относительно уровня вакуума также предсказывает модель поверхностных состояний, обусловленных разупорядочением (DIGS — модель) [13]. Согласно данной модели, уровень Ферми закрепляется на расстоянии 100 ± 100 мэВ выше потолка валентной зоны Ge (5.0 эВ относительно уровня вакуума). При этом данное положение закрепления относительно уровня вакуума

также должно быть верным и для Si, III-As, III-P, III-Sb. В качестве подтверждения зависимости плотности поверхностных состояний от степени разупорядочения поверхности в работе были приведены данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) окисленных поверхностей. Важно отметить, что при окислении поверхности III-V полупроводников, помимо образования не окисленных элементов V группы (модель эффективной работы выхода), происходит разупорядочение поверхности (модель DIGS). Вместе с тем модель эффективной работы выхода для GaP предсказывает низкую плотность поверхностных состояний вследствие того, что при окислении поверхности, также происходит окисление фосфора [14]. Недавнее исследование работы выхода окисленной GaP/GaPAs нанопроводов с аксиальным гетеропереходом показало изменение работы выхода амплитудой до 600 мэВ между областями GaP и GaPAs [15], что противоречит модели DIGS. При этом данные ПЭМ в различных участках поверхности подтверждали высокий уровень разупорядочения на границе с поверхностным оксидом. Это указывает на предпочтительное использование модели эффективной работы выхода.

Таким образом, методом градиентной Кельвин-зонд микроскопии исследована работа выхода окисленной (110) поверхности III-Sb полупроводников. Изучены поверхности $p\text{-GaSb}$, $p\text{-Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ а также $n\text{-GaSb}$, $n\text{-Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$. Показано, что на поверхности данных соединений уровень Ферми закрепляется на одинаковом расстоянии от уровня вакуума, и работа выхода составляет 4.65 ± 0.1 эВ. Методом комбинационного рассеяния света исследованы образцы до и после фотоокисления интенсивным лазерным излучением. Для

$\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ и $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ после фотоокисления в спектрах КРС обнаружено появление линий, соответствующих элементарной Sb. Данное наблюдение позволяет предположить, что при окислении поверхности III-Sb окисление элементов III группы происходит более интенсивно, что приводит к образованию Sb, которая закрепляет уровень Ферми.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00121).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alekseev P.A., Dunaevskiy M.S., Cirlin G.E. et al. // *Nanotechnology*. 2018. V. 29. Art. No. 314003.
2. Woodall J., Freeouf J. // *J. Vacuum. Sci. Technol.* 1981. V. 19. P. 794.
3. Baier H.-U., Koenders L., Mönch W. // *Solid State Comm.* 1986. V. 58. P. 327.
4. Spicer W. E., Lindau I., Skeath P. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 44. P. 420.
5. Marozas B., Hughes W., Du X. et al. // *Opt. Mater. Express*. 2018. V. 8. P. 1419.
6. Andreev I., Il'inskaya N., Kunitsyna E. et al. // *Semiconductors*. 2013. V. 37. P. 949.
7. Dunaevskiy M., Alekseev P., Girard P. et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. Art. No. 064112.
8. Alekseev P., Dunaevskiy M., Kirilenko D. et al. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. Art. No. 074302.
9. Su Y., Gan K., Hwang J., Tyan S. // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 68. P. 5584.
10. Haines M., Kerr T., Newstead S., Kirby P. // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 65. P. 1942.
11. Schwartz G., Gualtieri G., Griffiths J. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. P. 2488.
12. Michaelson H.B. // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 4729.
13. Hasegawa H., Hideo O. // *J. Vacuum. Sci. Technol. B.* 1986. V. 4. P. 1130.
14. Freeouf J., Woodall J. // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 39. P. 727.
15. Sharov V., Alekseev P., Fedorov V. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 563. Art. No. 150018.

Fermi level pinning on the (110) oxidized surface of AIII-Sb semiconductors

P. A. Alekseev^{a,*}, A. N. Smirnov^a, V. A. Sharov^a, B. R. Borodin^a, E. V. Kunitsyna^a

^a*Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, 194021 Russia*

*e-mail: prokhor@mail.ioffe.ru

Pinning of the Fermi level on the oxidized (110) surface of AIII-Sb semiconductors (GaSb , $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$, $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$) was studied. It is shown that the Fermi level is pinned at 4.65 ± 0.1 eV from the vacuum level. The presence of Sb was shown for the photooxidized $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ and $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ surfaces. The formation of Sb on the surface because of faster oxidation of group III elements results in pinning of the Fermi level at the same distance from the vacuum level in III-Sb compounds.

УДК 621.382.032.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

© 2023 г. И. Ю. Богущ¹, *, Н. К. Плуготаренко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
Таганрог, Россия

*E-mail: inlys@sfnedu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Кремний-углеродные пленки нелегированные и легированные марганцем и никелем были исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряд/разряда и импедансной спектроскопии. Определенно, что процесс хранения заряда в кремний-углеродных пленках носит преимущественно емкостный характер. Наилучшее сохранение удельной емкости наблюдается у образцов электродов, содержащих никель.

DOI: 10.31857/S0367676523701442, EDN: VLQSVY

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время потребность в энергии для транспортных средств и портативных электронных устройств требуют подготовки улучшенных систем накопления энергии, которые могут поддерживать высокую плотность энергии и мощности [1–6]. В частности, в качестве таких устройств могут выступать суперконденсаторы, которые получили особое внимание среди других энергетических устройств из-за их способности к накоплению более высокой удельной мощности и длительного циклического срока службы. Плотность энергии и мощности суперконденсаторов могут быть увеличены за счет увеличения емкости. В первую очередь это может быть установлено путем использования электродов с высокой емкостью. Популярные электродные материалы для суперконденсаторов включают углеродные материалы, проводящие полимеры и оксиды переходных металлов [7–9].

Среди углеродных материалов, в качестве потенциального материала для электродов суперконденсаторов следует выделить кремний-углеродные пленки (КУП). Кремний-углеродные пленки обладают рядом уникальных: термическая стабильности (не менее 300°C), твердость, низкий коэффициент трения, химическая инертность, большая ширина запрещенной зоны [10]. Так же электроды на основе кремний-углеродных пленок могут обеспечить более высокую емкость

за счет быстрой и обратимой окислительно-восстановительной реакции [11].

Целью данной работы было исследование влияния легирующей добавки на функциональные характеристики (емкость, стабильность, скорость заряда/разряда), и импедансные характеристики, а также изучение механизмов хранения заряда электродов суперконденсаторов на основе КУП.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез кремний-углеродных пленок проводили на установке, описанной в работе [12], с использования источника высокого напряжения (600 В). В качестве подложки использовали медную фольгу размером 28 × 12 × 0.5 мм. Осаждение кремний-углеродных пленок производилось из смеси гексаметилдисилазана (ГМДС) и метанола в соотношении 1 : 9 в течение 30 мин при напряжении 180 В. Получение металл-содержащих кремний-углеродных пленок проводили в две стадии: 1) на первой стадии проходило осаждение кремний-углеродных пленок без легирования атомами металлов; 2) на второй стадии в раствор вводили солей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0.05 мас. % и осаждали в течение 5 мин при потенциале 40–60 В.

Электрохимические характеристики измеряли в трех электродной системе, где коммерческий электрод Ag/AgCl (3М KCl) использовался в качестве электрода сравнения, а углеродный электрод

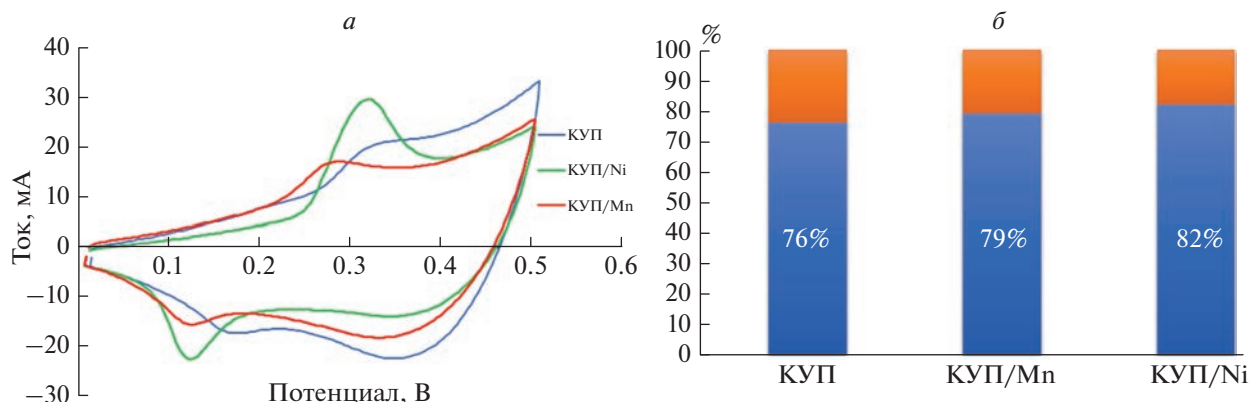


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (а); соотношение вкладов в механизм хранения заряда: диффузионный (оранжевый) и емкостной (синий) (б) для электродов суперконденсаторов при 100 мВ/с.

использовался в качестве противоэлектрода. Измерение проведено с использованием потенциостата/гальваностата Ellins P-45X при комнатной температуре в растворе 8 М NaOH.

Характеристики кремний-углеродных пленок были изучены методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) при скорости сканирования 20–100 мВ/с, гальваностатического заряда-разряда при плотности тока 430–860 мА/г и электрохимической импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 0.01 Гц до 50 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклический вольтамперометрический анализ проводили при скорости сканирования 20–100 мВ/с в диапазоне потенциалов 0–0.5 В. Кривые ЦВА демонстрировали типичные псевдоемкостные характеристики, как показано на рис. 1а. Для всех образцов наблюдается набор окислительно-восстановительных пиков в результате обратимой окислительно-восстановительной реакции, которая происходит на поверхности электродных материалов. Из рис. 1а видно, что высота пика увеличивается при введении металлов в пленку. Наибольший ток отклика на окислительно-восстановительные пики наблюдался в КУП легированной никелем. Так же с увеличением скорости сканирования наблюдалось увеличение интенсивности и площади окислительно-восстановительных пиков. Кроме того, значения пика окисления и пика восстановления сместились на более высокие и более низкие соответственно. Это указывает на то, что псевдоемкостное поведение становится более очевидным с увеличением скорости сканирования, особенно при скорости сканирования 100 мВ/с.

Чтобы объяснить механизмы хранения заряда в КУП был исследован вклад псевдоемкости [13–15]. Для этого были рассмотрены следующие

три механизма накопления заряда: 1) фарадеевские вклады контролируемой диффузией, 2) фарадеевский вклад, связанный с внешним эффектом псевдонапряженности и 3) не фарадеевский вклад, связанный с эффектом двойного электрического слоя. Фарадеевский и не фарадеевский механизмы могут быть количественно проанализированы на основе измерений ЦВА с использованием следующей формулы:

$$i(v) = av^b, \quad (1)$$

где i – ток (мА), a и b – регулируемые константы, а v – скорость сканирования (мВ/с). Коэффициент b может быть определен по наклону $\lg i$ против $\lg v$. Если значение $b = 0.5$ это означает, что в кинетике накопления заряда в основном доминируют фарадеевские процессы, контролируемые диффузией; в противном случае, если оно приближается к 1, то это указывает на то, что процесс хранения заряда носит емкостный характер. Полученное значение b вычисляется для обоих пиков, таким образом для катодного пика значения варьировались от 0.8–0.95 для анодного пика от 0.77–0.9. Приведенные выше полученные значения b демонстрируют, что в электрохимической реакции доминирует процесс хранения заряда с емкостным управлением, в то время как диффузионное управление незначительно. Таким образом, отклик на ток при любом фиксированном потенциале может быть описан как сумма эффекта псевдоемкости и поведения, контролируемого диффузией:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2}. \quad (2)$$

Соотношение вклада, контролируемого диффузией ($k_2 v^{1/2}$), и вклада, контролируемого поверхностью, емкостного ($k_1 v$), может быть рассчитано путем определения констант k_1 и k_2 . На рис. 1б показан емкостный вклад электродов

КУП (76%), КУП/Mn (79%) и КУП/Ni (82%) при скорости сканирования 100 мВ/с. Этот повышенный емкостный вклад в основном обусловлен морфологией КУП и его пористостью [16].

Чтобы глубже понять кинетику электрода, были выполнены исследования электрохимической импедансной спектроскопии. Годографы импеданса для образцов электродов приведены на рис. 2. Графики показывают преимущественно линейный тренд в высокочастотной области и низкочастотной области. Низкочастотная часть графиков Найквиста показывает отклонение от вертикальной линии под углом 45°, что является результатом неидеального емкостного поведения [17] из-за пористости пленок, а также это указывает на наличие емкостного отклика в пленках и диффузии ионов [18].

Интерпретацию годографов импеданса проводили с помощью программного обеспечения ZView, Scribner Associates. Полученная эквивалентная схема представлена на рис. 2. Пересечение импеданса с действительной осью в высокочастотной области соответствует значению сопротивления элемента R1 (сопротивление границы раздела электролит/электрод), далее последовательно соединен элемент CPE1 — емкость двойного электрического слоя и параллельно к нему присоединен элемент R2 — отвечающий за сопротивление переноса заряда и элемент Wo — отображает низкочастотный линейный участок элемента Варбурга, который характеризует диффузионное сопротивление. Численные результаты моделирования представлены в табл. 1.

По результатам моделирования, наблюдались заметные изменения сопротивления переноса заряда при легировании марганцем (сопротивление элемента R2 составляет 4.09 Ом), что в 3 раза больше, чем для КУП и КУП/Ni. Меньшие значения сопротивлений R1 и R2 для КУП и КУП/Ni указывает на быстрый перенос ионов в электролите и диффузию на поверхности электрода [19]. Аппроксимация экспериментальных данных и определение параметров выбранных электрических схем производились при минимальном отклонении спектра модели и спектра экспериментальных данных.

Результаты исследований методом гальваностатического заряд/разряда представлены на

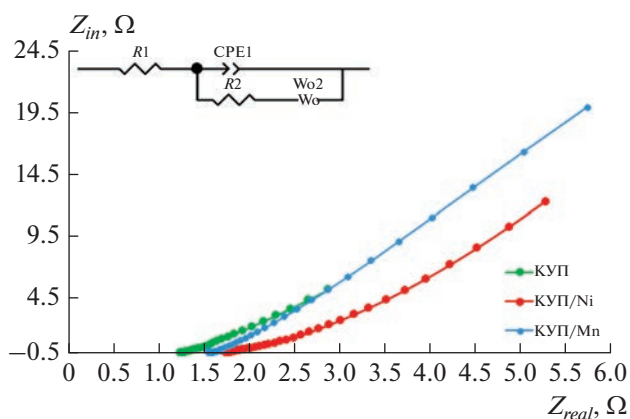


Рис. 2. Спектры электрохимического импеданса.

рис. 3. Общее время заряд/разряда образцов при плотности тока 430 мА/г составило 70, 55 и 60 с для КУП, КУП/Mn и КУП/Ni соответственно. Более того, было замечено, что время разряда изменяется обратно пропорционально величине плотности тока, как показано на рис. 3а–3в. Это может быть связано с тем, что при меньшей плотности тока ионы электролитов приобретают достаточное время для доступа к активному материалу. Следовательно, ионы могут сталкиваться с меньшим сопротивлением при меньшем возбуждении ионов и наоборот.

Расчет удельных емкостей кремний-углеродных пленок был выполнен с использованием заряд/разрядных характеристик. Удельные емкости для образца КУП оцениваются как 231, 224, 218, 210 $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока 430–860 мА/г. Рассчитанные значения емкости для образца КУП/Mn 205, 201, 197, 193 $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$ при соответствующих значениях плотности тока. Для КУП/Ni удельная емкость составила, 215, 210, 205, 195 $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$. Более высокие значения емкости соответствуют высокому значению электропроводности наряду с большей пористостью [16, 20, 21]. Так же, из рис. 3 можно увидеть, что кремний-углеродные пленки демонстрируют две тенденции заряда/разряда: 1) нелинейность, что подтверждает их псевдоемкостную природу и 2) разряд двойного электрического слоя, который формируется на поверхности материала при заряде.

Таблица 1. Расчетные параметры для эквивалентных схем

Тип кремний-углеродной пленки	Сопротивление R1, Ом	Емкость CPE, Φ	Сопротивление R2, Ом	Сопротивление Wo, Ом	Емкость Wo, Φ
КУП	1.24	0.015	1.21	0.15	0.0013
КУП/Mn	1.74	0.017	4.09	48.7	1.0770
КУП/Ni	1.57	0.015	1.78	22.63	0.0130

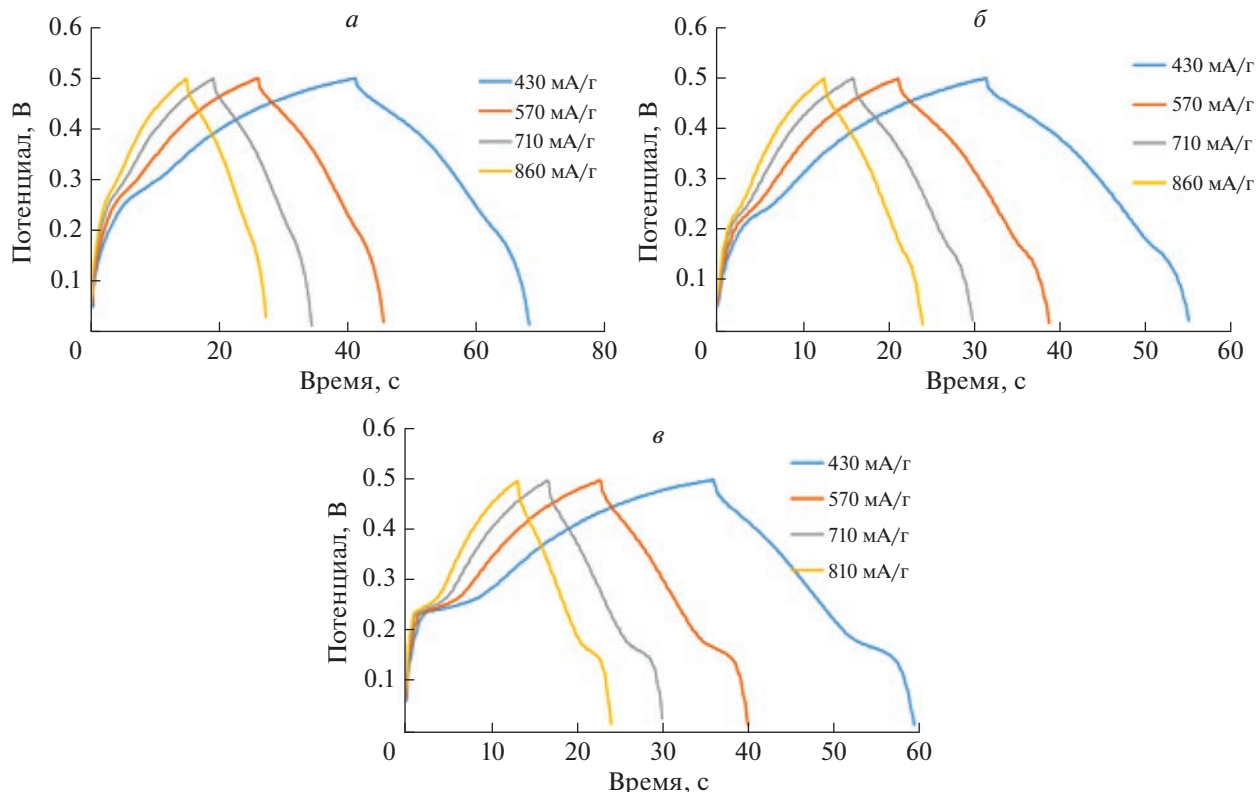


Рис. 3. Кривые заряд/разряда при различных значениях плотности тока для электродов КУП (а); КУП/Мп (б); КУП/Ni (в); циклическая стабильность при 860 мА/г.

Исследование циклической стабильности проходило в течении 450 циклов заряда–разряда при плотности тока 860 мА/г. Как видно из рис. 3г наименьший разброс значений демонстрирует образец КУП/Ni. Сохранение удельной емкости для никельсодержащего образца составило 99%. Для КУП сохранение удельной емкости составило 97%, в то время как для образца, легированного марганцем, удельная емкость после 450 циклов заряд/разряда увеличилась на 2% по сравнению с начальным значением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремний-углеродные пленки были синтезированы электрохимическим методом из гексаметилдисилазана и метанола, а также в присутствии солей марганца и никеля. В результате исследований электродов суперконденсаторов на их основе методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряд/разряда определено, что кремний-углеродные пленки обладают псевдоемкостными свойствами. Было установлено, что механизм накопления заряда в кремний-углеродных пленках в основном связан с окислительно-восстановительными реакциями и вклад, контролируемый диффузией в общей емкости

незначителен. Наибольший емкостный вклад наблюдался в КУП/Ni и составил 82%.

Моделирование годографов импеданса методом эквивалентных схем показало, что все типы электродов описываются одной электрической схемой и обладают неидеальным емкостным поведением. Наиболее быстрый перенос ионов в электролите обнаружен в электродах на основе КУП и КУП/Ni.

Дальнейшие исследования стабильности кремний-углеродных материалов показало, что наилучшее сохранение удельной емкости в никель-содержащих образцах, поскольку сохранение емкости после 450 циклов составило 99%.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета (“Приоритет 2030”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarascon J.M., Armand M. // Nature. 2001. V. 414. P. 359.
2. Nishide H., Oyaizu K. // Science. 2008. V. 319. P. 737.
3. Rogers J.A., Someya T., Huang Y. // Science. 2008. V. 327. P. 1603.

4. *Lipomi D.J., Bao Z.* // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 3314.
5. *Hussain I.M., Khalil A.M.R., Hussain F.* // *Energy Technol.* 2021. V. 9. Art. No. 2001026.
6. *Khan S.U.D., Almutairi Z.A., Al-Zaid O.S.* // *Appl. Phys.* 2020. V. 20. P. 582.
7. *Jintao Z., Zhenhai X., Liming D.* // *Sci. Advances.* 2015. V. 1. Art. No. e1500564.
8. *Wu Z., Sun Y., Yuan-Zhi T.Y., Yang S. et al.* // *Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 19532.
9. *Shakoor A., Rizvi T.Z., Sulaiman M. et al.* // *Sci. Mater. Electron.* 2010. V. 21. P. 603.
10. *Barbieri O., Hahn M., Foelske A., Kotz R.J.* // *Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. Art. No. A2049.
11. *Hu C.C., Chen C.W., Chang H.K.J.* // *Electrochem. Soc.* 2014. V. 151. Art. No. A281.
12. *Grigoryev M.N., Myasoedova T.N., Mikhailova T.S.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 1124. Art. No. 081043.
13. *Jagiello J., Chojnacka A., Pourhosseini S.E.M. et al.* // *Carbon.* 2021. V. 178. P. 113.
14. *Tien-Yu Yi, Cheng-Wei Tai, Chi-Chang Hu. J.* // *Power Sources.* 2021. V. 501. Art. No. 230029.
15. *Stoller M.D., Ruoff R.S.* // *Energy Environ. Sci.* 2010. V. 9. P. 1294.
16. *Muhammad Sufyan Javed, Syed Shoaib Ahmad Shah, Shahid Hussain et al.* // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 382. Art. No. 122814.
17. *Cericola D., Spahr M.E.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 191. P.558.
18. *Devillers N., Jemei S., Péra M.C. et al.* // *J. Power Sources.* 2014. V. 246. P. 596.
19. *Suss M.E., Baumann T.F., Worsley M.A. et al.* // *J. Power Sources.* 2013. V. 241. P. 266.
20. *Jinhee Kang, John Wen, Shesha H. Jayaram et al.* // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 115. P. 587.
21. *Stoeckli F., Centeno T.A.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 6865.

Investigation of the characteristics of supercapacitor electrodes based on doped silicon-carbon films

I. Yu. Bogush^{a,*}, N. K. Plugotarenko^a

^a*Institute of Nanotechnologies, Microelectronics and Equipment Engineering, Southern Federal University, Taganrog, 347900 Russia*

^{*}*e-mail: inlys@sfedu.ru*

Silicon-carbon films undoped and doped with manganese and nickel have been investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and impedance spectroscopy. The charge storage process in silicon-carbon films is determined to be predominantly capacitive in nature. The best specific capacitance retention is observed for electrode samples containing nickel.

УДК 538.955

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ С ПРЕДЕЛЬНО НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА ($x \leq 0.06$ ат. %)

© 2023 г. Т. Е. Говоркова^{1, *}, В. И. Окулов¹, Е. А. Памятных², В. С. Гавико¹, В. Т. Суриков³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук”,
Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: govorkova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

На монокристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.06$ ат. %) с предельно низкой концентрацией примесных атомов железа при комнатной температуре ($T = 300$ К) экспериментально обнаружен высокотемпературный ферромагнетизм нового типа в системе примесных донорных электронов.

DOI: 10.31857/S0367676523701454, EDN: VLRNKP

ВВЕДЕНИЕ

Изучение ферромагнетизма электронных систем примесных атомов переходных элементов в кристаллах полупроводников является весьма актуальной задачей. В данной области исследований можно видеть разделение по объектам изучения, характеризующее различным содержанием и типом примесных атомов. Представляемая работа относится к широко известному направлению исследований кристаллических полупроводниковых соединений с 3d-примесями низкой концентрации (1–10 ат. %), которые образуют системы разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Достижения в этой области при изучении спинового магнитного упорядочения примесных систем развиваются по нескольким направлениям: 1) активно исследуются полупроводники $A^{\text{III}}B^{\text{V}} - \text{GaAs}(\text{Mn})$ с концентрацией примесей Mn 5–10 ат. %, 2) магнитные диэлектрики (оксиды цинка) – $\text{ZnO}(\text{Mn}, \text{Co})$ с концентрацией d-примесей 1–10 ат. %, 3) синтезируются и исследуются новые РМП-структуры, 4) полупроводники IV группы с 3d-примесями – $\text{SiGe}(\text{Mn})$ с концентрацией Mn порядка 5 ат. %. Многочисленные исследования спинового магнетизма указанных систем основаны на том, что основным механизмом, обеспечивающим спиновое упорядочение,

является межпримесное взаимодействие. При этом механизм магнитного упорядочения – косвенное обменное взаимодействие через поляризацию носителей заряда, а упорядочение спинов связано, в основном, с наличием вторых фаз (кластеров) либо антиструктурных дефектов [1–5].

В работах [6–9], посвященных комплексному исследованию физических свойств электронной системы, образованной донорными примесными атомами переходных элементов низкой концентрации (< 1 ат. %), было обосновано существование такого механизма спонтанной спиновой поляризации, который не связан с межпримесным взаимодействием. На примере бесщелевого полупроводника $\text{HgSe}:\text{Fe}$ было показано, что при гибридизации электронных состояний оболочки примесного атома переходного элемента с состояниями полосы проводимости становится возможным формирование единой системы электронов донорных состояний, которая, под действием сильного межэлектронного взаимодействия, зависящего от спина, обладает спонтанной спиновой поляризацией. При исследовании гальваномагнитных явлений в монокристаллах $\text{HgSe}:\text{Fe}$ с предельно низкой концентрацией примесей железа (≤ 0.2 ат. %) был обнаружен аномальный вклад в холловское сопротивление, который имеет вид с

насыщением (в зависимости от напряженности магнитного поля), подтверждающий наличие спонтанной намагниченности примесной системы. В последующих экспериментах изучение температурных зависимостей примесной магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{HgSe:Fe}(\text{Co, Ni})$ с низкой концентрацией d -примесей (< 1 ат. %) показало, что в парамагнитной восприимчивости содержится температурно-независимый вклад, связанный с наличием спонтанной поляризации. При исследованиях температурных зависимостей примесных вкладов в модули упругости и теплоемкость $\text{HgSe:Fe}(\text{Co})$ были выявлены закономерности, в которых проявляется обменное межэлектронное взаимодействие. Показано, что экспериментальные зависимости указанных термодинамических величин отвечают такому значению константы взаимодействия, которое свидетельствует о наличии спонтанной спиновой поляризации исследуемой электронной системы. При дальнейшем исследовании спонтанной спиновой поляризации нового типа обнаружен и детально изучен низкотемпературный ферромагнетизм ($T = 5$ K) системы $\text{HgSe:Fe}(\text{Co})$ с предельно низкой концентрацией d -примесей ($x \leq 0.2$ ат. %) [10–13]. Определены магнитопольевые зависимости намагниченности примесных электронных систем, характерные для типичных ферромагнетиков. На основе разработанных теоретических представлений в рамках модели спонтанной спиновой поляризации получено хорошее согласие теоретических зависимостей с экспериментальными. При описании экспериментальных зависимостей низкотемпературной намагниченности в рамках разработанной теории определены параметры, характеризующие спонтанный спиновый магнетизм изучаемых примесных систем, значения которых согласуются с параметрами, полученными ранее при описании аномалий эффекта Холла и температурных зависимостей магнитной восприимчивости [8, 10].

В рамках продолжения исследований спонтанного магнетизма нового типа была поставлена цель — рассмотреть и определить в системах HgSe:Fe с предельно низкой концентрацией примесей железа (≤ 0.06 ат. %) возможность существования и природу высокотемпературного ферромагнетизма при комнатной температуре ($T = 300$ K). Интерес к такой задаче очевиден, поскольку ее решение позволит получить новую информацию об условиях возникновения спонтанной упорядоченности спиновых электронных систем, которая будет способствовать созданию нового способа получения спин-поляризованных электронов в полупроводниках, что актуально для полупроводниковой спинтроники.

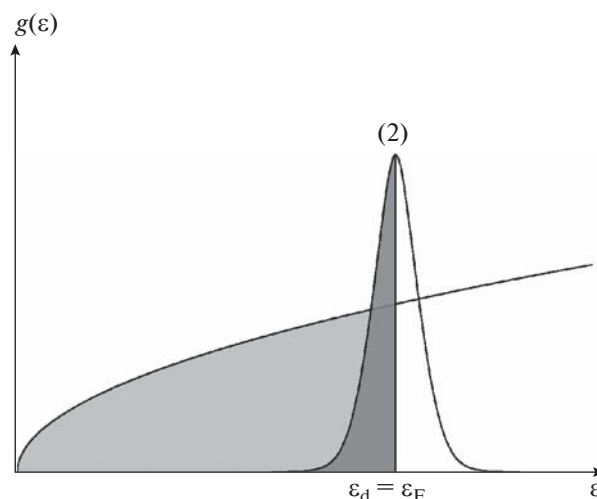


Рис. 1. Схематическое изображение плотности состояний электронов $g(\epsilon)$ и стабилизация уровня Ферми ϵ_F на донорном уровне ϵ_d монокристалла $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x = 0.06$ ат. %) — образец (2).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе исследовался магнетизм разбавленных магнитных полупроводников особого типа, в которых спонтанное спиновое упорядочение достигается в совокупности донорных электронов примесных атомов железа предельно низкой концентрации в полосе проводимости кристалла-матрицы HgSe . Исследовались два образца: нелегированный HgSe — образец (1) и HgSe:Fe с предельно низкой концентрацией примесных атомов железа $N_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — образец (2). В образце с такой концентрацией железа, согласно оценкам, энергия Ферми ϵ_F близка к резонансной энергии ϵ_d донорного уровня (см. рис. 1) и поэтому хорошо выполняется условие для гибридизации электронных состояний и спонтанной спиновой поляризации [6, 8, 10, 12, 13]. Монокристаллические слитки были выращены методом Бриджмена. Образцы вырезались в форме прямоугольных параллелепипедов с размерами $1 \times 2 \times 8$ мм.

Для определения содержания примесей железа в образцах проведен элементный анализ методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) с использованием спектрометра-монокроматора Optima™8000 DV (PerkinElmer®, USA). Параметры установки: спектральный диапазон — 160–900 нм, разрешающая способность — лучше 0.007 нм при 200 нм. Установлено, что содержание примесных атомов Fe в нелегированном образце HgSe — образец (1) $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что согласуется с известными значениями концентрации неконтролируемых доноров в HgSe [14]. Содержание примесных атомов железа в об-

Таблица 1. Результаты элементного анализа монокристаллов HgSe – образец (1) и $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ – образец (2): содержание примесных атомов железа

№ обр.	Содержание Fe (по загрузке), см^{-3}	Вес. %	Ат. %	$N_{\text{Fe}}, \text{см}^{-3}$
1	0	0.00025	0.0015	$3 \cdot 10^{17}$
2	$7 \cdot 10^{18}$	0.010	0.06	$1.2 \cdot 10^{19}$

разце (2) – $N_{\text{Fe}} = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (0.06 ат. %) (см. табл. 1).

Для исключения влияния кластеров FeSe и антиструктурных дефектов (междоузельных атомов Hg и вакансий Se) на формирование ферромагнетизма в исследуемых системах проведен рентгеноструктурный анализ (РСА) методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Empyrean (Panalytical®, Netherlands). В результате РСА установлена кристаллическая структура образцов (1–2) – сфалерит, пространственная группа $F43m$, постоянная решетки и фазовый состав. Оба образца однофазны и обладают кристаллическим совершенством. Параметр решетки: $a = 6.107 \text{ \AA}$ – образец (1), $a = 6.1 \text{ \AA}$ – образец (2), что согласуется с известными данными для HgSe ($a = 6.08 \text{ \AA}$) [15].

Исследование полевых зависимостей намагниченности $m(H)$ проведено на СКВИД-магнитометре MPMS-5-XL (Quantum Design Co., USA)

при $T = 300 \text{ К}$ в магнитных полях $H = \pm 50 \text{ кЭ}$ (в режиме FC). Точность установки: $10^{-8} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений полевых зависимостей удельной намагниченности $M_{\text{exp}}(H)$ монокристаллов HgSe – образец (1) и $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x = 0.06 \text{ ат. \%}$) – образец (2) при $T = 300 \text{ К}$ и процедура выделения примесного вклада $M(H)$ приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что полученные значения примесной намагниченности ($\sim 10^{-5} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$) на 3 порядка меньше измеряемой величины ($\sim 10^{-2} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$), что связано с предельно низкой концентрацией примесей железа. Экспериментальная зависимость $M_{\text{exp}}(H)$ для образца (2) содержит значительный линейный диамагнитный вклад намагниченности матрицы HgSe, настолько заметно проявляющийся в силу малости концентраций легирующей примеси Fe (0.06 ат. %), на 2 порядка меньшей, чем в разбавленных магнитных полупроводниках с концентрацией d -примесей 1–10 ат. %. Экспериментальная зависимость $M_{\text{exp}}(H)$ для нелегированного HgSe – образец (1) содержит только диамагнитный вклад, отражая отсутствие содержания неконтролируемых примесей. Наклон наблюдаемой зависимости соответствует значению диамагнитной восприимчивости $\chi_{\text{dia}} = -2.9 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г} \cdot \text{Э}$, которое согласуется с известными экспериментальными данными для HgSe [15, 16]. Намагниченность примесной электронной системы $M(H)$ образца (2) определялась разностью $M_{\text{exp}}(H) - \chi_{\text{dia}}H$. После проведения прецизионной процедуры выделения примесного вклада $M(H)$ (рис. 2) из экспериментальной зависимости получена кривая спонтанного намагничивания для исследованного образца (2) (рис. 3), которая имеет вид с насыщением, типичный для ферромагнетиков. Анализ полученной экспериментальной зависимости намагниченности $M(H)$ сводится к обсуждению значений ее основных параметров: намагниченности насыщения M_S и магнитного момента насыщения μ_S ,

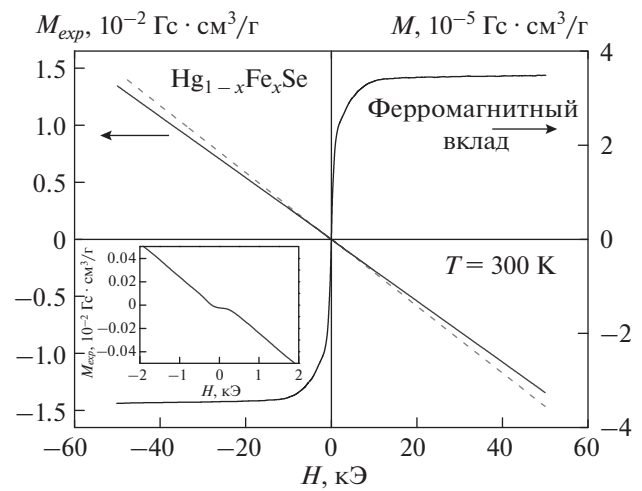


Рис. 2. Магнитополевые зависимости намагниченности $M_{\text{exp}}(H)$ при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) монокристаллов HgSe – образец (1) и $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x = 0.06 \text{ ат. \%}$) – образец (2) и выделение ферромагнитного вклада. Вставка: намагниченность образца (2) в области низких магнитных полей.

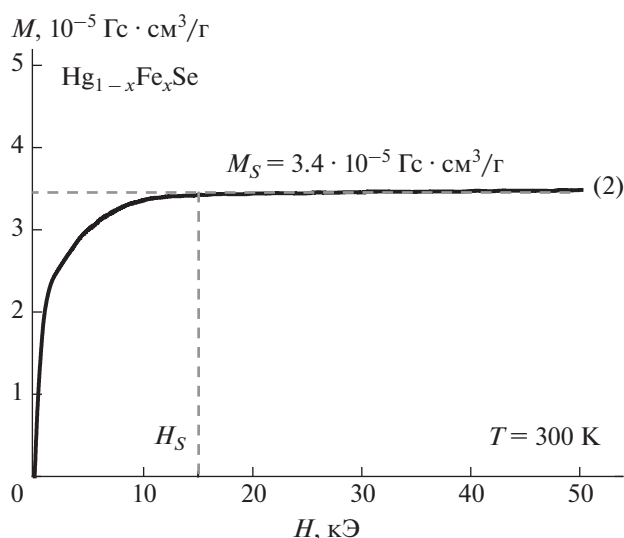


Рис. 3. Зависимость спонтанного намагничивания $M(H)$ при комнатной температуре ($T = 300$ К) монокристалла $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x = 0.06$ ат. %) – образец (2) (ферромагнитный вклад).

приходящегося на один электрон. Параметры полученной зависимости $M_S = 3.4 \cdot 10^{-5}$ Гс · см³/г и $\mu_S = 4.1 \cdot 10^{-3}$ $\mu_B/1\bar{e}$ отвечают слабому ферромагнетизму. Установлено, что поле насыщения $H_S \sim 15.6$ кЭ (рис. 3) при комнатной температуре ($T = 300$ К) намного меньше по величине, чем H_S при низких температурах $T = 5$ К ($H_S \sim 40$ кЭ [12]), и также характерно для типичных ферромагнетиков. Таким образом, наблюдение кривой намагничивания, характерной для магнитоупорядоченных систем, подтверждает, что обменное взаимодействие между донорными электронами проводимости в системе HgSe:Fe достаточно сильное и сохраняется при высоких температурах, вплоть до комнатной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые при комнатной температуре ($T = 300$ К) в разбавленном магнитном полупроводнике $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.06$ ат. %) обнаружен высокотемпературный ферромагнетизм нового типа, который ранее был предсказан нами теоретически. Установлено, что вид кривых намагничивания и значения магнитных параметров свидетельствуют о наличии спинового упорядочения, обусловленного обменным взаимодействием донорных электронов проводимости в условиях гибридизации. Природа обнаруженного спонтанного магнетизма имеет характер, подобный низкотемпе-

ратурному ферромагнетизму ($T = 5$ К), детально исследованному на этих системах ранее.

Авторы выражают благодарность Л.Д. Паранчич (Черновицкий национальный университет, г. Черновцы, Украина) за предоставленные монокристаллические слитки, а также – А.Ф. Губкину за помощь в проведении магнитных измерений. Рентгеноструктурные исследования и магнитные измерения проведены на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Работа выполнена в рамках темы государственного задания “Электрон” (гос. рег. № 122021000039-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dietl T., Ohno H. // Rev. Mod. Phys. 2014. V. 86. P. 187.
2. Wang H., Sun S., Lu J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. Art. No. 2002513.
3. Xue J., Yan H., Lui W. et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2021. V. 34. P. 7.
4. Yu. S., Zhao G., Peng Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 690.
5. Kabir F., Murtaga A., Saeed A. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 10734.
6. Окулов В.И., Сабирзянова Л.Д., Курмаев Э.З. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. С. 80; Okulov V.I., Sabirzyanova L.D., Kurmaev E.Z. et al. // JETP Lett. 2005. V. 81. P. 72.
7. Окулов В.И., Памятных Е.А., Силин В.П. // ФНТ. 2011. Т. 37. С. 1001; Okulov V.I., Pamyatnykh E.A., Silin V.P. // Low Temp. Phys. 2011. V. 37. P. 798.
8. Лончаков А.Т., Окулов В.И., Говоркова Т.Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. № 6. С. 444; Lonchakov A.T., Okulov V.I., Govorkova T.E. et al. // JETP Lett. 2012. V. 96. No. 6. P. 405.
9. Окулов В.И., Говоркова Т.Е., Жевстовских И.В. и др. // ФНТ. 2013. Т.39. № 4. С. 493; Okulov V.I., Govorkova T.E., Zhevstovskikh et al. // Low Temp. Phys. 2013. V. 39. No. 4. P. 384.
10. Говоркова Т.Е., Лончаков А.Т., Окулов В.И. и др. // ФНТ. 2015. Т. 41. С. 202; Govorkova T.E., Lonchakov A.T., Okulov V.I. et al. // Low Temp. Phys. 2015. V. 41. No. 2. P. 154.
11. Говоркова Т.Е., Окулов В.И. // ФНТ. 2018. Т. 44. С. 1562; Govorkova T.E., Okulov V.I. // Low Temp. Phys. 2018. V. 44. No. 11. P. 1221.
12. Говоркова Т.Е., Окулов В.И., Окулова К.А. // ФНТ. 2019. Т. 45. С. 270; Govorkova T.E., Okulov V.I., Okulova K.A. // Low Temp. Phys. 2019. V. 45. P. 234.
13. Говоркова Т.Е., Окулов В.И. // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 60; Govorkova T.E., Okulov V.I. // Phys. Solid State. 2022. V. 64. No. 1. P. 58.
14. Цидильковский И.М. // ФТП. 1990. Т. 24. С. 593.
15. Furdyna J.K., Kossut J. Diluted magnetic semiconductors. N.Y.: Academic Press, 1988.
16. Singh S., Singh P. // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V. 41. P. 135.

**Room temperature ferromagnetism of a crystalline semiconductor compound
 $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ at extremely low concentration of impurity iron atoms ($x \leq 0.06$ at %)**

T. E. Govorkova^{a,*}, V. I. Okulov^a, E. A. Pamyatnykh^b, V. S. Gaviko^a, V. T. Surikov^c

^a *Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia*

^b *Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia*

^c *Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia*

**e-mail: govorkova@imp.uran.ru*

On the single crystals of $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x \leq 0.06$ at %) with an extremely low concentration of the impurity iron atoms at room temperature ($T = 300$ K), high-temperature ferromagnetism of a new type in a impurity donor electron system was experimentally discovered.

УДК 538.93

ВКЛАД СОСТОЯНИЙ НА ИНТЕРФЕЙСАХ В ТЕРАГЕРЦОВУЮ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ В СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ С ИНВЕРСНЫМ СПЕКТРОМ

© 2023 г. А. С. Казаков^{1, *}, А. В. Галеева¹, А. И. Артамкин¹, А. В. Иконников¹,
С. Н. Чмырь¹, С. А. Дворецкий², Н. Н. Михайлов², М. И. Банников³,
С. Н. Данилов⁴, Л. И. Рябова⁵, Д. Р. Хохлов^{1, 3}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Физический факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук”,
Новосибирск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Университет Регенсбурга, Регенсбург, Германия

⁵Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: askazakov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Экспериментально выявлены различия электронных состояний в топологических материалах на основе эпитаксиальных пленок $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, с необходимостью формирующихся на границах топологической фазы с вакуумом и с тривиальным буфером в областях гетероперехода. Было продемонстрировано, что наблюдаемая в указанных структурах PT -симметричная терагерцовая фотопроводимость обусловлена именно состояниями в области интерфейсов топологическая пленка/тривиальный буфер (или покровный слой).

DOI: 10.31857/S0367676523701466, EDN: VLPVZT

ВВЕДЕНИЕ

Физика топологических изоляторов (ТИ) — одно из наиболее актуальных и динамично развивающихся направлений современной физики конденсированного состояния. В ТИ энергетические термы, соответствующие валентной зоне и зоне проводимости, оказываются инвертированными благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию. Как следствие, в приповерхностной области ТИ с необходимостью возникают двумерные электронные состояния, характеризующиеся линейным дираковским законом дисперсии и жесткой связью между направлениями векторов квазиимпульса и спина электрона [1]. Двумерные электронные состояния с линейным законом дисперсии могут образовываться не только на границе объемных ТИ, но и в гетероструктурах в области гетеропереходов тривиальный буфер/топологическая пленка [1–3]. Ранее предполагалось, что двумерные топологические

состояния, сформированные на различных типах границ топологической фазы, имеют аналогичные свойства [1].

Твердые растворы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ обладают рядом отличительных свойств по сравнению с другими ТИ. HgTe характеризуется инверсной упорядоченностью зонной структуры и формирует топологическую фазу, что было однозначно экспериментально подтверждено ARPES [4, 5]. Замещение Hg и увеличение мольной доли Cd в твердом растворе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ приводит к фазовому переходу от топологической фазы к тривиальной при $x = 0.16$ ($T = 0$) [6–9]. В сравнении с большинством других объемных ТИ, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ характеризуется сравнительно низкими концентрациями носителей заряда в объеме активного слоя [10, 11], что способствует изучению электронного транспорта посредством топологических состояний на фоне проводимости по объему. В частности, это позволяет изучать целый ряд фотоэлек-

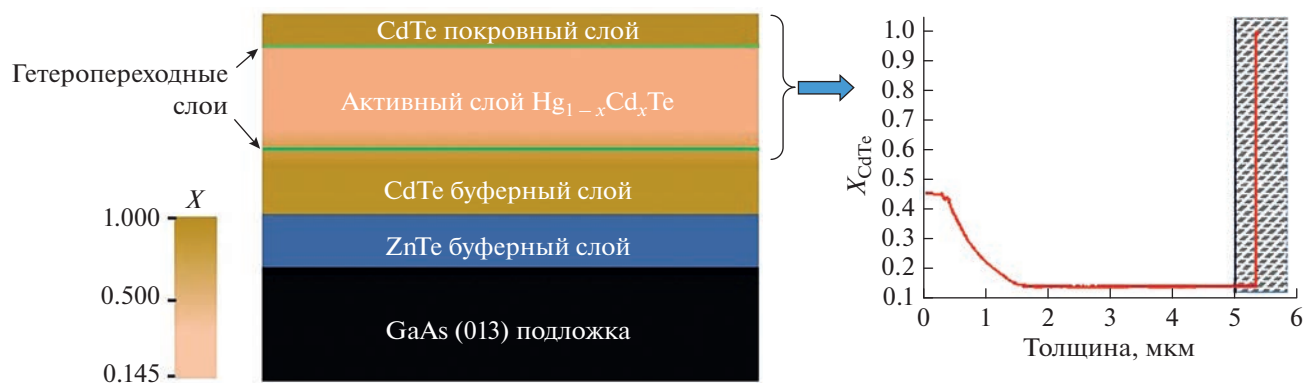


Рис. 1. Принципиальная схема изучаемой гетероструктуры. График на правой части рисунка отображает распределение содержания CdTe x в активном слое структуры. Заштрихованная область соответствует удаленному слою в травленной структуре.

трических эффектов, например, фотопроводимость [12–17] в топологической фазе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Особо отметим наблюдавшуюся в 3D пленках $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ в работе [18] нехарактерную PT -симметричную фотопроводимость в условиях возбуждения терагерцовым лазерным излучением.

Измерения фотопроводимости в работе [18] были проведены при температуре $T = 4.2$ К в магнитных полях до 4 Тл в геометрии Фарадея. Амплитуда фотопроводимости не является четной функцией магнитного поля, тем самым нарушая T -симметрию (обращения знака времени). Кроме того, на зеркально-противоположных потенциальных контактах мостика Холла фотопроводимость также принципиально различается, тем самым нарушая P -симметрию (пространственную четность). В то же время, одновременная смена пары контактов на зеркальную и направления магнитного поля на противоположное сохраняет качественный вид фотоотклика, что свидетельствует о сохранении PT -симметрии.

Целью настоящей работы являлось выявление элемента гетероструктуры, отвечающего за проявление PT -симметричной фотопроводимости. В частности, показано, что проявление эффекта обусловлено свойствами интерфейса топологическая пленка/тривиальный буфер (покрывной слой), а не границей топологической фазы с вакуумом, на которой с помощью ARPES [4, 5] также было экспериментально подтверждено формирование спин-поляризованных электронных состояний с дираковским законом дисперсии.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изучена фотопроводимость, индуцированная терагерцовыми лазерными импульсами, в гетероструктурах на основе 3D $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Образцы

синтезированы методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке полуизолирующего GaAs [10, 11]. Гетероструктуры имеют следующую последовательность слоев: буферные слои ZnTe и CdTe, варизонный переходный слой $\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Te}$ (~1.2 мкм) с высоким содержанием Cd, рабочий слой $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (~4 мкм), закрывающий слой CdTe с толщиной порядка 10 нм (рис. 1). Содержание Cd в рабочей зоне структуры $x = 0.145$ соответствует топологической фазе. Вариация состава u в гетеропереходной области между активным слоем и тривиальным буфером осуществляется плавно, тогда как гетеропереход между рабочей зоной и закрывающим слоем характеризуется резким изменением состава твердого раствора. Состав твердого раствора в процессе синтеза контролировался *in situ* с помощью эллипсометрии [11].

Изучены два типа структур: изначальная и со стравленным закрывающим слоем (рис. 1, заштрихованная область). Удаление покрывного слоя структуры производилось с помощью химического травления в растворе на основе $\text{HBr} + 0.01\% \text{Br}_2$.

Холловские мостики стандартной конфигурации с характерными размерами $5 \times 0.5 \text{ мм}^2$ были изготовлены с помощью фотолитографии. Все изученные образцы имели n -тип проводимости и концентрацию свободных электронов в объеме порядка $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при температуре жидкого гелия.

Терагерцовое излучение генерировалось импульсным газовым NH_3 лазером с длительностью импульса ~ 100 нс. Частота лазерного излучения изменялась от 1.07 до 3.3 ТГц, мощность достигала 10 кВт [19, 20]. Фотопроводимость изучалась при $T = 4.2$ К в условиях приложения магнитного поля до 0.5 Тл в геометрии Фарадея. Условимся считать направление магнитной индукции положительным — B^+ — в случае если индукция маг-

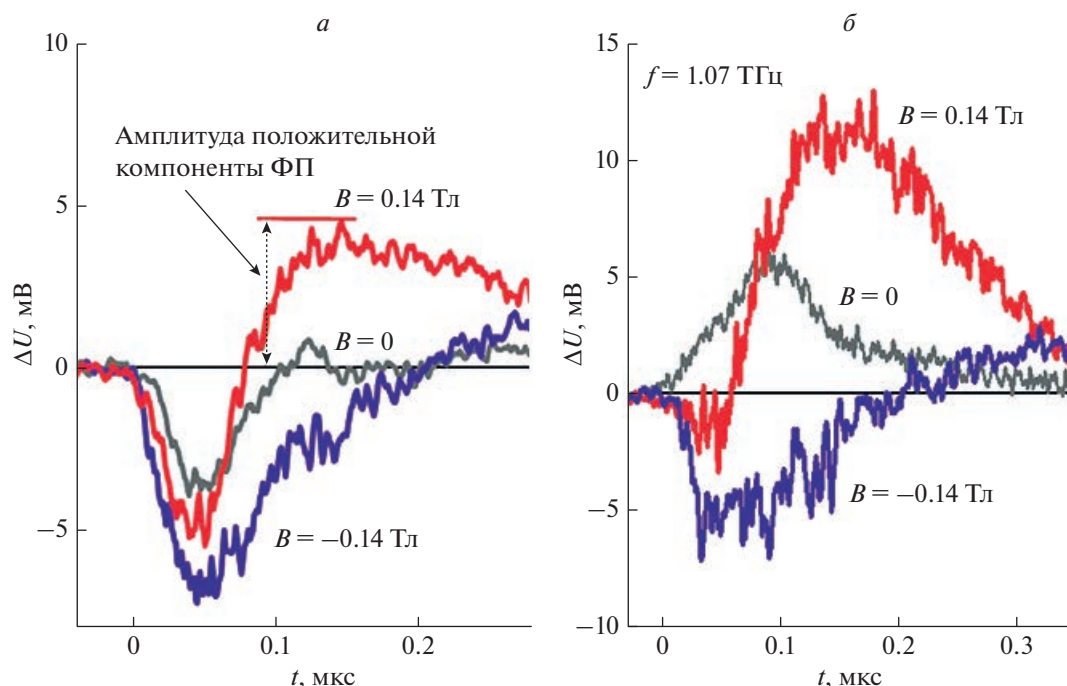


Рис. 2. Кинетики терагерцового фотоотклика, измеренные в исходной (а) и травленной (б) структурах в условиях отсутствия и приложения магнитного поля различных направлений $B = 0, \pm 0.14$ Тл. Схема измерений подобрана таким образом, что положительное значение ΔU соответствует положительной фотопроводимости, а отрицательное ΔU — отрицательной фотопроводимости. Частота терагерцового излучения $f = 1.07$ ТГц.

нитного поля сонаправлена с потоком падающего излучения. В противном случае — отрицательным (B^-).

Сначала рассмотрим исходную структуру, кинетика сигнала фотопроводимости в которой представлена на рис. 2а. В нулевом магнитном поле фотоотклик в начале импульса отрицательный, далее — знакопеременный. С ростом магнитного поля B^+ положительная компонента фотоотклика существенно возрастает. Амплитуда этой компоненты A (см. определение на рис. 2а) достигает максимума в магнитном поле $B^+ \approx 0.15$ Тл и снижается при дальнейшем увеличении амплитуды поля (см. красные закрашенные точки на рис. 3а). В магнитном поле противоположного направления B^- положительная компонента фотопроводимости практически отсутствует вне зависимости от амплитуды поля. Необходимо отметить, что для зеркально-противоположной пары потенциальных контактов (см. вставку на рис. 3а) положительная фотопроводимость ведет себя противоположным же образом: проявляется в отрицательных магнитных полях B^- и подавляется в условиях приложения положительного магнитного поля B^+ (рис. 3а, пустые красные точки). Таким образом, как и в работе [18], положи-

тельная компонента фотопроводимости демонстрирует PT -симметричный характер.

Стравливание 10-нанометрового покровного слоя приводит к существенному изменению кинетики и амплитуды фотопроводимости. В отсутствие магнитного поля фотопроводимость становится положительной, тогда как отрицательная компонента начинает проявляться только при приложении магнитного поля (рис. 2б). Положительная компонента фотопроводимости по-прежнему демонстрирует PT -симметричное поведение, но амплитуда увеличивается в несколько раз в сравнении с исходной структурой (рис. 3, синие точки).

Кроме того, изучена зависимость терагерцовой фотопроводимости от нормальной и тангенциальной компонент магнитного поля. Для оценки вкладов различных компонент магнитного поля образец поворачивался вокруг вертикальной оси (см. вставку на рис. 4). В условиях приложения ненулевого магнитного поля (рис. 4, красные точки) амплитуда положительной фотопроводимости хорошо аппроксимируется функцией $\cos(\alpha)$. В отсутствие магнитного поля (рис. 4, черные точки) поворот образца, приводящий также к изменению угла падения терагерцового излучения, практически не влияет на величину положительной фотопроводимости.

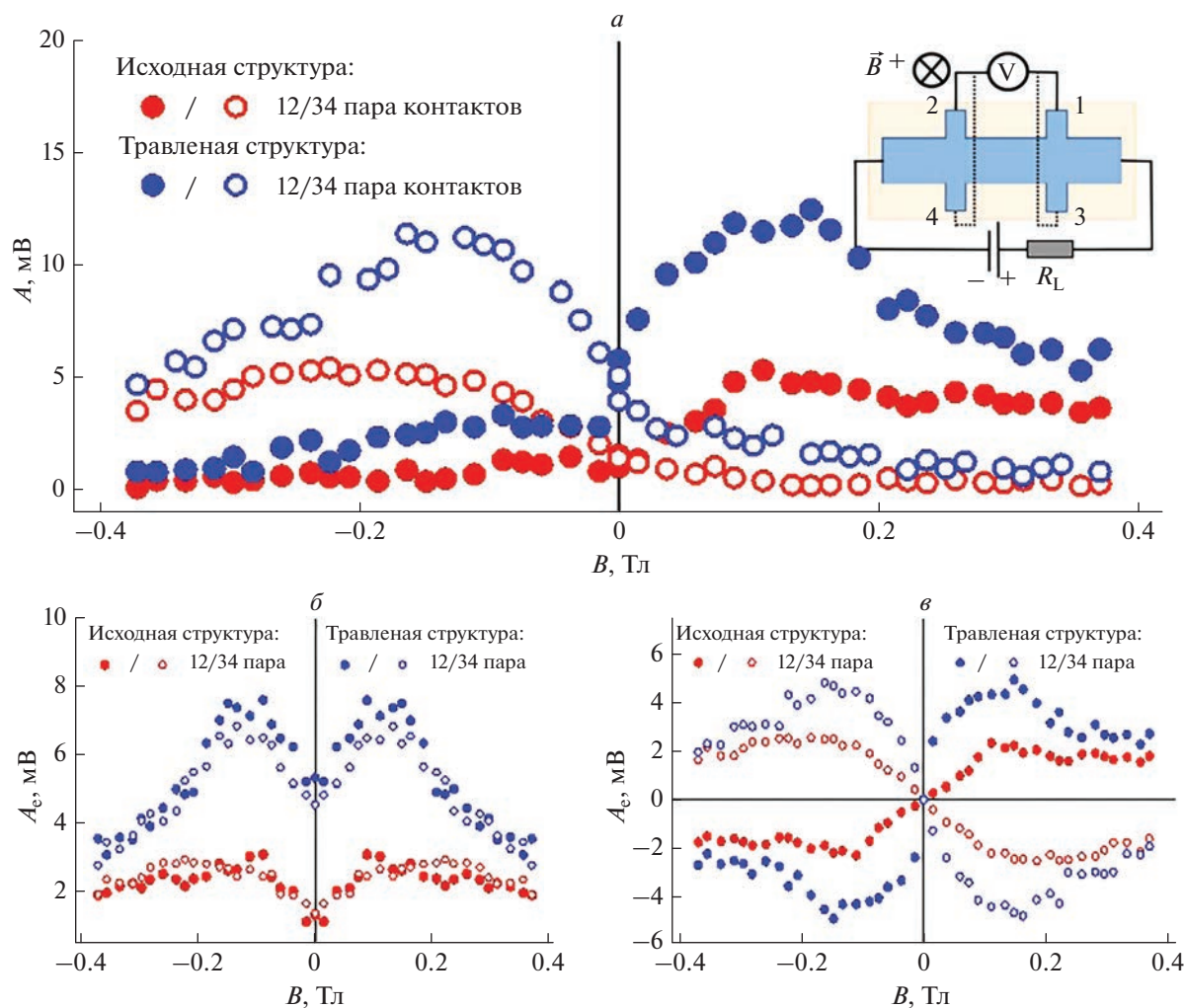


Рис. 3. Магнитолевая зависимость амплитуды положительной компоненты фотопроводимости. На панели (а) представлена магнитолевая зависимость амплитуды положительной компоненты фотоотклика. На панелях (б) и (в) отображены зависимости четной и нечетной составляющих положительной компоненты фотопроводимости. Измерения осуществлены с пар потенциальных контактов 1–2 (закрашенные точки) и 3–4 (открытые точки) исходного (красные точки) и травленого (черные точки) образцов. Частота излучения $f = 1.07$ ТГц.

Ключевые особенности наблюдаемых эффектов не зависели от частоты излучения, варьируемой в пределах от 1.07 до 3.3. ТГц, также как и от поляризации — линейной или циркулярной.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика регистрируемого фотоотклика имеет сложный характер, обусловленный вкладами нескольких различных компонент, имеющих как положительный, так и отрицательный знак. Отрицательная компонента фотопроводимости является четной функцией магнитного поля и практически не отличается для двух зеркально-противоположных пар потенциальных контактов мостика Холла. В предыдущих наших работах было продемонстрировано, что этот вклад в фотопроводимость обусловлен разогревом электрон-

ного газа терагерцовым излучением, что приводит к снижению подвижности и, следовательно, к отрицательной фотопроводимости [16, 17].

Положительная компонента фотопроводимости демонстрирует асимметричное в магнитном поле поведение, а также зависит от расположения пары потенциальных контактов на мостике Холла. Феноменологически, положительная компонента фотопроводимости может быть интерпретирована в виде суммы четного A_e и нечетного A_o в магнитном поле вкладов. Разложение амплитуды положительного фотоотклика A на соответствующие четный A_e и нечетный A_o вклады для двух изученных структур приведена на рис. 3б и 3в, соответственно. Из рис. 3 видно, что четная по магнитному полю компонента A_e практически не отличается на зеркально-противоположных па-

рах потенциальных контактов, тогда как нечетная компонента A_o , измеренная на противоположных сторонах образца имеет одинаковую амплитуду, но разные знаки.

Представленное на рис. 3 разложение фотоотклика на компоненты имеет вполне определенный физический смысл. В соответствии с [21], нечетная в магнитном поле компонента отвечает за возникновение киральной нелокальной фотопроводимости. В нелокальной геометрии измерений, исключая вклад объемного транспорта, фотоиндуцированные терагерцовым излучением токи текут вдоль края образца. Киральность фототоков меняется как при изменении направления магнитного поля, так и при смене полярности приложенного напряжения смещения. Краевые фототоки отсутствуют в отсутствие магнитного поля или смещения. По всей видимости, в стандартной геометрии Холла, используемой в данной работе, киральные нелокальные фототоки складываются с объемными фототоками на одном конце образца и компенсируют друг друга на другом, что приводит к возникновению нечетного в магнитном поле вклада в фотоотклик и PT -симметричному характеру фотопроводимости.

Симметричная в магнитном поле компонента фотопроводимости A_e может быть обусловлена генерационными процессами в объеме структуры. Ответ на вопрос о том, какой именно элемент гетероструктуры ответственен за проявление нечетной в магнитном поле компоненты A_o , не столь очевиден.

Прежде всего, очевидно, что объем структуры не может быть таковым элементом ввиду протекания фотоиндуцированных токов вдоль края образца. Таким образом, только боковые поверхности пленки и края интерфейсов топологическая пленка/тривиальный буфер и топологическая пленка/покровный слой могут быть ответственны за проявление асимметричной в магнитном поле фотопроводимости. Рассмотрим эти варианты подробнее.

В рамках предположения о том, что киральные фототоки текут вдоль боковых поверхностей пленки, т.е. в области между топологической пленкой и вакуумом, травливание покровного слоя структуры должно приводить к исчезновению эффекта. Действительно, вследствие удаления закрывающего слоя, верхняя поверхность структуры также становится интерфейсом между топологической фазой и вакуумом, поэтому возникающие фототоки, текущие вдоль боковых поверхностей, должны шунтироваться токами вдоль верхней границы пленки. Однако экспериментальные результаты однозначно демонстрируют значительный рост PT -симметричной компоненты фотопроводимости в результате удаления покровного слоя (рис. 3).

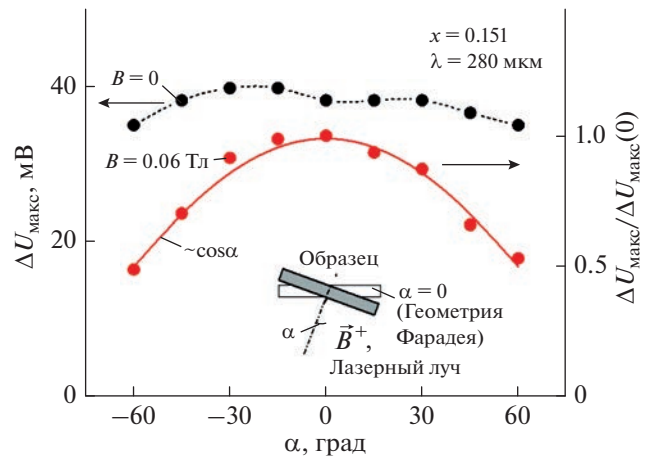


Рис. 4. Зависимость амплитуды положительной компоненты фотопроводимости от угла поворота образца в условиях приложения магнитного поля $B = 0.06$ Тл (красные точки) и в отсутствие магнитного поля (черный). Красная кривая — функция $\cos(\alpha)$. Частота терагерцового излучения $f = 1.07$ ТГц.

Дополнительным аргументом в пользу предположения об определяющем вкладе интерфейса топологическая пленка/тривиальный буфер в положительную PT -симметричную фотопроводимость является косинусоидальная зависимость амплитуды фотоотклика от угла поворота образца. Действительно, если бы основной вклад в эффект асимметрии терагерцового фотоотклика вносили бы боковые поверхности структуры, это бы означало, что за проявление эффекта ответственна тангенциальная по отношению к боковым поверхностям компонента вектора индукции магнитного поля. В таком случае в результате поворота образца вокруг вертикальной оси на угол $\alpha = 90^\circ$ по крайней мере для двух боковых поверхностей тангенциальная компонента индукции магнитного поля не обращалась бы в 0. Следовательно, зависимость, приведенная на рис. 4, в таком случае не аппроксимировалась бы с хорошей точностью функцией $\cos(\alpha)$. Таким образом, определяющий вклад в проявление эффекта асимметрии вносят именно интерфейсы топологическая пленка — тривиальный буфер (покровный слой).

Необходимо отметить, что микроскопическая природа возникновения киральных нелокальных фотоиндуцированных токов, приводящих к PT -симметричному характеру фотопроводимости, остается неизвестной.

Тем не менее, представленные результаты указывают, что область гетероперехода топологическая пленка/тривиальный буфер (покровный слой) является элементом структуры, ответственным за проявление эффекта асимметричной в магнитном поле фотопроводимости. Интерфейс

топологическая пленка/вакуум такими свойствами не обладает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было показано, что электронные состояния, формирующиеся на интерфейсах топологическая пленка/тривиальная фаза и топологическая пленка/вакуум обладают различными свойствами. В частности, показано, что вклад в PT -симметричную терагерцовую фотопроводимость в 3D пленках на основе топологической фазы $Hg_{1-x}Cd_xTe$ вносят именно состояния на интерфейсах рабочий слой/буфер (покрывной слой), а не интерфейсы пленка/вакуум. Предложена качественная модель, связывающая PT -симметричную фотопроводимость с нелокальной киральной терагерцовой фотопроводимостью, а также предложен способ выделения вклада киральной нелокальной фотопроводимости из измерений, проведенных в рамках геометрии Холла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-02-00034). С.Н. Данилов благодарен Volkswagen Stiftung Program (97738) за поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hasan M.Z., Kane C.L. // *Rev. Mod. Phys.* 2010. V. 82. P. 3045.
2. Волков Б.А., Панкратов О.А. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 4. С. 145; Volkov B.A., Pankratov O.A. // *JETP Lett.* 1985. V. 42. No. 4. P. 145.
3. Volkov B.A., Pakhomov S.V., Pankratov O.A. // *Solid State Commun.* 1987. V. 61. No. 2. P. 93.
4. Brüne C., Liu C.X., Novik E.G. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. Art. No. 126803.
5. Liu C., Bian G., Chang T.R. et al. // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. Art. No. 115436.
6. Rogalski A. // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. P. 2267.
7. Weiler M. *Semiconductors and semimetals*. New York: Academic press, 1981. P. 119.
8. Orlita M., Basko D.M., Zholudev M.S. et al. // *Nature Physics*. 2014. V. 10. P. 233.
9. Teppe F., Marcinkiewicz M., Krishtopenko S.S. et al. // *Nature Commun.* 2016. V. 7. Art. No. 12576.
10. Dvoretzky S., Mikhailov N., Sidorov Y. et al. // *J. Electron. Mater.* 2010. V. 39. P. 918.
11. Varavin V.S., Dvoretzky S.A., Liberman V.I. et al. // *J. Cryst. Growth*. 1996. V. 159. P. 1161.
12. Ruffenach S., Kadykov A., Rumyantsev V.V. et al. // *APL Materials*. 2017. V. 5. No. 3. Art. No. 035503.
13. Kvon Z.D., Danilov S.N., Mikhailov N.N. et al. // *Physica E*. 2008. V. 40. No. 6. P. 1885.
14. Savchenko M.L., Otteneder M., Dmitriev I.A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 117. Art. No. 201103.
15. Ярошевич А.С., Квон З.Д., Гусев Г.М., Михайлов Н.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. № 2. С. 107; Yaroshevich A.S., Kvon Z.D., Gusev G.M., Mikhailov N.N. // *JETP Lett.* 2020. V. 111. No. 2. P. 121.
16. Галеева А.В., Артамкин А.И., Михайлов Н.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 3. С. 156; Galeeva A.V., Artamkin A.I., Mikhailov N.N. et al. // *JETP Lett.* 2017. V. 106. P. 162.
17. Galeeva A.V., Artamkin A.I., Kazakov A.S. et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. P. 1035.
18. Galeeva A.V., Kazakov A.S., Artamkin A.I. et al. // *Sci. Reports*. 2020. V. 10. P. 2377.
19. Ганичев С.Д., Емельянов С.А., Ярошецкий И.Д. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. № 7. С. 297; Ganichev S.D., Emel'yanov S.A., Yaroshetskii I.D. // *JETP Lett.* 1982. V. 35. P. 368.
20. Bel'kov V.V., Ganichev S.D., Schneider P. et al. // *Solid State. Commun.* 2003. V. 128. P. 283.
21. Kazakov A.S., Galeeva A.V., Artamkin A.I. et al. // *Sci. Reports*. 2021. V. 11. P. 1587.

Interface electronic states contribution into terahertz photoconductivity in structures based on $Hg_{1-x}Cd_xTe$ with inverted energy spectrum

A. S. Kazakov^{a,*}, A. V. Galeeva^a, A. I. Artamkin^a, A. V. Ikonnikov^a, S. N. Chmyr^a, S. A. Dvoretzkiy^b, N. N. Mikhailov^b, M. I. Bannikov^c, S. N. Danilov^d, L. I. Ryabova^e, D. R. Khokhlov^{a,c}

^aLomonosov Moscow State University, Physics Department, Moscow, 119991 Russia

^bRzhanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^cLebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^dUniversity of Regensburg, Regensburg, D-93053 Germany

^eLomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: askazakov@physics.msu.ru

We show the differences in the necessarily formed electronic states at the boundaries of the topological phase with a vacuum and with a trivial buffer in the regions of heterojunction in topological materials based on epitaxial films $Hg_{1-x}Cd_xTe$. It was demonstrated that the PT -symmetric terahertz photoconductivity observed in these structures is due precisely to the states in the region of the topological film/trivial buffer (or cap-layer) interfaces.

УДК 535.37

О ФОРМЕ ЛИНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЗОНА–АКЦЕПТОР В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© 2023 г. И. А. Кокурин^{1, 2, *}, Н. С. Аверкиев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва”,
Саранск, Россия

*E-mail: ivan.a.kokurin@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Предложено теоретическое объяснение формы длинноволнового края линии люминесценции, обусловленной рекомбинацией свободного электрона и дырки нейтрального акцептора. Во внимание принято образование комплексов, в которых одна дырка локализована полем двух притягивающих ионов (A_2^- комплексы), и последующая рекомбинация дырок таких комплексов с электронами зоны проводимости. Кулоновское отталкивание в конечном состоянии после рекомбинации и разброс комплексов по величине межцентрового расстояния обеспечивают протяженный длинноволновый хвост линии люминесценции, сравнимый по величине с энергией ионизации одиночного акцептора.

DOI: 10.31857/S0367676523701478, EDN: VLVYLH

ВВЕДЕНИЕ

Оптическая спектроскопия, и люминесценция, в частности, продолжает оставаться одним из основных методов исследования примесей и дефектов в полупроводниках. В последние десятилетия объект исследования сместился от объемных материалов в сторону низкоразмерных структур, где важным может быть присутствие даже одиночной примеси или дефекта.

Линия $(e - A^0)$, определяемая рекомбинацией электронов зоны проводимости с дырками, локализованными на акцепторах, наблюдалась в огромном количестве полупроводниковых материалов, в том числе и в GaAs [1–4]. Отметим, что характерная форма линии зона-акцептор (асимметрия и протяженный длинноволновый хвост) в образцах со средним и высоким уровнем легирования имеет место не только для объемных материалов, но проявляется и в низкоразмерных структурах (квантовых ямах, нанопроводах и пр.) [5–7].

Впервые на асимметрию полосы фотolumинесценции (ФЛ) зона-акцептор, судя по всему, было указано Вильямсом и Беббом [8], в свете того, что существовавшая на тот момент теория Иглса [9] объясняла только положение максиму-

ма и коротковолновый край линии. Указанные спектры ФЛ были получены при достаточно высоких температурах (выше 15 К), что фактически исключало объяснение на языке наложения линий связанного экситона, являющихся к тому же весьма узкими. Уширение линии $(e - A^0)$, которое можно ввести в модель Иглса учетом случайного (гауссового) разброса величин энергии связи акцептора E_{A^0} и ширины запрещенной зоны E_g [10] (это наиболее актуально для квантовых ям [5]) делало длинноволновый край теоретических спектров более пологим, но все же было не в состоянии покрыть весьма протяженный низкоэнергетический хвост. Кроме того, при более низких температурах этот хвост сохранялся даже на фоне появлявшейся линии донорно-акцепторной (ДА) рекомбинации [10]. Хотя следует отметить, что в [10] указанный вопрос не обсуждался.

В недавней нашей работе [11] были рассмотрены уровни энергии комплекса A_2^- , т.е. состояния одиночной дырки, локализованной в поле двух притягивающих центров. Также было указано, что излучательная рекомбинация электрона зоны проводимости с дыркой комплекса A_2^- может слу-

жить объяснением длинноволнового хвоста полосы ФЛ, связанной с акцепторами. Следует отметить, что в легированных полупроводниках комплексы A_2^- могут возникать динамически при межзонном оптическом возбуждении и последующей рекомбинации на акцептор. Напротив, в компенсированных образцах p -типа такие комплексы могут существовать и в равновесии.

В настоящей работе представлена детальная микроскопическая теория, описывающая ФЛ в случае оптического перехода $(e - A_2^-)$. Мы будем изучать переход $(e - A_2^-)$ в упрощенной модели, рассматривая связанные состояния дырки мелкого комплекса A_2^- вблизи края простой зоны с изотропной эффективной массой. Аналогичное приближение использовалось в [9] для мелкого акцептора. Тем не менее, данное приближение оказывается оправданным для расчета рекомбинационного излучения термализованных носителей при не слишком высоких температурах.

Работа организована следующим образом. Сначала мы рассмотрим структуру уровней комплекса A_2^- в указанном приближении. Затем рассчитаем форму линии ФЛ, связанной с переходом $(e - A_2^-)$. После этого будет проведено обсуждение полученных результатов, проделаны соответствующие оценки, а также оговорены пределы применимости полученных результатов.

УРОВНИ ЭНЕРГИИ A_2^- КОМПЛЕКСА

Прежде чем перейти к расчету спектров ФЛ связанной с переходами $(e - A^0)$ и $(e - A_2^-)$, найдем энергию и волновую функцию основного состояния комплекса A_2^- , считая его уровни мелкими, находящимися вблизи края простой валентной зоны со скалярной эффективной массой m_v . В прямозонных материалах, таких как GaAs, данный расчет скорее соответствует донорному комплексу D_2^+ .

Гамильтониан системы, учитывающий притяжение единственной дырки к ионам A и B , а также межзонное отталкивание, напоминает гамильтониан молекулярного иона водорода H_2^+ с точностью до перенормировок эффективной массы и диэлектрического экранирования [12, 13]. В безразмерных единицах он имеет вид

$$H = -\nabla^2 - \frac{2}{r_A} - \frac{2}{r_B} + \frac{2}{R}. \quad (1)$$

Здесь длины выражены в единицах боровского радиуса, $a_B = \epsilon \hbar^2 / m_v e^2$, а энергии в единицах эффективного Ридберга, $E_0 = m_v e^4 / 2\epsilon^2 \hbar^2$, совпадающего в данном случае с энергией ионизации одиночного акцептора A^0 , ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость, $r_{A(B)}$ — расстояние от носителя до соответствующего иона A или B , R — межзонное (межцентровое) расстояние. Известно, что уравнение Шредингера с гамильтонианом (1) допускает разделение переменных в эллипсоидальных координатах и последующее численное решение. Тем не менее, поскольку для дальнейших расчетов нам необходим явный вид огибающих комплекса A_2^- , воспользуемся приближением, аналогичным известному из квантовой химии методу молекулярных орбиталей (МО), когда приближенная волновая функция представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). В нашем случае это означает, что волновая функция комплекса A_2^- получается линейной комбинацией волновых функций акцептора A^0 , центрованных в точках A и B , имеющих радиус-векторы $\vec{R}_{A(B)} = (0, 0, \mp R/2)$. Волновая функция представляется в виде

$$\Psi_{\pm}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2[1 \pm S(R)]}} [\varphi(r_A) \pm \varphi(r_B)], \quad (2)$$

то есть является либо симметричной, либо антисимметричной по перестановке центров. Здесь $\varphi(r) = \pi^{-1/2} \alpha^{3/2} e^{-\alpha r} - 1s$ водородоподобные состояния акцептора A^0 , α — вариационный параметр, а межцентровой интеграл перекрытия $S(\alpha, R)$, обеспечивающий правильную нормировку волновой функции, легко вычисляется в эллипсоидальных координатах [12, 13]

$$S(\alpha, R) = e^{-\alpha R} \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} (\alpha R)^2 \right]. \quad (3)$$

Решение спектральной задачи хорошо известно. Вариационное уравнение для определения зависимости энергии уровней комплекса от межцентрового расстояния имеет вид:

$$E_{\pm}(\alpha, R) = \alpha^2 - 2\alpha + \frac{2}{R} - \frac{J(\alpha, R) \pm K(\alpha, R)}{1 \pm S(\alpha, R)}. \quad (4)$$

Здесь помимо интеграла перекрытия появляются кулоновский $J(\alpha, R) = \int dV \varphi^2(r_A) \frac{2}{r_B}$ и резонансный $K(\alpha, R) = \int dV \varphi(r_A) \varphi(r_B) \frac{2}{r_A}$ интегралы,

вычисление которых в эллипсоидальных координатах дает

$$J(\alpha, R) = \frac{2}{R} \left[1 - (1 + \alpha R) e^{-2\alpha R} \right], \quad (5)$$

$$K(\alpha, R) = 2\alpha(1 + \alpha R) e^{-\alpha R}. \quad (6)$$

Минимизируя по вариационному параметру α выражение (4) при фиксированном R , приходим к зависимости уровней энергии $E_{\pm}$ от межзонного расстояния, изображенной на рис. 1. Здесь основному состоянию соответствует уровень энергии E_+ и симметричная по перестановке ионов волновая функция $\Psi_+(\vec{r})$. Учет энергии кулоновского отталкивания ионов в (4) позволит оценить в дальнейшем минимальный размер R комплекса, который может существовать в кристалле и участвовать в излучательной рекомбинации.

Следует отметить, что погрешность вариационного расчета при вычислении энергии основного состояния комплекса A_2^- (молекулярного иона водорода H_2^+) не превышает 5% [14]: максимальная погрешность имеет место при $R \sim 1$, а в пределах $R \rightarrow 0$ и $R \rightarrow \infty$ результат совпадает с точным решением.

РАСЧЕТ ФОРМЫ ЛИНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Вероятность оптического перехода с рекомбинацией электрона и дырки в приближении огибающих функций определяется не только межзонным матричным элементом оператора импульса P_{cv} , но и электрон-дырочным интегралом перекрытия I_{eh} , который для случая рекомбинации свободного электрона с волновым вектором $\vec{k}$ и локализованной дырки имеет вид

$$I_{eh}(\vec{k}) = V^{-1/2} \int dV e^{i\vec{k}\vec{r}} \Psi(\vec{r}), \quad (7)$$

где $\Psi(\vec{r})$ — огибающая волновая функция локализованной дырки, V — объем кристалла. Далее будет рассмотрена рекомбинация квазиравновесных (термализованных) носителей, а дырки будут рассматриваться только в основном состоянии соответствующего комплекса, A^0 или A_2^- . В этом случае в качестве дырочной огибающей $\Psi(\vec{r})$ следует использовать $\phi(r)$ и $\Psi_+(\vec{r})$ соответственно. В первом случае приходим к величине интеграла перекрытия

$$I^0(\alpha, k) = \frac{8\pi^{1/2} \alpha^{5/2} a_B^{3/2}}{\sqrt{V} (\alpha^2 + k^2 a_B^2)^2}. \quad (8)$$

Очевидно, для перехода $(e - A^0)$ интеграл перекрытия следует брать при $\alpha = 1$, тогда мы при-

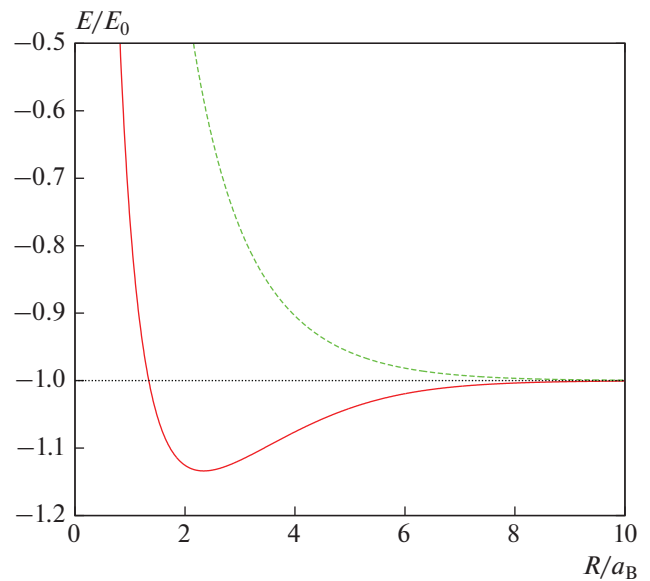


Рис. 1. Зависимость уровней энергии E_+ (сплошная линия) и E_- (штриховая линия) комплекса A_2^- от межзонного расстояния R . Пунктирная линия указывает положение основного уровня A^0 , с которым, очевидно, совпадают уровни $E_{\pm}$ при $R \rightarrow \infty$.

дем к его виду, найденному в [9]. Тем не менее, мы сохраняем здесь общий вид интеграла, который понадобится при вычислении соответствующего интеграла перекрытия для перехода $(e - A_2^-)$. Легко показать, что электрон-дырочный интеграл перекрытия для перехода $(e - A_2^-)$ с дыркой в основном состоянии комплекса A_2^- выражается через интеграл перекрытия для перехода $(e - A^0)$

$$I_2(R, \vec{k}) = \frac{\sqrt{2} I^0(\alpha_+(R), k)}{\sqrt{1 + S(\alpha_+(R), R)}} \cos\left(\frac{\vec{k}\vec{R}}{2}\right). \quad (9)$$

Здесь $\alpha_+(R)$ — значение вариационного параметра, минимизирующее энергию E_+ (4) при заданном R , $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$.

Так как нас интересует рекомбинация с участием термализованных электронов (при не слишком высоких температурах), будем считать выполненным условие $ka_B \ll 1$. Кроме этого, разумным выглядит выполнение условия $kR \ll 1$, которое означает что электронная длина волны много больше размеров всего A_2^- комплекса, что значительно упростит дальнейшие выкладки.

Используя стандартный пертурбативный подход, получим для интенсивности ФЛ перехода $(e - A^0)$ [9]

$$S^0(\omega) \sim N_{A^0} \omega^2 |I^0(1, 0)|^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g + E_0} \times \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g + E_0}{T}\right). \quad (10)$$

Здесь N_{A^0} — количество нейтральных акцепторов в излучающем объеме. Формула (10) справедлива когда аргумент под знаком радикала положителен, то есть формально можно дописать в (10) в качестве множителя ступенчатую функцию Хевисайда того же аргумента. Это означает, что описываемая формулой Игlsa форма линии $(e - A^0)$ имеет резкий длинноволновый край.

Энергия оптического перехода с участием электрона зоны проводимости с энергией $\hbar^2 k^2 / 2m_c$ (m_c — эффективная масса электрона зо-

ны проводимости) и комплекса A_2^- с межионным расстоянием R равна

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} + E_g - E_0 - \Delta E(R) - \frac{e^2}{\epsilon R}. \quad (11)$$

Здесь $\Delta E(R) = |E_+(R)| - E_0$ — величина, указывающая насколько комплекс A_2^- глубже, чем одиночный центр A^0 . Энергия оптического перехода (11) в отличие от (4) указана в размерных единицах. Следует отметить, что энергия кулоновского отталкивания пары ионизованных центров A^- , возникающих после рекомбинации, в точности сокращается с энергией межионного отталкивания в начальном состоянии. Таким образом, энергия перехода определяется энергией ионизации комплекса A_2^- .

Используя тот же подход, что и при выводе формулы (10) придем к следующему выражению

$$S_2^-(\omega) \sim 2\omega^2 \sum_R |I^0(\alpha_+(R), 0)|^2 \frac{\sqrt{\hbar\omega - E_g + E_0 + \Delta E(R) + e^2/\epsilon R}}{1 + S(\alpha_+(R), R)} \times \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g + E_0 + \Delta E(R) + e^2/\epsilon R}{T}\right). \quad (12)$$

Здесь необходимо помнить, что вклад в излучение дают как и в (10) состояния, для которых аргумент квадратного корня положителен. Кроме того при суммировании учитываются значения R большие R_{min} , для которых в ветви E_+ есть связанное состояние для A_2^- , т.е. $\Delta E(R)$ положительны. При суммировании в формуле (12) необходимо учитывать соответствующие координационные числа, то есть суммировать по всевозможным ориентациям комплекса в кристалле при заданном R . Тем не менее, так как вклад в сумму дают комплексы с R больше a_B , который сам порядка десятка постоянных решетки, то можно ограничиться рассмотрением непрерывного распределения комплексов по междоузловому расстоянию.

В простейшем случае можно рассмотреть равномерное случайное распределение: соответствующая вероятность пропорциональна объему сферического слоя радиуса R , $4\pi R^2 dR$. Считаем, что такое распределение задано на интервале (R_{min}, R_{max}) и требует соответствующей нормировки. Значение R_{min} , как и раньше, есть минимальное междоузловое расстояние, при котором есть связанное состояние, а R_{max} определяется, например, экранировкой или термической ионизацией комплекса.

Можно воспользоваться также пуассоновской статистикой, которую используют, например, в похожей задаче о ДА-рекомбинации. Плотность вероятности, задаваемая пуассоновским распределением [15]

$$P(R) = 4\pi N_{A^-} R^2 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi R^3 N_{A^-}\right) \quad (13)$$

указывает на вероятность найти A^0 центру ближайшего ионизованного соседа A^- на расстоянии от R до $R + dR$, если A^- случайно (и не коррелировано с A^0) распределены с концентрацией N_{A^-} . Оба типа распределения дают при численных расчетах похожие результаты.

На рис. 2 приведены расчетные формы спектров для оптических переходов $(e - A^0)$ и $(e - A_2^-)$ с использованием однородного распределения. Виден весьма протяженный длинноволновый хвост, вносимый в суммарную линию ФЛ именно оптическими переходами с участием комплекса A_2^- . Относительный вклад w^0/w_2^- в суммарную линию зависит от множества факторов (интенсивности возбуждения, степени компенсации, глубины залегания акцепторного уровня и др.) и требует отдельного рассмотрения при помощи

системы кинетических уравнений. В данном случае он задан “руками”, с учетом соответствующих оценок.

Из рис. 1 видно, что заглубление основного уровня A_2^- по сравнению с A^0 составляет всего 15%. В более реалистичном случае сложной зоны [11] для GaAs величина $\Delta E(R)/E_0$ может достигать 30%. Тем не менее, не это является главным источником смещения (уширения) линии $(e - A_2^-)$ в длинноволновую область. Кулоновское отталкивание в конечном состоянии двух ионизованных центров A^- (11) и необходимость суммирования по величине межцентрового расстояния R в комплексах A_2^- приводят к большой ширине линии $(e - A_2^-)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что ширина линии $(e - A^0)$ определяется в первую очередь температурой. Как было показано в [11] ширину линии $(e - A_2^-)$ можно оценить из энергии кулоновского взаимодействия двух ионизованных центров A^- , остающихся после рекомбинации дырки комплекса A_2^- . Наибольшая кулоновская энергия отвечает паре A^- , возникшей после рекомбинации дырки комплекса A_2^- с наименьшим возможным межзонным расстоянием R . Очевидно, эта величина совпадает с энергией ионизации комплекса с минимально возможным R . Из рис. 1 видно, что наименьшее R , при котором еще есть связанное состояние комплекса A_2^- , составляет порядка a_B . Это означает, что энергия кулоновского отталкивания в этом случае превышает величину энергии связи нейтрального акцептора E_0 , что и является оценкой для ширины линии $(e - A_2^-)$.

Следует обратить внимание, что использование простой модели зонной структуры (скалярная эффективная масса) связано не только с упрощением расчетов. Главная причина состоит в том, что при рекомбинации термализованных носителей характерный волновой вектор рекомбинирующего электрона оказывается значительно меньше обратного боровского радиуса акцептора, $ka_B \ll 1$. Это означает, что в матричном элементе оптического перехода можно пренебречь зависимостью от k вплоть до температур порядка азотных. Математически это означает, что в области локализации дырки плоскую электронную волну можно считать константой. Таким образом, даже при учете явного вида волновой функ-

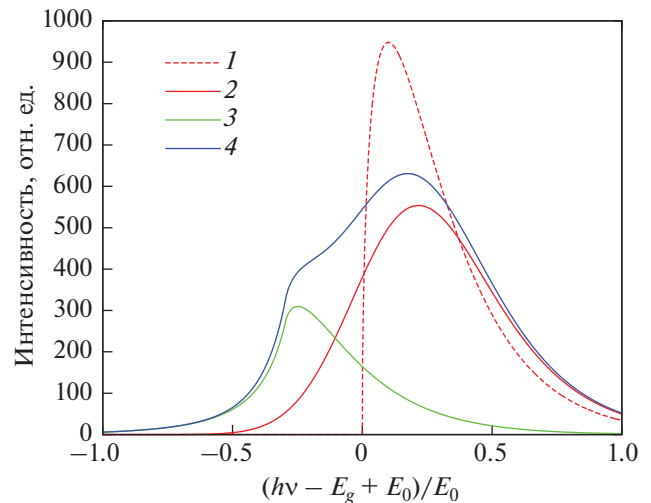


Рис. 2. Расчетный спектр люминесценции с участием акцепторов A^0 и A_2^- . Различные линии отвечают различным вкладам: 1 – расчет линии $(e - A^0)$ по формуле Иглса, 2 – расчет по формуле Иглса с усреднением по разбросу величин E_g и E_0 , 3 – вклад полосы $(e - A_2^-)$, 4 – суммарная форма линии от рекомбинации с участием акцепторов A^0 и A_2^- . Учтено равномерное распределение комплексов A_2^- по межзонному расстоянию. Параметры расчета: $E_g = 75E_0$, $T = 0.2E_0$, $w^0/w_2 = 4.5$.

ции дырки на акцепторе (сложная зона Γ_8) [16, 17] при расчете электрон-дырочного интеграла перекрытия его часть, содержащая сферические гармоники с орбитальным моментом $l = 2$, обратится в этом случае в ноль. Сохранится лишь вклад от угловой части с $l = 0$, т.е. то же самое, что и в случае простой зоны, реализованном в модели Иглса [9].

Исходя из условия $ka_B \ll 1$ не сложно прийти к другому критерию применимости проведенных расчетов, содержащему непосредственно температуру T

$$T \ll \frac{m_v}{m_c} E_0. \quad (14)$$

Таким образом, приходим к необходимости сравнения характерной температуры, при которой выполняются сделанные нами приближения, непосредственно с энергией ионизации акцептора E_0 , которая, например, для различных акцепторов в GaAs составляет 20–30 мэВ и более. Это означает, что сделанные приближения остаются адекватными при азотных температурах, а для более глубоких акцепторов верны и при более высоких температурах. Однако не следует забывать,

что с ростом температуры сначала комплексы A_2^- , а затем и A^0 будут термически ионизованы.

Следует отметить, что наиболее четко линия перехода $(e - A_2^-)$ должна проявить себя в сильно компенсированных образцах p -типа, где комплексы A_2^- могут существовать в равновесии. Кроме того, кажется удобным для экспериментальной проверки предложенной в работе теории использовать в качестве фотовозбуждения, так называемую фотонейтрализацию примесей [18] в компенсированных образцах — возбуждение с энергией кванта меньше E_g .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена теория излучательной рекомбинации с участием дырки комплекса A_2^- . Наличие длинноволнового хвоста в спектрах связанной с акцепторами ФЛ может быть объяснено вкладом от данных комплексов. Ширина соответствующей линии определяется в основном энергией кулоновского отталкивания пары ионизованных центров A^- , возникающих после рекомбинации, и разбросом комплексов A_2^- по величине межионного расстояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00139).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams E.W., Bebb H.B. // *Semicond. Semimet.* 1972. V. 8. P. 321.

2. Skromme B.J., Bose S.S., Stillman G.E. // *J. Electron. Mater.* 1986. V. 15. No. 6. P. 345.
3. Chen H.D., Feng M.S., Chen P.A. et al. // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. No. 4. P. 2210.
4. Ben Saddik K., Brana A.F., Lopez N. et al. // *J. Cryst. Growth.* 2021. V. 571. Art. No. 126242.
5. Kundrotas J., Čerškus A., Valušis G. et al. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. No. 9. Art. No. 093109.
6. Petrov P.V., Kokurin I.A., Ivanov Yu.L. et al. // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. No. 8. Art. No. 085308.
7. Ali H., Zhang Y., Tang J. et al. // *Small.* 2018. V. 14. No. 17. Art. No. 1704429.
8. Williams E.W., Bebb H.B. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1969. V. 30. No. 5. P. 1289.
9. Eagles D.M. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1960. V. 16. No. 1–2. P. 76.
10. Brasil M.J.S.P., Bernussi A.A., Motisuke P. // *Solid State Commun.* 1989. V. 71. No. 1. P. 13.
11. Kokurin I.A., Averkiev N.S. // *Phys. Rev. B.* 2023. V. 107. No. 12. Art. No. 125208.
12. Levine I.N. *Quantum chemistry.* New Jersey: Prentice Hall, 1991.
13. Atkins P.W., Friedman R.S. *Molecular quantum mechanics.* N.Y.: Oxford University Press, 2011.
14. Слэтер Дж. *Электронная структура молекул.* М.: Мир, 1965.
15. Kamiya T., Wagner E. // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. No. 5. P. 1928.
16. Lipari N.O., Baldereschi A. // *Phys. Rev. Lett.* 1970. V. 25. No. 24. P. 1660.
17. Гельмонт Б.Л., Дьяконов М.И. // *ФТП.* 1971. Т. 5. № 11. С. 2191; Gel'mont B.L., D'yakonov M.I. // *Sov. Phys. Semicond.* 1972. V. 5. No. 11. P. 1905.
18. Кокурин И.А., Петров П.В., Аверкиев Н.С. // *ФТП.* 2013. Т. 47. № 9. С. 1244; Kokurin I.A., Petrov P.V., Averkiev N.S. // *Semiconductors.* 2013. V. 47. No. 9. P. 1232.

On a shape of band-to-acceptor luminescence line in semiconductors

I. A. Kokurin^{a, b, *}, N. S. Averkiev^a

^a*Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b*National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia*

*e-mail: ivan.a.kokurin@gmail.com

A theoretical explanation is proposed for the shape of the long-wavelength edge of the luminescence line, which is caused by the recombination of a free electron and a hole of a neutral acceptor. The formation of complexes, in which a single hole is localized by the field of two attracting ions (A_2^- complexes) and the subsequent recombination of holes in such complexes with electrons of the conduction band are considered. The Coulomb repulsion in the final state after recombination and the dispersion of the complexes in terms of the interionic distance provide an extended long-wavelength tail of the luminescence line, comparable in magnitude to the ionization energy of a single acceptor.

УДК 681.7.069.24

ПОВЕРХНОСТНО-ИЗЛУЧАЮЩИЕ КВАНТОВО-КАСКАДНЫЕ ЛАЗЕРЫ С ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКОЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА И УВЕЛИЧЕННОЙ ВЕЛИЧИНОЙ КОЭФФИЦИЕНТА СВЯЗИ

© 2023 г. А. В. Баби́чев^{1, *}, Е. С. Колодезны́й¹, А. Г. Гладышев¹, Н. Ю. Харин², А. Д. Петрук²,
В. Ю. Паневин², Г. В. Вознюк^{1, 3}, М. И. Митрофанов^{3, 4}, С. О. Слипченко³, А. В. Лютецкий³,
В. П. Евтихийев^{1, 3}, Л. Я. Карачинский¹, И. И. Новиков¹, Н. А. Пихтин³, А. Ю. Егоров⁵

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого”, Санкт-Петербург, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур Российской академии наук”,
Санкт-Петербург, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки
“Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова
Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: a.babichev@itmo.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Представлены результаты исследования характеристик поверхностно-излучающих квантово-каскадных лазеров с кольцевым резонатором с дифракционной решеткой второго порядка. Подбор режимов травления методом прямой ионной литографии позволил увеличить коэффициент связи до 12 см^{-1} . Продemonстрирована лазерная генерация вблизи 7.6 мкм с малой величиной пороговой плотности тока (порядка 0.3 кА/см^2).

DOI: 10.31857/S036767652370148X, EDN: VMALWG

ВВЕДЕНИЕ

Квантово-каскадные лазеры (ККЛ) среднего инфракрасного диапазона представляют особый интерес для систем детектирования химических элементов и различных газов [1–5]. Малые геометрические размеры позволяют интегрировать на одной подложке несколько кольцевых ККЛ и полые волноводы, что дает возможность изготавливать системы одновременного детектирования нескольких газов в смеси. Более того, малые размеры кольцевого резонатора ККЛ наряду с отсутствием зеркал позволяют реализовать непрерывный режим генерации при комнатной температуре с поверхностным выводом излучения [6]. При этом подбор периода дифракционной решетки второго порядка обеспечивает поверхностный вывод излучения по нормали к поверхности ККЛ [7, 8]. Использование двойного сдвига фазы в дифракционной решетке второго порядка позволя-

ет получить сфокусированное излучение с максимумом интенсивности в центре дальнего поля [9–11].

В работе представлены результаты по изготовлению и исследованию характеристик поверхностно-излучающих ККЛ спектрального диапазона $7.5\text{--}8.0\text{ мкм}$ с кольцевым резонатором и выводом излучения через дифракционную решетку второго порядка с двойным сдвигом фазы. Для формирования дифракционной решетки с увеличенным коэффициентом связи, сформированной на всей поверхности кольцевого резонатора был использован метод травления сфокусированным ионным пучком (метод прямой ионной литографии), являющийся альтернативой методам реактивного ионного травления верхней обкладки волновода [6, 12–15] или селективного жидкостного травления слоя InGaAs с последующим наращиванием слоем InP [16].

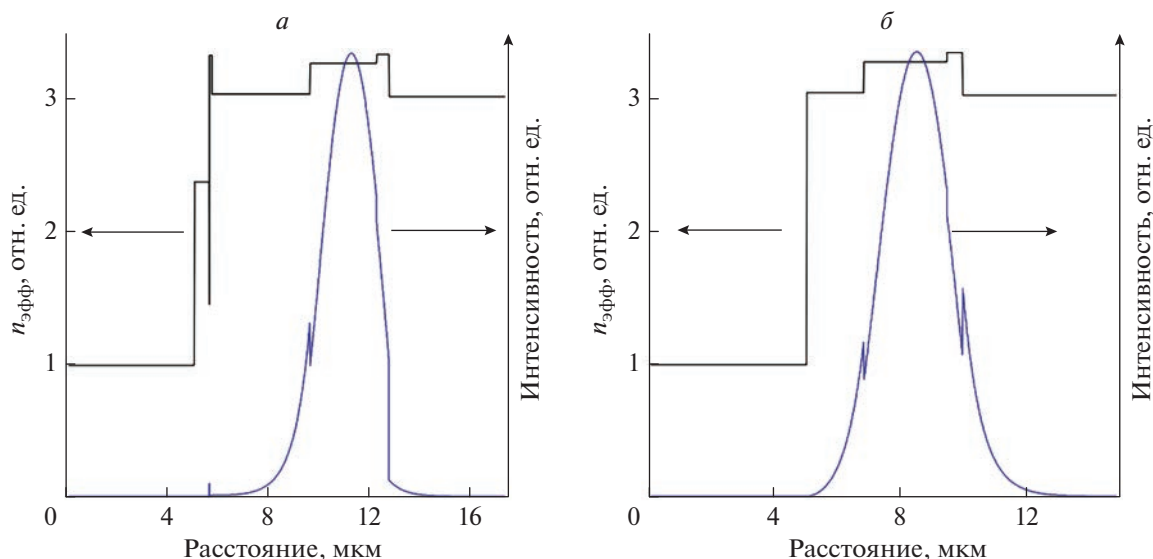


Рис. 1. Профиль показателя преломления (левая ось ординат) и распределение интенсивности основной моды в резонаторе (правая ось ординат) для невытравленной (а) и вытравленной (б) областей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Гетероструктура ККЛ была выращена методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке InP с кристаллографической ориентацией $100^\circ \pm \pm 0.5^\circ$ с уровнем легирования $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В отличие от ККЛ спектрального диапазона 4–6 мкм [17, 18] для длинноволновых ККЛ отсутствует проблема надбарьерного выброса носителей заряда за счет переходов из прямозонной Г-долины в непрямозонные Х и L долины квантовых ям [19]. Как результат, при построении активных областей ККЛ спектрального диапазона 7–8 мкм возможно применение гетеропары $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$, согласованной по постоянной кристаллической решетки с материалом подложки [20]. Активная область включала 50 периодов, эпитаксия которых осуществлена на поверхности буферного слоя $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ толщиной 500 нм. Верхняя обкладка волновода была сформирована из слоя InP толщиной 3.9 мкм с уровнем легирования кремнием $1.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Слои $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ суммарной толщиной 120 нм использованы в качестве контактных слоев. Данная конструкция волновода обеспечила фактор оптического ограничения для основной моды (величина Г-фактора) порядка 76%, согласно результатам численного расчета. При формировании кристаллов ККЛ была применена конструкция мезы с двойной канавкой [6, 12]. Ширина кольцевого резонатора вблизи поверхности составила 26 мкм. Монтаж кристалла ККЛ на медный теплоотвод проводился подложкой вниз при помощи индиевого припоя.

Проведен численный расчет коэффициента связи в дифракционной решетке для различной глубины вытравливания штрихов. Величина коэффициента связи k на длине связи L , в теории связанных волн, определялась как “скачок” действительной части эффективного показателя преломления в вытравленной и в не вытравленной областях для случая штрихов дифракционной решетки без последующего заполнения их металлом [6]. На основе расчета значений эффективного показателя преломления n_{eff} для данных двух областей проведена оценка коэффициента связи на основе выражения (1) для различной глубины травления:

$$k = \pi \Delta n_{\text{eff}} / \lambda_B, \quad (1)$$

где Δn_{eff} — изменение действительной части эффективного показателя преломления, а λ_B — длина волны брэгговского резонанса.

Для реализации одночастотного режима генерации в кольцевых ККЛ типичные значения $k \sim 12-16 \text{ см}^{-1}$ и произведение $kL \sim 1.4-1.6$ [21, 22]. В ходе расчетов показано, что увеличение глубины травления до 2.8 мкм (с учетом толщины металлизации) позволяет реализовать величину $k \sim 12 \text{ см}^{-1}$ и $kL \sim 1.4$ для исследованной длины резонатора. При расчете величины n_{eff} учитывался профиль распределения электромагнитного поля поперек сформированного волновода (профиль распределения интенсивности основной моды). На рис. 1 представлен профиль показателя преломления (левая ось ординат), а также профиль распределения интенсивности основной моды (правая ось ординат) для невытравленной

Таблица 1. Основные технологические параметры литографического процесса при формировании дифракционной решетки методом СИП. Расчетная глубина была определена на основании ранее проведенных экспериментов по оценке скоростей травления

Энергия ионов, кэВ	Рабочий ток, пА	Количество экспонирований	Время экспозиции в точке, мкс	Шаг, нм	Суммарная экспозиционная доза, см ⁻²	Расчетная глубина, нм
30	2500	5000	5	150	$1.74 \cdot 10^{18}$	2800 ± 100

(рис. 1а) и вытравленной на глубину 2.8 мкм (рис. 1б) областей.

Перед формированием дифракционной решетки методом прямой литографии сфокусированным ионным пучком (СИП) был проведен анализ кольцевого лазера с помощью электронной и ионной микроскопии на предмет эллиптичности резонатора, а также измерен диаметр резонатора по средней окружности, который составил 374 мкм. Эллиптичности в резонаторе не обнаружено. Формирование дифракционной решетки проводилось в сверхвысоком вакууме с помощью сфокусированного ионного пучка ионов галлия с энергией 30 кэВ. Основные технологические параметры литографического процесса используемые при травлении решетки приведены в табл. 1. Требуемая глубина травления, с учетом толщины металлизации в 600 нм, была фиксирована на уровне 2800 ± 100 нм. Литографический рисунок состоял из прямоугольных штрихов размерами 1.183×16 мкм, расположенных по средней окружности кольцевого лазера радиусом 187 мкм. Сквозность следования штрихов составила 50%. Дифракционная решетка имела сдвиг фазы на величину π при углах 90° и 270° . Травление штрихов дифракционной решетки проводилось с использованием литографической системы NanoMaker. Штрихи решетки, были представлены в литографической структуре в виде линий, обуславливающих траекторию движения ионного пучка при экспонировании поверхности. Диаметр отверстия на поверхности лазера, сформированного ионным пучком с рабочим током 2500 пА за время экспозиции 1 мкс составил ~ 600 нм. Травление на большую глубину (~ 3 мкм) обеспечивалось за счет многократного экспонирования. При достижении необходимой глубины травления ширина штриха решетки (на поверхности лазера) составляла необходимые ~ 1.2 мкм (без учета толщины металлизации). Боковое растравливание обусловлено вкладом ионов из “хвостов” пространственного распределения пучка. Благодаря представлению штрихов решетки в литографической структуре в виде линий, а не прямоугольников, время, затраченное на литографию дифракционной решетки по всей поверхности кольцевого резонатора, удалось сократить до ~ 1.5 ч против ~ 3 ч [23]. Изображение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-изображение)

кристалла ККЛ (вид сверху) после формирования штрихов дифракционной решетки методом прямой ионной литографии представлено на рис. 2. Для снятия высокоразрешающих СЭМ-изображений кристалла ККЛ использован сканирующий электронный микроскоп Tescan MIRA-3.

Спектральные характеристики лазеров измерялись при температуре 77 К с помощью фурье-спектрометра Bruker Vertex 80v. Для регистрации сигнала в режиме пошагового сканирования был использован быстродействующий фотодиод Hg-CdTe, охлаждаемый до температуры кипения жидкого азота, с типичным временем фотоответа ~ 100 нс. Спектральное разрешение составило 0.5 см^{-1} . При исследовании спектральных характеристик лазеров и зависимости интегральной интенсивности излучения от уровня токовой накачки длительности импульсов токовой накачки составили 100 и 70 нс соответственно. Частота следования импульсов зафиксирована на уровне 15 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены измеренные вольт-амперные характеристики, а также зависимость интегральной интенсивности излучения P от уровня токовой накачки I . Пороговый ток I_{th} составил ~ 80 мА, что соответствует пороговой плотности тока $j_{th} \sim 0.3 \text{ кА/см}^2$, пороговое напряжение $U_{th} \sim 12$ В. Низкое значение порогового напряжения в пересчете на период (0.24 В) свидетельствует об отсутствии дополнительного вклада, обусловленного падением напряжения на контактах. Наличие области инжектора в периоде каскада приводит к дополнительному падению напряжения в каскаде. Эквивалент данной величины, выраженный в миллиэлектронвольтах (мэВ), называют дефектным напряжением (defect voltage) в западной литературе, т.к. это дополнительная энергия в сравнении энергией кванта, которая тратится на разогрев гетероструктуры [24]. Оценочное значение дефектного напряжения, определяемого как разница порогового напряжения, выраженного в мэВ, приведенного к одному периоду каскада и энергии кванта составило 78 мэВ, что соответствует расчетному значению энергии между

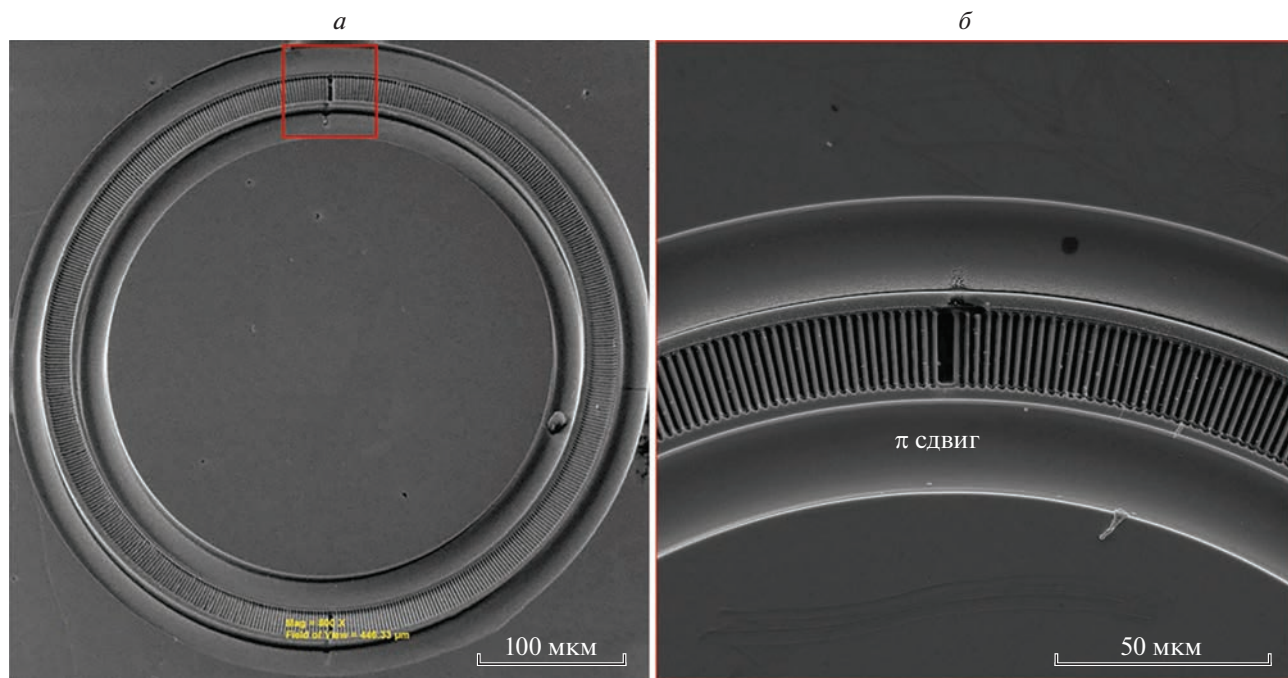


Рис. 2. СЭМ изображения ККЛ с кольцевым резонатором после формирования дифракционной решетки в слоях верхней обкладки волновода методом СИП. Красным квадратом на левой панели выделена область с одним из фазовых сдвигов (на величину π) дифракционной решетки, увеличенное изображение которой представлено на правой панели.

нижним лазерным уровнем и верхним уровнем следующего каскада (77.4 мэВ).

Ранее для полукольцевых ККЛ аналогичного радиуса пороговый ток составил 170 мА ($j_{th} \sim 1.4$ кА/см²) [25]. Повышение уровня токовой накачки до $15I_{th}$ (см. рис. 3) не приводит к насыщению зависимо-

сти интегральной интенсивности излучения от уровня токовой накачки.

Проведена оценка величины полных потерь α_i в кольцевом лазере, определяемой как произведение пороговой плотности тока и величины дифференциального усиления, приведенного к величине фактора оптического перекрытия (произведения $g\Gamma$). Согласно [25], дифференциальное усиление описывается выражением (2):

$$g = \frac{4\pi e \text{abs}(z_{43}^2)}{(\epsilon_0 n_{eff} \lambda_0 (2\gamma_{43}) L_p) \tau_4 (1 - \tau_3/\tau_{43})}, \quad (2)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная в вакууме, e — заряд электрона, $2\gamma_{43}$ — ширина (FWHM) спектра спонтанного излучения, L_p — толщина слоев одного периода каскада, z_{43} — матричный элемент взаимодействия, τ_4 — время жизни на верхнем уровне, τ_3 — время жизни на нижнем уровне, τ_{43} — отношение времен. С учетом того, что согласно результатам численных оценок $\tau_4 = 1.96$ пс, $\tau_3 = 0.28$ пс, $\tau_{43} = 4.94$ пс, $z_{43} = 2.43$ нм, $n_{eff} = 3.215$. С учетом этого величина дифференциального усиления $g \sim 59$ см/кА. Тогда для расчетной величины $\Gamma = 76\%$ в исследуемой конструкции волновода ККЛ произведение $g\Gamma \sim 45$ см/кА. На основе полученного значения $g\Gamma$ оценочное значение величины полных внутренних потерь α_i [26] в

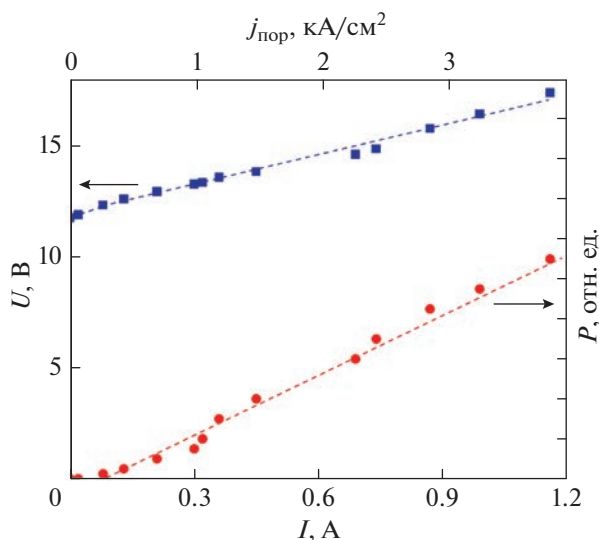


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика (левая ось ординат) и зависимость интегральной интенсивности излучения от уровня токовой накачки (правая ось ординат), измеренные при температуре 77 К.

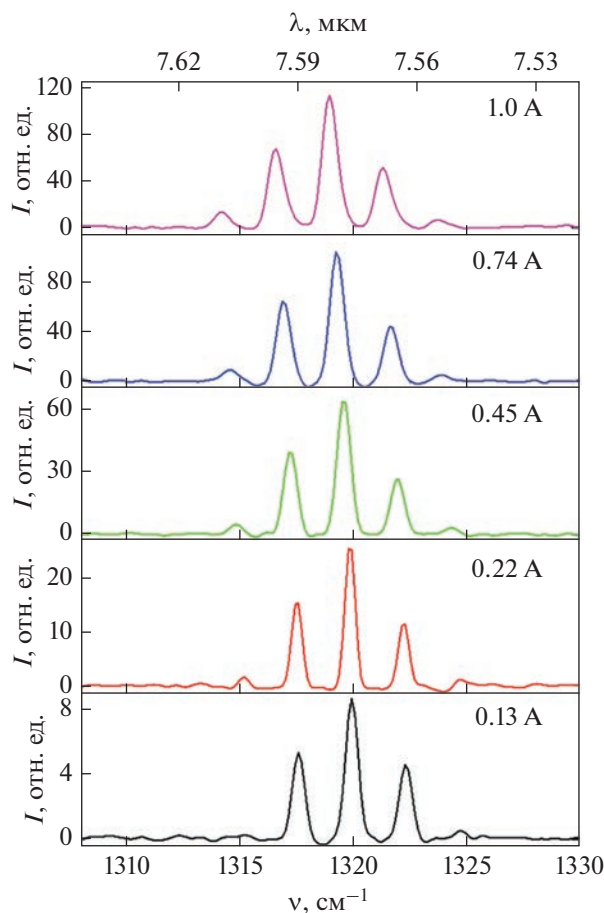


Рис. 4. Спектры многомодовой лазерной генерации, измеренные при температуре 77 К.

кольцевом лазере составило $\sim 14 \text{ см}^{-1}$. Как результат, Q фактор, определяемый на основе выражения (4) [27] составил 1900:

$$Q = 2\pi n_{\text{eff}} / \lambda \alpha_i. \quad (3)$$

Результаты измерения спектров лазерной генерации представлены на рис. 4. Вблизи порогового значения тока спектр представлен тремя линиями, расположенными вблизи длины волны $\lambda = 7.6 \text{ мкм}$ (соответствует волновому числу $\nu = 1316 \text{ см}^{-1}$, см. рис. 4). Данная длина волны излучения соответствует энергии кванта 163 мэВ, что хорошо соответствует расчетному значению энергии излучательных переходов при температуре 77 К для исследуемой конструкции активной области. Межмодовое расстояние соответствует случаю мод шепчущей галереи для кольцевого лазера с радиусом 187 мкм. Проведена оценка величины группового показателя преломления n_{gr} , который составил 3.36. Ранее для полукольцевых ККЛ аналогичного радиуса спектр лазерной генерации был представлен 10 модами шепчущей галереи вблизи порогового значения [26], а увели-

чение уровня токовой накачки до 1.0 А приводило к возникновению дополнительных азимутальных мод высшего порядка и существенному увеличению полной ширины спектра генерации (до 400 нм или 71 см^{-1} [26]). В то же время, данного эффекта уширения спектра генерации, наблюдаемого в полукольцевых ККЛ, не наблюдалось в исследованных ККЛ, что обусловлено дополнительной селекцией мод, вызванной формированием дифракционной решетки на поверхности кольцевого резонатора (дополнительными селективными оптическими потерями). С ростом уровня токовой накачки наблюдается длинноволновый сдвиг положения оптических мод, что может быть обусловлено уменьшением разрыва зоны проводимости на гетерогранице наряду с эффектом Штарка [24]. С учетом величины коэффициента сдвига длины волны генерации лазера с температурой для аналогичной конструкции гетероструктуры ($-0.09 \text{ см}^{-1}/\text{K}$ [28]) проведена оценка величины разогрева лазера во время действия импульса накачки, которая составила порядка 10 К при уровне накачки в 1 А.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты по оптимизации технологических режимов изготовления дифракционной решетки методом прямой ионной литографии за счет изменения стратегии сканирования сфокусированным ионным пучком поверхности лазера при формировании штрихов решетки. Продемонстрирована поверхностная лазерная генерация вблизи 7.6 мкм в квантово-каскадных лазерах с кольцевым резонатором с увеличенным до 12 см^{-1} коэффициентом связи дифракционной решетки и оптической моды. Несмотря на наблюдаемую селекцию мод шепчущей галереи, одночастотный режим генерации не достигнут, что может быть обусловлено недостаточной вертикальностью вытравленных штрихов дифракционной решетки и является предметом дальнейших исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10285 — Е.С. Колодезный, А.В. Бабищев (Университет ИТМО) — эпитаксия гетероструктур, формирование кристаллов и исследование характеристик лазеров; проект № 21-12-00304 — В.П. Евтихийев (Университет ИТМО) — подбор режимов травления методом прямой ионной литографии, а также программы “Приоритет 2030” (Л.Я. Карачинский, И.И. Новиков (Университет ИТМО) — исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harrer A., Szedlak R., Schwarz B. et al. // Sci. Reports. 2016. V. 6. No. 1. Art. No. 21795.*

2. *Szedlak R., Hayden J., Martín-Mateos P. et al.* // Opt. Engin. 2018. V. 57. No. 1. Art. No. 011005.
3. *Tütüncü E., Kokoric V., Szedlak R. et al.* // Analyst. 2016. V. 141. No. 22. P. 6202.
4. *Szedlak R., Harrer A., Holzbauer M. et al.* // ACS Photonics. 2016. V. 3. No. 10. P. 1794.
5. *Hinkov B., Pilat F., Lux L. et al.* // Nature Commun. 2022. V. 13. No. 1. Art. No. 4753.
6. *Wu D.H., Razeghi M.* // APL Materials. 2017. V. 5. No. 3. Art. No. 035505.
7. *Mujagić E., Hoffmann L.K., Schartner S. et al.* // Proc. SPIE. 2009. V. 7230. Art. No. 723015.
8. *Mujagić E., Hoffmann L.K., Schartner S. et al.* // Proc. CLEO/QELS 2009 (Baltimore, 2009) Art. No. CThT4.
9. *Schwarze C., Szedlak R., Ahn S.I. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. No. 8. Art. No. 081101.
10. *Szedlak R., Schwarzer C., Zederbauer T. et al.* // Opt. Express. 2014. V. 22. No. 13. P. 15829.
11. *Szedlak R., Holzbauer M., MacFarland D. et al.* // Sci. Reports. 2015. V. 5. Art. No. 16668.
12. *Piccardo M., Schwarz B., Kazakov D. et al.* // Nature. 2020. V. 582. No. 7812. P. 360.
13. *Schwarzer C., Mujagić E., Yao Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. No. 7. Art. No. 071103.
14. *Holzbauer M., Szedlak R., Detz H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 111. No. 17. Art. No. 171101.
15. *Knötig H., Hinkov B., Weih R. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. No. 13. Art. No. 131101.
16. *Bai Y., Tsao S., Bandyopadhyay N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. No. 26. Art. No. 261104.
17. *Бабичев А.В., Гладышев А.Г., Дюделев В.В. и др.* // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 9. С. 35; *Babichev A.V., Gladyshev A.G., Dudelev V.V. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2020. V. 46. No. 5. P. 442.
18. *Дюделев В.В., Михайлов Д.А., Бабичев А.В. и др.* // Квант. электрон. 2020. Т. 50. № 11. С. 989; *Dudelev V.V., Mikhailov D.A., Babichev A.V. et al.* // Quant. Electron. 2020. V. 50. No. 11. P. 989.
19. *Lyakh A., Maulini R., Tsekoun A. et al.* // Opt. Express. 2012. V. 20. No. 22. P. 24272.
20. *Бабичев А.В., Гладышев А.Г., Курочкин А.С. и др.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 8. С. 31; *Babichev A.V., Gladyshev A.G., Kurochkin A.S. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. No. 4. P. 398.
21. *Brandstetter M., Genner A., Schwarzer C. et al.* // Opt. Express. 2014. V. 22. No. 3. P. 2656.
22. *Mujagić E., Schwarzer C., Yao Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. No. 14. Art. No. 141101.
23. *Бабичев А.В., Михайлов Д.А., Колодезный Е.С. и др.* // ФТП. 2022. Т. 56. № 9. С. 908; *Babichev A.V., Mikhailov D.A., Kolodeznyi E.S. et al.* // Semiconductors. 2022. V. 56. No. 9. P. 689.
24. *Bai Y., Slivken S., Kuboya S. et al.* // Nature Photonics. 2010. V. 4. No. 2. P. 99.
25. *Gmachl C., Tredicucci A., Capasso F. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. No. 24. P. 3130.
26. *Бабичев А.В., Пашнев Д.А., Гладышев А.Г. и др.* // Опт. и спектроск. 2020. Т. 128. № 8. С. 1165; *Babichev A.V., Pashnev D.A., Gladyshev A.G. et al.* // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. No. 8. P. 1187.
27. *Faist J., Gmachl C., Striccoli M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. No. 17. P. 2456.
28. *Бабичев А.В., Колодезный Е.С., Гладышев А.Г. и др.* // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 5. С. 7; *Babichev A.V., Kolodeznyi E.S., Gladyshev A.G. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2022. V. 48. No. 3. P. 6.

Surface emitting quantum-cascade lasers with a second-order grating and increased coupling coefficient

**A. V. Babichev^{a,*}, E. S. Kolodeznyi^a, A. G. Gladyshev^a, N. Yu. Kharin^b, A. D. Petruk^b, V. Yu. Panevin^b,
G. V. Voznyuk^{a,c}, M. I. Mitrofanov^{c,d}, S. O. Slipchenko^c, A. V. Lyutetskii^c, V. P. Evtikhiev^{a,c},
L. Ya. Karachinsky^a, I. I. Novikov^a, N. A. Pikhtin^c, A. Yu. Egorov^e**

^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia

^b Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251 Russia

^c Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia

^d Submicron Heterostructures for Microelectronics Research & Engineering Center of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia

^e Alferov Saint Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: a.babichev@itmo.ru

The results of studying the characteristics of surface-emitting quantum-cascade ring lasers with a second-order grating are presented. The selection of etching receipt by ion beam lithography made it possible to increase the coupling coefficient to 12 cm^{-1} . Lasing close to $7.6 \text{ }\mu\text{m}$ with a low threshold current density (about 0.3 kA/cm^2) is demonstrated.

УДК 538.911:538.915

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ УРОВНЕЙ РАЗМЕРНОГО КВАНТОВАНИЯ В СТРУКТУРАХ С МНОЖЕСТВЕННЫМИ HgCdTe КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ

© 2023 г. Н. Н. Михайлов^{1, *}, В. Г. Ремесник¹, В. Я. Алешкин², С. А. Дворецкий¹,
И. Н. Ужаков¹, В. А. Швец^{1, 3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук”,
Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт физики микроструктур Российской академии наук”, Нижний Новгород, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Новосибирский национальный исследовательский государственный университет”, Новосибирск, Россия

*E-mail: mikhailov@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Изучена энергетическая структура уровней размерного квантования в гетероструктуре с множественными квантовыми ямами $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}/\text{HgTe}$, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке (013)GaAs. Получены экспериментальные и расчетные значения энергетического положения трех уровней размерного квантования.

DOI: 10.31857/S0367676523701491, EDN: VMIDPK

ВВЕДЕНИЕ

Твердый раствор теллурида кадмия и ртути (КРТ, HgCdTe), благодаря уникальным физическим свойствам занял лидирующее положение среди фоточувствительных материалов для высококачественных инфракрасных (ИК) детекторов [1–3]. Несмотря на достигнутые успехи в выращивании и применении гетероэпитаксиальных слоев твердых растворов HgCdTe на согласованных по параметру кристаллической решетки подложках из CdZnTe [4, 5], все возрастающие потребности в ИК детекторах определили развитие металлоорганической паровозной эпитаксии (МОПФЭ) и молекулярно-лучевой эпитаксии для выращивания гетероэпитаксиальных слоев твердых растворов HgCdTe на подложках из GaAs и Si большого диаметра [6–8].

Квантовые наноструктуры со слоями нанометровых толщин, такие как сверхрешетки (СР) CdTe/HgTe и квантовые ямы (КЯ) $\text{HgCdTe}/\text{HgTe}$, рассматриваются как альтернативный материал для ИК детекторов. Расчеты показали, что CdTe/HgTe СР III типа и $\text{HgCdTe}/\text{HgTe}$ КЯ имеют ощутимые преимущества перед твердыми растворами HgCdTe для детекторов, особенно длинноволнового ИК и терагерцового спектров, и позволяют обеспе-

чить их работоспособность при повышенных температурах [9–11]. Экспериментально показано, что соотношение толщины слоев в СР обеспечивает чувствительность ИК детекторов в широком диапазоне спектра [12, 13] и позволяет существенно увеличить равномерность длинноволновой границы чувствительности на большой площади. Метод МЛЭ наиболее предпочтителен для выращивания $\text{CdTe}(\text{HgCdTe})/\text{HgTe}$ СР и КЯ из-за низкой температуры роста, что снижает диффузию компонентов слоев [8]. Однако разработать высококачественные ИК детекторы на основе CdTe/HgTe СР пока не удалось, несмотря на значительный прогресс в технологии выращивания твердых растворов HgCdTe . Возможно, это связано с недостаточно высокой точностью контроля толщины при росте сотен пар слоев в СР, что приведет к различному энергетическому положению уровней размерного квантования, снижению квантовой эффективности материала и чувствительности ИК детектора, как было показано в [14]. В случае структур с множественными квантовыми ямами $\text{HgCdTe}/\text{HgTe}$ энергетическое положение уровней размерного квантования и спектральный диапазон ИК детекторов определяется только толщиной слоев HgTe и составом HgCdTe в барьерном слое [10].

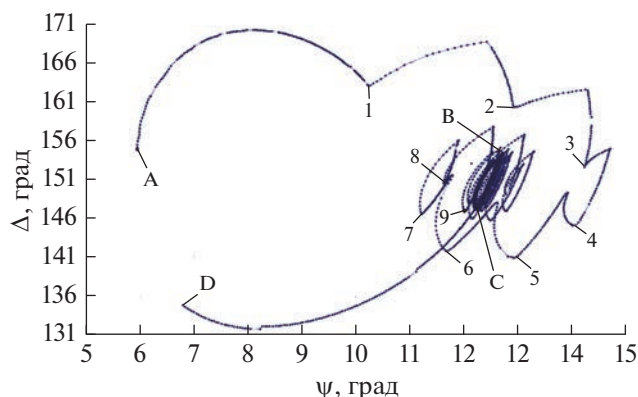


Рис. 1. Зависимость изменения эллипсометрических параметров Δ и ψ в плоскости Δ – ψ при выращивании структуры с множественными квантовыми ямами. Точки А и D – начало и конец роста структуры; точки С и D – периодическое изменение эллипсометрических параметров Δ и ψ при росте пар слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ в интервале постоянных значений; точки 1–9 – изменение эллипсометрических параметров Δ и ψ при росте соответствующих пар слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ на начальной стадии роста.

Таким образом, при выращивании структур с множественными квантовыми ямами HgCdTe/HgTe точный контроль толщины слоев HgTe позволит получить одинаковое энергетическое положение уровней размерного квантования, что определит спектральный диапазон чувствительности и высокую квантовую эффективность материала. Нами разработан высокоточный метод контроля толщины и состава слоев твердых растворов HgCdTe, СР и КЯ с помощью измерения эллипсометрических параметров Δ и ψ высокоскоростным одноволновым лазерным эллипсометром *in situ* [15, 16].

В работе представлены экспериментальные и теоретические данные энергетического положения уровней размерного квантования в структуре с множественными квантовыми ямами HgCdTe/HgTe, выращенной методом МЛЭ на подложке (013)GaAs с эллипсометрическим контролем толщины и состава в реальном масштабе времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура с множественными квантовыми ямами HgCdTe/HgTe выращивалась методом МЛЭ на подложке (013)GaAs диаметром 76.2 мм с буферными слоями ZnTe и CdTe толщиной ~30 нм и 5–7 мкм, соответственно, в сверхвысоковакуумной установке “Обь-М” [17, 18]. Процессы роста слоев контролировались высокоскоростными лазерными эллипсометрами с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм [19].

На рис. 1 приведена зависимость изменения эллипсометрических параметров Δ и ψ в плоскости Δ – ψ в процессе роста структуры с множественными квантовыми ямами КРТ220125, состоящей из 40 пар широкозонных барьерных слоев $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ и узкозонных слоев HgTe. Процесс роста начинается с выращивания слоя $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ на поверхности CdTe (точка А) до точки 1. Далее изменение эллипсометрических параметров Δ и ψ в плоскости Δ – ψ представляет кусочно-гладкую кривую роста пар слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ (точки 1–9), сходящуюся к их периодическому изменению между точками В и С. Точка D соответствует окончанию роста множественной квантовой ямы выращиванием слоя $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ после роста 40-го слоя HgTe. Полученный экспериментальный результат соответствует аналогичному изменению эллипсометрических параметров Δ и ψ в плоскости Δ – ψ при выращивании СР CdTe/HgTe, полученных расчетом [20].

Периодическое изменение эллипсометрических параметров Δ и ψ между точками В и С показывает высокую точность повторения толщины и составов слоев в структуре с множественными квантовыми ямами. Одним из методов определения состава и толщины слоев в структуре с множественными квантовыми ямами является сопоставление экспериментальных данных изменения эллипсометрических параметров Δ и ψ с расчетными для слоя однородного состава в КЯ, как показано в [20]. Такая процедура эффективна для одиночных квантовых ям. Для структур с множественными квантовыми ямами такая процедура довольно трудоемка и, как правило, носит качественный характер.

Более отчетливое представление об изменении эллипсометрических параметров Δ (красная кривая) и ψ (синяя кривая) в процессе роста структуры с множественными квантовыми ямами показывает их зависимость от времени (рис. 2). Точки 1–10, 20, 30 и 40 соответствуют изменениям эллипсометрического параметра Δ от времени при выращивании двух слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$. На начальной стадии выращивания наблюдаются изменения эллипсометрических параметров Δ и ψ в широком диапазоне значений с постепенным его уменьшением с небольшими вариациями максимальных и минимальных величин. Далее, после выращивания 22 пар слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ наблюдается периодическое изменение эллипсометрических параметров Δ и ψ в одном и том же диапазоне предельных значений Δ и ψ , что свидетельствует о высокой точности изменения состава и толщины слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$.

На рис. 3 приведена зависимость изменения состава от толщины в слоях HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ фрагмента структуры с множественными кванто-

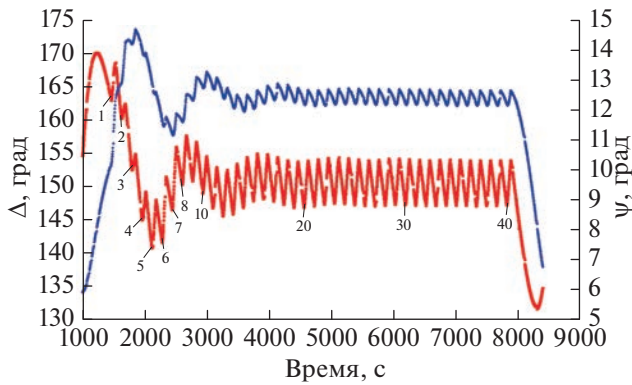


Рис. 2. Изменение эллипсометрических параметров Δ (красная кривая) и ψ (синяя кривая) в процессе роста структуры с множественными ямами от времени. Точки 1–10, 20, 30 и 40 – изменение эллипсометрических параметров Δ и ψ при росте соответствующих пар слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$.

выми ямами при росте от 15-ой до 20-ой пар слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$, определенных на основе данных, представленных на рис. 2. Состав слоев HgCdTe определялся величиной оптических постоянных n и k . Для расчета состава слоев были использованы значения оптических постоянных, полученные из измерений эллипсометрических параметров Δ и ψ при температурах роста 180–190°C толстых слоев твердого раствора $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, толщиной несколько микрон:

$$n(x) = 3.967 - 0.92x, \quad (1)$$

$$k(x) = 1.327 - 2.819x + 4.432x^2 - 4.375x^3 + 1.7x^4. \quad (2)$$

Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что изменение состава по толщине при росте слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ совпадают с высокой точностью.

Более детальное сравнение распределения состава по толщине для начальных 20 пар слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ в структуре с множественными квантовыми ямами представлено на рис. 4. Расчет проводился путем разбиения всей толщины множественной квантовой ямы на тонкие (доли нанометра) фрагменты с последующим вычислением оптических постоянных каждого фрагмента решением обратной задачи эллипсометрии [22] с использованием разработанного ранее метода эффективной подложки [23]. Это позволило, находить оптические постоянные, а следовательно, и состав каждого фрагмента по результатам эллипсометрических измерений в начале его роста и в конце. Такая методика позволяет с высокой точностью восстанавливать распределение состава при выращивании тонких порядка нанометров слоев, особенно для структур с множе-

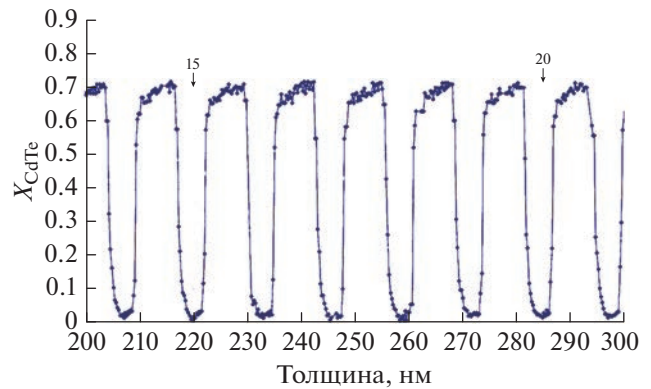


Рис. 3. Изменение состава по толщине слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ фрагмента структуры с множественными квантовыми ямами. Пары слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ обозначены цифрами 15 и 20.

ственными квантовыми ямами в отличие от качественного сравнения экспериментальных данных изменения эллипсометрических параметров Δ и ψ по номограммам с расчетными, о чем было указано выше. Полученные данные по восстановлению изменения состава по толщине показали высокую воспроизводимость результатов. При росте слоев HgTe в структуре с множественными квантовыми ямами наблюдается уменьшение состава от $x \sim 0.7$ (состав барьерного слоя) до $x \sim 0.0$ (HgTe) на толщине ~ 2 нм, оставаясь постоянным на толщине 3 нм и возрастаая на толщине ~ 1 нм. Толщина квантовой ямы составляет 5.2 нм, если отсчет вести от момента закрытия и открытия заслонки молекулярного источника кадмия. Наблюдаемая зависимость изменения состава в квантовых ямах HgTe при выращивании структуры с множественными квантовыми ямами связана с конструктивными особенностями молекулярного источника кадмия. Приведенный на рисунке раз-

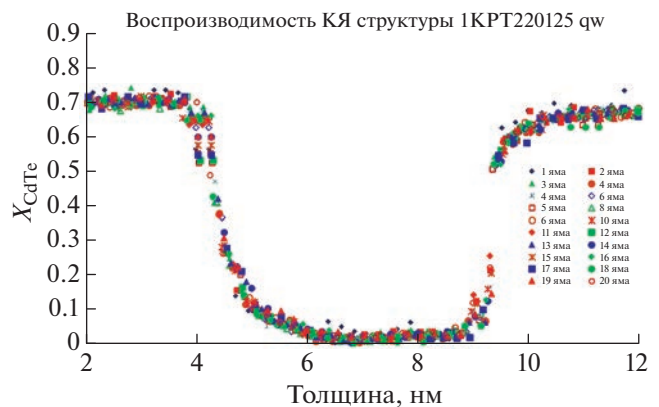


Рис. 4. Распределение состава по толщине 20 начальных пар слоев HgTe и $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ при выращивании структуры множественной квантовой ямы.

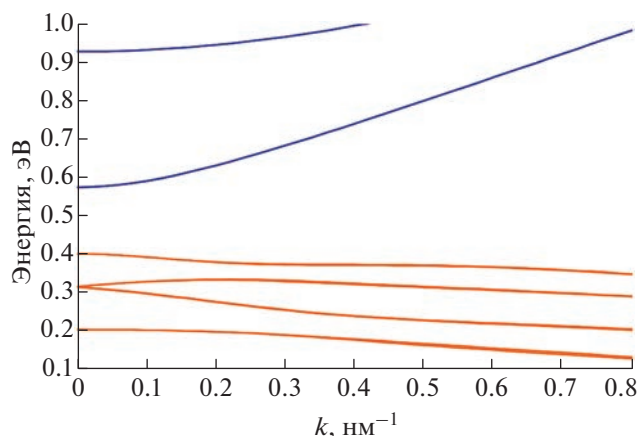


Рис. 5. Расчетный электронный спектр структуры с множественными квантовыми ямами, распределение кадмия в которой показано на рисунке 4. Электронные подзоны — синие кривые. Дырочные подзоны — коричневые кривые.

брос состава определяется как технологическими причинами, так и погрешностью расчета. Последнюю легко оценить: она определяется величиной относительной ошибки эллипсометрических измерений и толщиной фрагмента структуры, для которого рассчитывается состав. Чем больше толщина, тем выше точность определения состава, но при этом снижается разрешение по толщине. И наоборот, если повышать пространственное разрешение, проводя разбиение КЯ на мелкие фрагменты, то это приведет к увеличению разброса определяемого состава. Для измерений использовался высокостабильный эллипсометр [24], случайные ошибки измерений которого составляли $\delta\psi \approx 0.003^\circ$ и $\delta\Delta \approx 0.01^\circ$. При типичных значениях толщин разбиения $\delta d = 0.3$ нм точность измерения состава оказывается равной $\delta x = 0.01$ вблизи дна КЯ и $\delta x \sim 0.03$ на ее обкладках.

Для расчета электронных состояний в квантовой яме использовалась четырехзонная модель Кейна (гамильтониан 8×8) с учетом деформационных эффектов. Явный вид гамильтониана для структуры, выращенной на плоскости (013), приведен в работе [25]. Для решения уравнения Шредингера использовался подход аналогичный предложенному в работе [26], но в качестве базиса разложения использовались не полиномы, а ряд Фурье [25, 27]. Суть метода состоит в том, что электронные состояния вычисляются не в структуре с одиночной квантовой ямой, а в СР с широкими туннельно-непрозрачными барьерами. Преимущество этого подхода состоит в замене неудобного граничного условия обращения в ноль волновой функции на бесконечности для структуры с одиночной квантовой ямой, на удобное для расчета условие периодичности волновой функции на периоде СР. Зависимость ширины

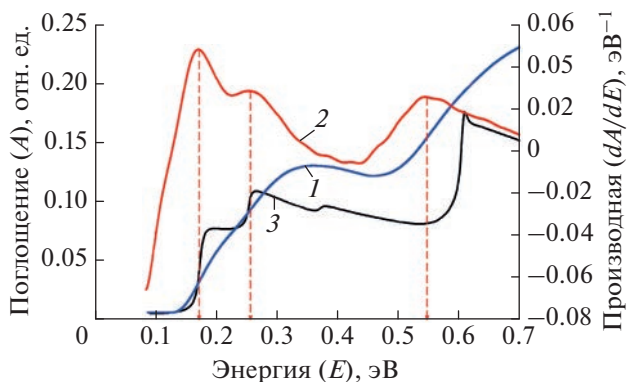


Рис. 6. Экспериментальный спектр поглощения структуры с множественными квантовыми ямами (синяя кривая 1), его производная по энергии (красная кривая 2) и рассчитанный спектр поглощения одной квантовой ямы (черная кривая 3).

запрещенной зоны от состава твердого раствора и температуры была взята из работы [3], другие параметры гамильтониана Кейна из работы [28]. Параметры, описывающие вклад деформаций в гамильтониан, взяты из [29].

На рис. 5 изображены рассчитанные электронные спектры структуры для температуры 300 К, распределение кадмия в которой по толщине КЯ получалось усреднением распределения по квантовым ямам, показанного на рис. 4. Из приведенных данных видно, что в квантовой яме имеются две электронных подзоны (синие кривые) и четыре дырочных подзоны (коричневые кривые), каждая из которых расщеплена по спину.

На рис. 6 приведены экспериментальный спектр поглощения структуры с множественными квантовыми ямами (синяя кривая 1), его производная по энергии (красная кривая 2) и рассчитанный спектр поглощения одной квантовой ямой (черная кривая 3), нормально падающего на нее неполяризованного излучения (отношение поглощенной мощности к падающей).

Экспериментальные значения энергий краев переходов электронов между уровнями размерного квантования в структуре с множественными квантовыми ямами определялось из спектров поглощения (A), полученного из измерений спектров пропускания (T) и отражения (R) при комнатной температуре из соотношения $A = \lg(1/(T + R))$. Спектры пропускания и отражения измерялись с использованием Фурье спектрометра “ФТ-801” в интервале диапазона длин волн 2–20 мкм.

Из приведенных данных видно, что с уменьшением энергии падающих фотонов поглощение немонотонно уменьшается, и наблюдаемый ход кривой 1, по-видимому, связан с поглощением фотонов с различной энергией уровнями размерного квантования в квантовых ямах. Более отчетливо

края переходов электронов между уровнями размерного квантования проявляются на кривой 2. Наблюдаемые 3 максимума соответствуют 3-ем уровням размерного квантования с энергиями $E_1 = 173$ мэВ, $E_2 = 257$ мэВ и $E_3 = 547$ мэВ.

При расчете спектра поглощения по приведенной модели были учтены только переходы между уровнями размерного квантования и не учитывались переходы в континуум. Расчет проводили по формуле:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\pi c \omega \sqrt{\epsilon_\infty}} \times \sum_{i,f} \int d^2 k \beta \frac{\left(\left| v_{f,i}^x(\vec{k}) \right|^2 + \left| v_{f,i}^y(\vec{k}) \right|^2 \right) (f_i(\vec{k}) - f_f(\vec{k}))}{(\hbar \omega + E_i(\vec{k}) - E_f(\vec{k}))^2 + \beta^2}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона, c — скорость света, ϵ_∞ — высокочастотная проницаемость барьеров, индексы i и f обозначают номера подзон в начальном и конечном состоянии электрона, $E_j(\vec{k})$ — энергия электрона с волновым вектором $\vec{k}$ в j -ой подзоне, $v_{f,i}^{x,y}(\vec{k})$ — матричные элементы оператора скорости, $f_i(\vec{k})$ — функция распределения электронов в i -ой подзоне, β — параметр, описывающий неопределенность энергии электрона из-за столкновений. В расчете предполагалось $\beta = 3$ мэВ и, что электроны отсутствуют в зоне проводимости, а валентная зона заполнена электронами. На рисунке 6 (кривая 3) хорошо видны ступенчатые особенности спектра поглощения, обусловленные межзонными переходами. Положение края переходов электронов между уровнями размерного квантования позволили определить энергетическое положение уровней размерного квантования из спектра поглощения (кривая 3), полученного расчетным путем, которые составили $E_1 = 173$ мэВ, $E_2 = 253$ мэВ и $E_3 = 602$ мэВ.

Сравнение энергетического положения уровней размерного квантования в структуре с множественными HgTe/Hg_{0.3}Cd_{0.7}Te КЯ показало хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных энергетического положения 1 и 2 уровней размерного квантования. Следует отметить, что для 3 уровня расчет дает заметно большую энергию, чем экспериментальное значение. Причины полученного различия расчетных и экспериментальных данных будут определены в последующих исследованиях. В целом, полученные данные свидетельствуют об адекватности используемой модели для расчета электронных состояний в квантовой яме с учетом полученного изменения состава, особенно при планировании спектрального диапазона ИК детектора, длинно-

волновая граница чувствительности которого определяется энергией E_1 . Высокая воспроизводимость изменения состава в множественной квантовой яме свидетельствует об одинаковом энергетическом положении уровней размерного квантования. Таким образом, полученная структура с множественными квантовыми ямами имеет высокое качество для изготовления ИК детектора с длинноволновой границей чувствительности при комнатной температуре $\lambda_{0.5} = 1.24/0.173$ эВ = 7.3 мкм. При охлаждении длинноволновая граница чувствительности будет смещаться в более длинные волны, что позволит планировать диапазон чувствительности и рабочую температуру ИК детектора [30]. Увеличение толщины квантовой ямы позволит сдвинуть чувствительность ИК детектора в более длинноволновую область спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено положение уровней размерного квантования в структуре с множественными квантовыми ямами HgTe/Hg_{0.3}Cd_{0.7}Te. Структура выращена методом молекулярно-лучевой эпитаксией на подложке (013)GaAs с буферными слоями ZnTe и CdTe с эллипсометрическим контролем состав и толщины в реальном масштабе времени. Получено высокая точность воспроизведения распределения состава в квантовых ямах и толщины слоев HgTe и барьеров Hg_{0.3}Cd_{0.7}Te. Экспериментальные значения энергий краев переходов электронов между уровнями размерного квантования получены из измерений спектров поглощения. Величина уровней составляет $E_1 = 173$ мэВ, $E_2 = 257$ мэВ и $E_3 = 547$ мэВ. Расчет электронного спектра проводился на основе четырех зонной модели Кейна. При расчете спектра поглощения по приведенной модели учитывались только переходы между уровнями размерного квантования и не учитывались переходы в континуум. В квантовой яме имеются две электронных подзоны и четыре дырочных подзоны, каждая из которых расщеплена по спину. Расчетные значения энергии уровней размерного квантования составляют $E_1 = 173$ мэВ, $E_2 = 253$ мэВ и $E_3 = 602$ мэВ. Получено хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных для энергетического положения уровней размерного квантования в структуре с множественными квантовыми ямами при поглощении низкочастотных фотонов.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки России (№ FWGW-2022-0002; выращивание структур) и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 21-52-12015; исследование энергетического положения уровней размерного квантования). Авторы выражают благодарность

Л.Д. Бурдиной за химическую подготовку подложек (013)GaAs, а также Р.В. Меньшикову и В.А. Карташову за предэпитаксиальную подготовку подложек и выращивание буферных слоев ZnTe и CdTe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lei W., Antoszewski J., Faraone L.* // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. Art. No. 041303.
2. *Bhan R.K., Dhar V.* // Opto-Electron. Rev. 2019. V. 27. No. 2. P. 174.
3. *Rogalski A.* // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 68. No. 10. P. 2267.
4. *Capper P., Garland J.* Mercury cadmium telluride. Growth, properties and applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011. P. 556.
5. *Erdem Arkun F., Edwall D.D., Ellsworth J. et al.* // J. Electron. Mater. 2017. V. 46. No. 9. P. 5374.
6. *Reddy M., Peterson J.M., Vang T. et al.* // J. Electron. Mater. 2011. V. 40. No. 8. P. 1706.
7. *Ziegler J., Wenisch J., Breiter R. et al.* // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. No. 8. P. 2935.
8. *Варавин В.С., Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н. и др.* // Автометрия. Т. 56. № 5. С. 12; *Varavin V.S., Dvoretiskii S.A., Mikhailov N.N. et al.* // Optoelectron. Instrum. Data Process. 2020. V. 56. No. 5. P. 456.
9. *Schulman J.N., McGill T.C.* // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. No. 10. P. 663.
10. *Aleshkin V.Y., Dubinov A.A., Morozov S.V. et al.* // Opt. Mater. Express. 2018. V. 8. No. 5. P. 1349.
11. *Ryzhii M., Otsuji T., Ryzhii V. et al.* // Opto-Electron. Rev. 2019. V. 27. No. 2. P. 219.
12. *Zhou Y.D., Becker C.R., Selamet Y. et al.* // J. Electron. Mater. 2003. V. 32. No. 7. P. 608.
13. *Grein C.H., Jung H., Singh R. et al.* // J. Electron. Mater. 2005. V. 34. No. 6. P. 905.
14. *Becker C.R., Latussek V., Pfeuffer-Jeschke A. et al.* // Phys. Rev. B. V. 62. No. 15. Art. No. 10353.
15. *Михайлов Н.Н., Швец В.А., Дворецкий С.А. и др.* // Автометрия. 2003. Т. 39. № 2. С. 71.
16. *Mikhailov N.N., Smirnov R.N., Dvoretzky S.A. et al.* // Int. J. Nanotechnol. 2006. V. 3. No. 1. P. 120.
17. *Сидоров Ю.Г., Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н. и др.* // Опт. журн. 2000. Т. 67. № 1. С. 39; *Sidorov Yu.G., Dvoretzky S.A., Mikhailov N.N. et al.* // J. Opt. Technol. 2000. V. 67. No. 1. P. 31.
18. *Сидоров Ю.Г., Дворецкий С.А., Варавин В.С. и др.* // ФТП. 2001. Т. 35. № 9. С. 1092; *Sidorov Yu.G., Dvoretzky S.A., Varavin V.S. et al.* // Semiconductors. 2001. V. 35. No. 9. P. 1045.
19. *Снесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Швец В.А.* // Автометрия. 2011. Т. 47. № 5. С. 5; *Spesivtsev E.V., Rykhlicskii S.V., Shvets V.A.* // Optoelectron. Instrument. Proc. 2011. V. 47. No. 5. P. 419.
20. *Ржанов А.В., Свитаев К.К., Мардежов А.С., Швец В.А.* // ДАН. 1987. Т. 297. № 3. С. 604.
21. *Dvoretzky S., Mikhailov N., Sidorov Yu. et al.* // J. Electron. Mater. V. 39. No. 7. P. 918.
22. *Швец В.А., Михайлов Н.Н., Икусов Д.Г. и др.* // Опт. и спектроск. 2019. Т. 127. № 8. С. 318; *Shvets V.A., Mikhailov N.N., Ikusov D.G. et al.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. No. 2. P. 340.
23. *Швец В.А.* // Опт. и спектроск. 2009. Т. 107. № 5. С. 822; *Shvets V.A.* // Opt. Spectrosc. 2009. V. 107. P. 780.
24. *Швец В.А., Азаров И.А., Снесивцев Е.В. и др.* // ПТЭ. 2016. № 6. С. 87; *Shvets V.A., Azarov I.A., Spesivtsev E.V. et al.* // Instrum. Exp. Tech. 2016. V. 59. No. 6. P. 857.
25. *Zholudev M., Teppe F., Orlita M. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. Art. No. 205420.
26. *Pfeuffer-Jeschke A.* PhD thesis. Germany: Universität Würzburg. Physikalisches Institut. 2000.
27. *Minkov G.M., Aleshkin V.Ya., Rut O.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. Art. No. 035310.
28. *Novik E.G., Pfeuffer-Jeschke A., Jungwirth T. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. Art. No. 035321.
29. *Takita K., Onabe K., Tanaka S.* // Phys. Stat. Sol. B. 1979. V. 92. P. 297.
30. *Иконников А.В., Бовкун Л.С., Румянцев В.В. и др.* // ФТП. 2017. Т. 51. № 12. С. 1588; *Ikonnikov A.V., Bovkun L.S., Rumyantsev V.V. et al.* // Semiconductors. 2017. V. 51. No. 12. P. 1531.

The energy position of size quantization levels in multiple HgCdTe quantum wells

N. N. Mikhailov^{a,*}, V. G. Remesnik^a, V. Ya. Aleshkin^b, S. A. Dvoretzky^a,
I. N. Uzhakov^a, V. A. Shvets^{a,c}

^aRzhanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^bInstitute for Physics of Microstructures of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

^cNovosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: mikhailov@isp.nsc.ru

The energy position of size quantization levels size levels in the multiple Hg_{0.3}Cd_{0.7}Te/HgTe quantum wells grown by molecular beam epitaxy on (013)GaAs substrate has been studied. The experimental and calculated values of the energy position of three size quantization levels are obtained.

УДК 538.911:538.915

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДОВ ГАФНИЯ-ЦИРКОНИЯ НА КРЕМНИИ

© 2023 г. В. П. Попов^{1, *}, В. А. Антонов¹, Ф. В. Тихоненко¹, А. В. Мяконьких², К. В. Руденко²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук”,
Новосибирск, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: popov@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Приведены результаты, свидетельствующие о повышении термостабильности, а также структурные и электрофизические свойства 20 нм сегнетоэлектрических пленок HfO_2 , $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ со вставками монослоев Al_2O_3 и без них, полученных методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (PEALD), в меза структурах металл–сегнетоэлектрик–кремний, перспективных для устройств универсальной памяти.

DOI: 10.31857/S0367676523701508, EDN: VMKDGC

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня основным объемом выпускаемых электронных устройств являются интегральные схемы (ИС) вычислительных систем на основе комплементарных металл–оксид–полупроводниковых (КМОП) транзисторов на кремнии [1–3]. Для статической кэш-памяти процессоров и схем динамической памяти DRAM применяют наиболее передовые проектные нормы уровня 5–10 нм, а для энергонезависимой памяти в системах на кристалле SoC и флэш-памяти используются менее сложные техпроцессы 10–14 и 22–28 нм, соответственно. Исследование физических основ и технологий формирования интегральных приборов универсальной памяти, объединяющих лучшие характеристики по емкости, быстродействию и энергоэффективности всех типов запоминающих устройств остается актуальной проблемой полупроводниковой микро- и нанoeлектроники.

Возможным путем ее решения явилось обнаружение группой из Технического университета Дрездена (ФРГ) в 2011 г. сегнетоэлектрических свойств у суб-20 нм пленок на основе диоксида гафния (HfO_2) с примесью Si (HO:Si) в коэрцитивном поле $E_c = (1–2) \cdot 10^6$ В/см [4, 5]. Поскольку беспримесные пленки HfO_2 (НО) с 2008 г. активно применяются в качестве подзатворного high- k изолятора во всех современных КМОП ИС с напряжением питания до 1.5 В, нет технических барьеров для внедрения сегнетоэлектрических сло-

ев HfO_2 с примесью в КМОП ИС технологию. Чуть позже эта же группа продемонстрировала снижение E_c и увеличение остаточной поляризации P_r до 10–20 мкКл/см² в твердом растворе диоксида гафния-циркония ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ или HZO) [6].

Авторами первых работ методами электронной и рентгеновской дифракции было показано, что сегнетоэлектрический гистерезис в HO:Si и HZO слоях обусловлен метастабильной нецентросимметричной орторомбической фазой $Pca2_1$. Эта фаза в пленках HO:Si и HZO превращалась в стабильную моноклинную фазу $P2_1/c$ при длительных стационарных термообработках (FA) выше 600 и 500°C, соответственно [7]. В то же время температурный бюджет изготовления большинства современных КМОП ИС достигает 900–950°C. Решать проблему термостабильности предлагалось двумя способами. Во-первых, использованием редкоземельных примесей (La, Gd, Y и других) или Al для легирования НО вместо кремния [7–9], которые формируют тугоплавкие оксиды за счет большей энергии связи, а во-вторых, — снижением длительности тепловой нагрузки на сегнетоэлектрик при быстрых (десятки секунд) термообработках (RTA) [10]. Целью настоящей работы было расширение области термической стабильности сегнетоэлектрической фазы на основе диоксида гафния применением этих двух способов одновременно для сохранения максимальной величины остаточной поляриза-

ции после температур отжига $T \leq 900^\circ\text{C}$. Для этого, вместо введения неупорядоченных включений тугоплавких оксидов, было исследовано влияние регулярных вставок монослоев Al_2O_3 , разбивающих толстые 20 нм пленки на нанометровые ламели НО или НЗО. Такие пленки-ламинаты обозначены дальше НАО или НЗАО, соответственно. Этим способом предполагалось подавить ускоренный рост стабильной моноклинной фазы при термообработках за счет размерных эффектов в свободных энергиях наноразмерных зародышей всех фаз, формирующихся в процессе плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (PEALD) [11], с учетом более высоких температур кристаллизации вставок аморфного Al_2O_3 , по сравнению с НО и НЗО.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ФОРМИРУЕМЫЕ СТРУКТУРЫ

Поликристаллические пленки НЗО ($\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ 1 : 1), НЗАО ($\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 10 : 1) и НАО ($\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 10 : 1) были сформированы методом PEALD в установке FlexAl (Oxford Instruments Plasma Technology, Великобритания) на кремниевых пластинах с естественным окислом и низким удельным сопротивлением ($0.3\text{--}10\text{ Ом} \cdot \text{см}$) n - и p -типов при температуре 300°C . Полная толщина пленок 20 нм достигалась попеременным осаждением примерно 200 монослоев различных оксидов, в том числе суперциклами по 10 монослоев с толщиной слоя в суперцикле ~ 1 нм. Предварительно пластины Si с естественным окислом на поверхности толщиной ~ 2 нм насыщали азотом в плазме из удаленного ВЧ-источника плазмы в атмосфере N_2 при мощности, вкладываемой в разряд, 400 Вт и температуре пластин 500°C в течение 5 мин в той же камере. Для осаждения оксида гафния использовали металлоорганический Hf-прекурсор ТЕМАН (ООО ДАЛХИМ, Нижний Новгород), а для оксида алюминия — металлоорганический Al-прекурсор ТМА. Плазму O_2 применяли на шаге окисления (1–4 с) адсорбированного металлоорганического монослоя до предельных оксидов Hf, Zr и Al при давлении в камере 15 мТорр и входной радиочастотной мощности в источнике плазмы 250 Вт. Высокотемпературные RTA термообработки пластин с PEALD пленками проводили при температурах $550\text{--}1000^\circ\text{C}$ в атмосфере азота в течение 30 с на установке AS-One (Annealsys, Франция). Образцы кремния с PEALD пленками размером 15×15 мм отжигались изохронно на разных образцах (i-RTA) или ступенями на одном и том же образце (s-RTA) в указанном выше интервале температур.

Электрические свойства пленок в структуре металл-сегнетоэлектрик-полупроводник (MFS), нанесенных методом PEALD на кремний с ори-

ентацией (001) n - и p -типа, были исследованы при температурах $25\text{--}300^\circ\text{C}$ методами $C\text{--}V$ и импульсных PUND (positive-up, negative-down) измерений на установке Keithley SC-4200 (Keithley, США). Верхний металлический контакт к сегнетоэлектрику площадью $S = (3\text{--}8) \cdot 10^{-6}\text{ см}^2$ формировался InGa каплей диаметром $70\text{--}100\text{ мкм}$ с W иглой в центре, нанесенной на поверхность после RTA термообработок во избежание Redox реакций с электродом. В качестве нижнего контакта также применялась InGa паста. Измерения $C\text{--}V$ были выполнены на мезаструктурах MFS на частотах $10\text{ кГц--}1\text{ МГц}$ с разверткой по напряжению $V = \pm 4\text{ В}$, что соответствовало максимальному электрическому полю $E = \pm 2\text{ МВ/см}$. Метод PUND заключается в последовательной подаче импульсов напряжения от треугольных до близких к прямоугольным по форме и регистрации вызванных ими импульсов тока, тем самым позволяя отделить отклик тока при переключении поляризации образца от токового сигнала при ее непереключении [12]. Причем, для данного метода характерны нано- и микросекундные длительности сдвоенных положительных и отрицательных импульсов напряжения, что разделяет ответный импульс тока, связанный с переключением поляризации сегнетоэлектрической фазы, от туннелирования и захвата заряда в объеме изолятора и на поверхностных состояниях (IFS) вычитанием каждого второго импульса из первого. Это является прямым подтверждением, сегнетоэлектрических свойств структур. В эксперименте импульсы напряжения подавались на подложку с временными интервалами (таймингом) “длительность—задержка—фронт” от $5\text{--}5\text{--}1$ до $50\text{--}50\text{--}10$ мкс [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ $C\text{--}V$ кривых, снятых при разных направлениях развертки напряжения от плюса к минусу (left) и наоборот (right), предложенный в [14], позволяет разделить природу зарядов в диэлектрическом слое: фиксированную Q_f , захваченную интерфейсом Q_i и мобильную Q_m части в общем заряде MFS конденсатора. Емкости $C_{\min}$ и $C_{\max}$ были определены на основе высокочастотных $C\text{--}V$ характеристик (HF CV). $C_{\max}$ будет считаться равной диэлектрической емкости, которую можно рассчитать, зная ее параметры, как $C_{\max} = \epsilon_0 \epsilon S/d$. Для образца НАО были взяты значения $d = 20\text{ нм}$, $\epsilon = 20$. Тогда удельная емкость будет равна $C_i = 8.85\text{ нФ/м}^2$. Зная параметры подложки, можно рассчитать потенциал ϕ_b области обеднения:

$$\phi_b = -\frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_a}{n_i} \right).$$

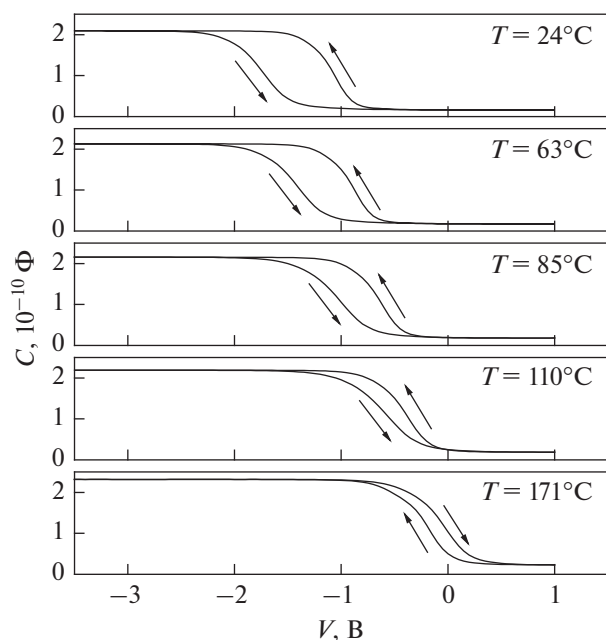


Рис. 1. Измерения гистерезиса C – V кривых на частоте 100 кГц в мезаструктуре MFS с изолятором НАО после RTA (650°C, 30 с) при развертке от -5.0 до $+1.0$ В и обратно при разных температурах, соответственно.

Концентрация дырок для образца с подложкой p -типа и удельным сопротивлением $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ приблизительно соответствует значению $N_a = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Температурная зависимость его собственной концентрации в подложке не учитывалась. Предполагалось, что работы выхода InGa эвтектики и кремния p -типа равны 3.9 и 4.85 эВ, соответственно [15]. Тогда общий сдвиг напряжений плоских зон, исключая встроенный фиксированный заряд, будет равен:

$$W_{ms} = W_m - W_s - \frac{E_g}{2} + \phi_b.$$

Напряжение плоских зон для прямой ($V_{fb_{left}}$) и обратной ($V_{fb_{right}}$) развертки определяется по экспериментальным кривым (рис. 1). Тогда эффективный заряд Q_{eff} в оксиде равен:

$$Q_{eff} = C_{max} (W_{ms} - V_{fb}).$$

Таким образом, можно рассчитать эффективный заряд для прямой ($Q_{eff_{left}}$) и обратной ($Q_{eff_{right}}$) развертки. Если предположить, что заряд в оксиде обусловлен наличием только фиксированных (Q_f) и подвижных (Q_m) зарядов, а $Q_{eff_{left}} = Q_f - Q_m$ и $Q_{eff_{right}} = Q_f + Q_m$, то мы можем найти фиксированный и подвижный заряд:

$$Q_f = \frac{Q_{eff_{left}} + Q_{eff_{right}}}{2},$$

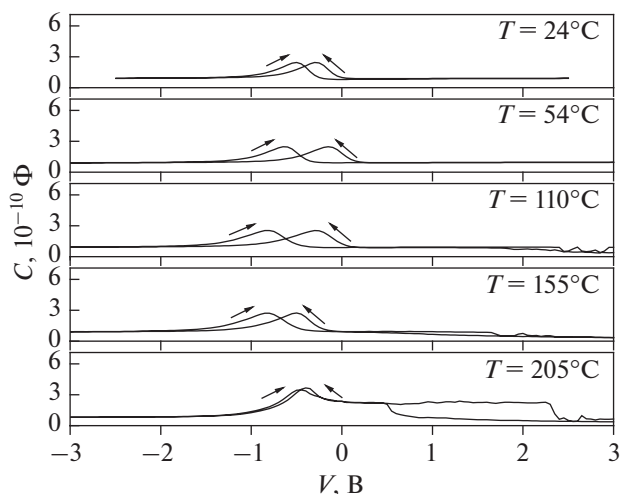


Рис. 2. C – V гистерезис на частоте 100 кГц в MFS HZO мезаструктуре после RTA (650°C, 30 с) при развертке от $+3.5$ до -3.5 В и обратно при разных температурах, соответственно.

$$Q_m = \frac{Q_{eff_{right}} - Q_{eff_{left}}}{2}.$$

Если подвижного заряда нет, а есть только поляризационный заряд Pr , то $Q_m = -Pr$ и коэрцитивное поле $E_c = Q_m / (C_i \cdot d)$. Температурная зависимость всех зарядов показана на рис. 3. Полученное значение $Q_m = -Pr = 0.51 \text{ мкКл/см}^2$ при комнатной температуре RT близко по величине значению, определенному для поляризации $Pr = 0.54 \text{ мкКл/см}^2$ в НАО псевдо-MOSFET структуре ранее [14].

Гистерезис C – V характеристик в MFS HZO меза структурах на кремнии p -типа после s-RTA термообработки при температуре 650°C направлен против часовой стрелки (рис. 1). При такой температуре доля сегнетоэлектрической фазы в HZO пленке должна быть максимальной, а гистерезис должен быть либо по часовой стрелке с поляризацией $Pr \geq 10 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-1}$, либо с зарядовой плотностью поверхностных состояний $D_{it} \geq 6.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ [6, 14]. Однако расчет D_{it} на границе HZO/Si из C – V кривых дает значительно меньшую величину $D_{it} \sim 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Ступенчатое увеличение теплового бюджета при отжигах s-RTA при температурах 800, 850, 900 и 950°C уменьшает содержание орторомбической фазы и не меняет наблюдаемое направление гистерезиса (рис. 2). Сигнал здесь оказался дифференцирован на паразитной RC-цепи между InGa эвтектикой и вольфрамом с разницей работ выхода электронов $\Delta W_{W-InGa} = 0.55 \text{ эВ}$.

Противоположный (ФЕ-подобный) сегнетоэлектрический гистерезис емкости (по часовой стрелке) наблюдался на C – V кривых при темпе-

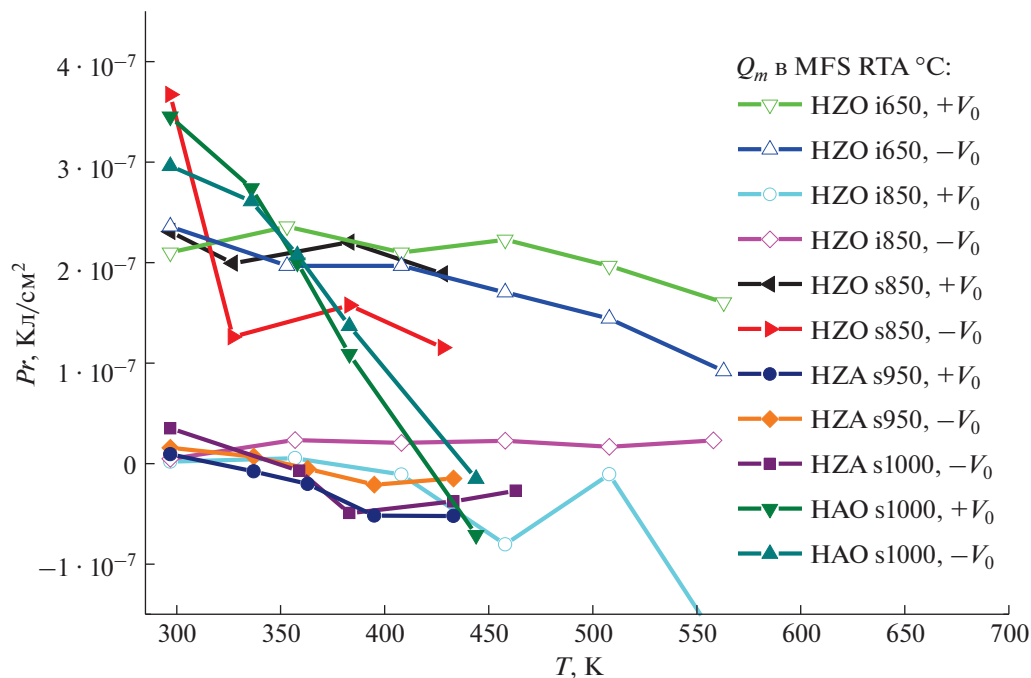


Рис. 3. Фиксированные Qf и поляризационные $Pr = Qm$ заряды в зависимости от температуры измерений по данным $C-V$ на рис. 1, 2 и [13, 14] для мезоструктур MFS с изоляторами HZO, HZA и HAO после i- и s-RTA обработок при различных температурах, в то время как развертка начинается с “ $+V_0$ ” или “ $-V_0$ ” 3–5 В, соответственно.

ратурах выше 110°C (рис. 1) и ранее в псевдо-МОП транзисторных измерениях в MFS HAO мезоструктурах, отоженных вплоть до 950°C , т.е. на $\sim 100^\circ\text{C}$ выше, чем для HZAO структур [14]. $C-V$ измерения на мезоструктурах HAO демонстрировали переход от туннелирования и захвата заряда ловушками на границе с кремнием к гистерезису, подобному сегнетоэлектрическому, при повышении температуры кремниевой подложки до 130 – 150°C (см. рис. 6 в [14]).

$C-V$ гистерезис для дырок против часовой стрелки не является сегнетоэлектрическим и может происходить не только из-за захвата заряда из полупроводника на состояния вблизи гетерограницы с оксинитридом (IFS), но также из-за туннелирования носителей через SiO_xN_y в слой HZO, как в энергонезависимой памяти SONOS [16, 17]. Данные по Qm для MFS HZO структуры после RTA при 850°C косвенно подтверждают последний механизм (рис. 3). Действительно, заметная величина Qm заряда инжектированных из InGa в HZO электронов при отрицательных смещениях и RT измерениях быстро падает с ростом температуры за счет сдвига уровня Ферми к середине запрещенной зоны. Напротив, при положительных смещениях величина отрицательного подвижного заряда Qm растет с ростом температуры измерений из-за ускорения прыжкового транспорта электронов по ловушкам в HZO. В действительности нужно учитывать, что внешнее поле в

сегнетоэлектрике ослаблено поляризационным зарядом Pr и компенсирующим зарядом на межслойных ловушках [18]. Последний заряд обуславливает отрицательный знак поляризации (подвижного заряда Qm) для образцов HZO и HZA при повышенных температурах измерений (рис. 3). То, что HZO структуры обладают сегнетоэлектрическими свойствами после RTA, подтверждают проведенные методом PUND измерения (рис. 4). Величина Pr для MFS HZO мезоструктур после i-RTA 650°C составляла $Pr \sim 1.25$ мКл/см², что меньше Qm , измеренного по $C-V$ гистерезису несегнетоэлектрического типа на рис. 3.

Возможной причиной расхождений является захват заряда из кремния на ловушки, как это показано недавно для диэлектрика Al_2O_3 [19]. Такой захват заряда в значительной степени компенсирует сегнетоэлектрическую поляризацию и уменьшает окно памяти вплоть до инверсии направления гистерезиса. Туннельная инжекция из кремния на ловушки в HZO на границе с SiO_xN_y не должна зависеть от температуры, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3). Слабая зависимость величины Pr от температуры измерений после i-RTA при 650°C , после которой поляризация Pr максимальна, является косвенным подтверждением этому.

Резко отличное поведение заряда температурной зависимости Qm для HAO мезоструктур

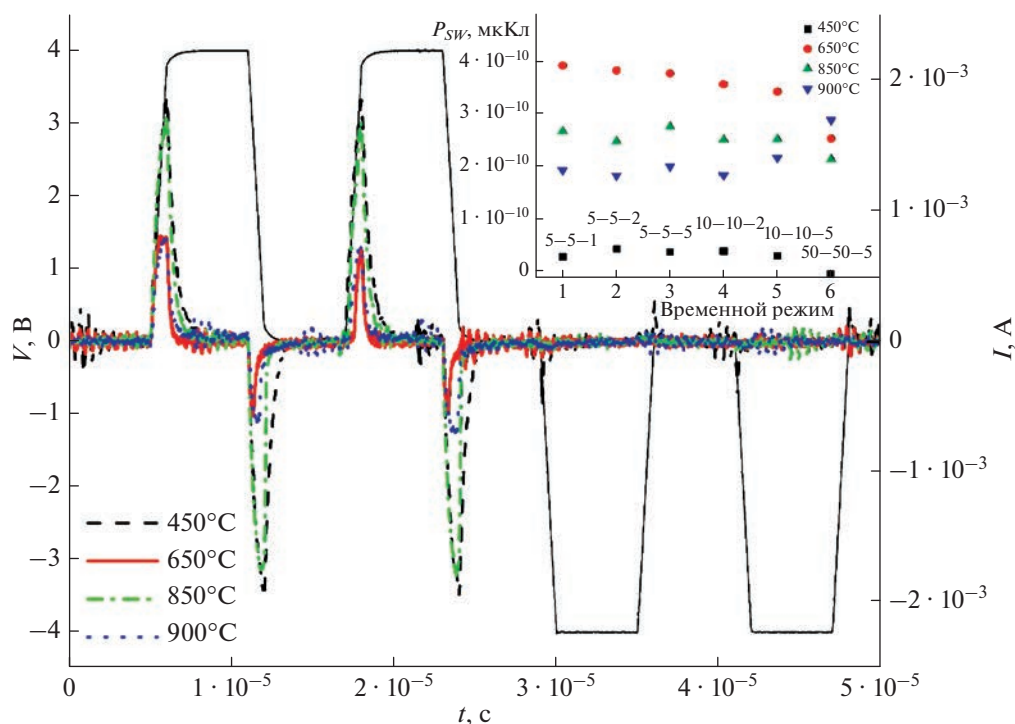


Рис. 4. Импульсы PUND напряжения с таймингом 5–5–1 мкс и тока в MFS HZO меза структурах после i-RTA обработки при разных температурах. На вставке: изменение $P_{sw} = Pr \cdot S$ [мкКл], где $S = 3.14 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ — площадь электрода, с ростом температуры i-RTA обработок для разных таймингов PUND.

предполагает иной механизм транспорта заряда. Причиной может быть различие в фазовых структурах пленок HZO и HAO. Более высокая термостабильность поляризации Pr у пленок-ламинатов HAO и HZAO, чем у HZO слоев, обусловлена вставками монослоев оксида алюминия и разбиением объемов HfO_2 или $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ слоев на наноламели [20]. Данные GIXRD подтверждают это предположение [14]. Спектры GIXRD демонстрируют преобладание кубической фазы в ламинированных монослоями Al_2O_3 пленках HAO и HZAO после RTA обработок. В то же время, наблюдение пика неполярной кубической фазы $Fm\bar{3}m$ при 30.9° с малоугловым плечом (см. рис. 3 в [14]), соответствующим положению (111) пика полярной орторомбической фазы $Pca2_1$ при 30.6° , может свидетельствовать в пользу нового пути фазового перехода в орторомбическую фазу из метастабильной, еще более высокотемпературной кубической. Наблюдавшаяся ранее нелинейная зависимость E_c от температуры измерений (здесь не приведена) свидетельствует и о других существенных вкладах в сегнетоподобный (FE-подобный) гистерезис [14]. Среди них следует рассмотреть поляризацию на границе раздела двух диэлектриков диоксида гафния-циркония HZO и оксинитрида кремния SiO_xN_y , межзеренную поляризацию из-за поликристал-

лической природы отожженных при высокой температуре сегнетоэлектрических слоев, а также образование дефектов (кислородных вакансий) у границ сегнетоэлектрика. Но анализ этих явлений выходит за рамки представленных в настоящей работе экспериментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены стабильные к RTA обработкам вплоть до температур 850 и 950°C MFS структуры с сегнетоэлектрическими (FE) слоями HZA и HAO, соответственно, пригодные для изготовления многофункциональных КМОП ИС: вычислительных систем со встроенной универсальной памятью, нейроморфных систем на кристалле SoC. Промежуточный отжиг FA (450°C, 1 ч) позволяет сохранять зародыши метастабильных FE фаз в ламинированных монослоями Al_2O_3 пленках HO и HZO, а также в диэлектриках структур КНИ. RTA обработки необходимы для роста зародышей метастабильных фаз и снижения плотности состояний IFS на гетерограницах в MFS структурах с $\text{HfO}_2:\text{ZrO}_2$ 1 : 1, $\text{HfO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 10 : 1 и $\text{HfO}_2:\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (1 : 1)₁₀ : 1 при $T \geq 650^\circ\text{C}$. Наибольшая поляризация $Pr = 11.2 \text{ мкКл/см}^2$ была получена для MFS HAO ($\text{HfO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$) структур после ступенчатого отжига s-RTA при $T = 850^\circ\text{C}$.

Она снижалась более чем на порядок после дальнейшего увеличения температуры РТА $T = 1000^\circ\text{C}$ до $Pr = 0.51$ мКл/см². Несмотря на низкую величину поляризации Pr в последнем случае, метод PUND уверенно разделял вклады поляризации от туннельной инжекции и захвата заряда на ловушках в MFS структурах.

Из температурной зависимости $C-V$ характеристик показано, что на переключение поляризации в MFS структурах на основе слоев диоксидов гафния-циркония большое влияние оказывают, помимо туннельной инжекции из кремния или металла, захват зарядов в диэлектрик SiO_xN_y на границу с кремнием, а также на границу с сегнетоэлектриком HZO, что компенсирует сегнетоэлектрическую поляризацию и уменьшает окно памяти.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания Министерства образования и науки РФ для ИФП СО РАН им. А.В. Ржанова (№ FWGW-2021-0003) и ФТИ РАН им. К.А. Валиева (№ FNN-2022-0019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khosla R., Sharma S. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. No. 7. P. 286.
2. Wang D., Zhang Y., Wang J. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2022. V. 104. P. 1.
3. Shen Y., Zhang Z., Zhang Q. et al. // RSC Advances. 2020. V. 10. P. 7812.
4. Böske T.S., Müller J., Bräuhäus D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. Art. No. 102903.
5. Müller J., Yurchuk E., Schlösser T. et al. // Proc. 2012 Symp. VLSI Technology. (Honolulu, 2012). P. 25.
6. Müller J., Böske T.S., Schroder U. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. No. 8. P. 4318.
7. Materano M., Lomenzo P.D., Kersch A. et al. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 2650.
8. Chen H., Zhou X., Tang L. et al. // Appl. Phys. Rev. 2022. V. 9. Art. No. 011307.
9. Kim H.J., Park M.H., Kim Y.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 192903.
10. Migita S., Ota H., Shibuya K. et al. // Japan. J. Appl. Phys. 2019. V. 58. Art. No. SBBA07.
11. Chesnokov Yu., Miakonkikh A., Rogozhin A. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 1.
12. Grigoriev A., Azad M.M., McCampbell J. // Rev. Sci. Instrum. 2011. V. 82. No. 12. Art. No. 124704.
13. Popov V., Antonov V., Tikhonenko F. et al. // J. Physics D. 2021. V. 54. No. 22. Art. No. 2251012021.
14. Popov V.P., Tikhonenko F.V., Antonov V.A. et al. // Sol. State. Electron. 2022. V. 194. Art. No. 108348.
15. Долженко Д.И., Бородзюля В.Ф., Захарова И.Б., Сударь Н.Т. // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 1. С. 58; Dolzhenko D.I., Borodzyulya V.F., Zakharova I.B., Sudar' N.T. // Tech. Phys. 2021. V. 66. No. 1. P. 53.
16. White M.H., Adams D.A., Bu J. // IEEE Circuits Devices Mag. 2000. V. 16. P. 22.
17. Zhang Y., Shao Y.Y., Lu X.B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 172902.
18. Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. No. 35. P. 32108.
19. Fontanini R., Barbot J., Segatto M. // IEEE J. Electron Dev. Soc. 2022. V. 10. P. 593.
20. Kim H.J., Park M.H., Kim Y.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 192903.

Thermal stability of ferroelectric films based on hafnium-zirconium dioxide on silicon

V. P. Popov^{a,*}, V. A. Antonov^a, F. V. Tikhonenko^a, A. V. Myakonkikh^b, K. V. Rudenko^b

^a Rzhzanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^b Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218 Russia

*e-mail: popov@isp.nsc.ru

The results are presented indicating an increase in thermal stability, as well as structural and electrophysical properties of obtained by plasma-stimulated atomic layer deposition (PEALD) 20 nm ferroelectric HfO_2 , $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films with the inserts of Al_2O_3 monolayers and without them, in metal-ferroelectric-silicon mesa structures, promising for universal memory devices.

УДК 537.572

САМОПОДДЕРЖАНИЕ ПРОВОДЯЩЕГО СОСТОЯНИЯ И БИПОЛЯРНЫЕ ИОНИЗИРУЮЩИЕ ДОМЕНЫ ГАННА В ИМПУЛЬСНЫХ ЛАВИННЫХ АРСЕНИД-ГАЛЛИЕВЫХ ДИОДАХ

© 2023 г. А. В. Рожков¹, М. С. Иванов¹, П. Б. Родин¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: rodin@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Доменная неустойчивость в неравновесной электронно-дырочной плазме приводит к формированию узких движущихся областей ионизирующего электрического поля — коллапсирующих доменов Ганна. В приборах силовой импульсной электроники на основе арсенида галлия ударная ионизация в коллапсирующих доменах выступает как эффективный механизм генерации неравновесных носителей при низких напряжениях и слабых средних полях.

DOI: 10.31857/S036767652370151X, EDN: VMNICK

ВВЕДЕНИЕ

Спонтанное формирование движущихся областей сильного электрического поля — доменов Ганна — в арсениде галлия, вызванное отрицательной дифференциальной подвижностью электронов, представляет собой яркое нелинейное явление физики полупроводниковых приборов, имеющее важные применения в СВЧ генерации [1, 2]. Эффект Ганна традиционно рассматривался как монополярный эффект в арсениде галлия *n*-типа. В отличие от классического монополярного, биполярный эффект Ганна представляет собой доменную неустойчивость в неравновесной электронно-дырочной плазме. Первые попытки описать этот эффект теоретически были сделаны еще в 1970-х гг. [3], но не получили дальнейшего развития.

Интерес к биполярному эффекту Ганна снова возник в 2000-х гг. в результате исследований в смежной к СВЧ области — импульсной силовой электронике. Исследуя пикосекундное переключение мощного лавинного GaAs транзистора, С.Н. Вайнштейн, В.С. Юферев и соавторы в численном эксперименте предсказали эффект спонтанного возникновения в электронно-дырочной плазме узких движущихся областей сильного ионизирующего электрического поля — биполярных доменов Ганна [4]. Свойства этих множественных ионизирующих доменов качественно отличаются как от “классических” монополярных [2], так и от биполярных доменов, предсказанных в ранних теоретических работах [3]. Од-

ной из особенностей вновь открытых биполярных доменов было исчезновение (коллапс) отдельных доменов в случайный момент времени, что определило название коллапсирующие домены [4]. Иррегулярная пространственно-временная динамика коллапсирующих доменов приводит к субтерагерцовому излучению, которое было обнаружено экспериментально [5]. В дальнейшем была выявлена определяющая роль коллапсирующих доменов в целом ряде других импульсных силовых приборах на основе арсенида галлия: ключах с оптическим запуском [6, 7], S-диодах с глубокими уровнями [8] и импульсных лавинных диодах [9]. Коллапсирующие домены оказались также эффективным источником субтерагерцового излучения [10].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований и численного моделирования мощных импульсных лавинных диодов на основе арсенида галлия. Нами экспериментально обнаружен и исследован эффект длительного “залипания” (lock-on эффект) обратносмещенного диода в высокопроводящем состоянии, которое было первоначально создано в результате субнаносекундного ударно-ионизационного переключения. Показано, что самоподдержание проводящего состояния может быть объяснено спонтанным возникновением ионизирующих биполярных доменов Ганна — коллапсирующих доменов. Дано краткое сравнение классических монополярных доменов Ганна и коллапсирующих доменов. В заключении статьи

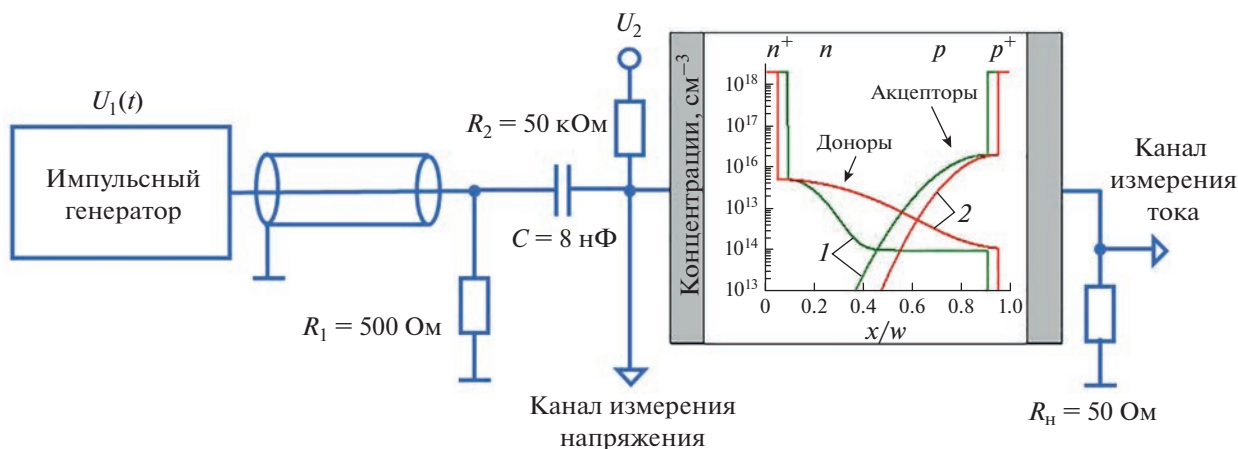


Рис. 1. Схема экспериментальной установки и профили легирования исследуемых GaAs $p^+-p-i-n-n^+$ диодов. Профили легирования приведены для двух структур с толщиной $W = 45$ мкм (зеленая кривая 1) и $W = 90$ мкм (красная кривая 2).

приведен краткий обзор приборов на основе арсенида галлия, в которых биполярный эффект Ганна играет конструктивную роль, и обсуждены причины, по которым биполярный эффект Ганна проявляется в первую очередь именно в приборах импульсной силовой электроники.

ИССЛЕДУЕМЫЕ СТРУКТУРЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Нами были исследованы GaAs $p^+-p-i-n-n^+$ диодные структуры, выращенные методом жидкофазной эпитаксии. Приведены эксперимен-

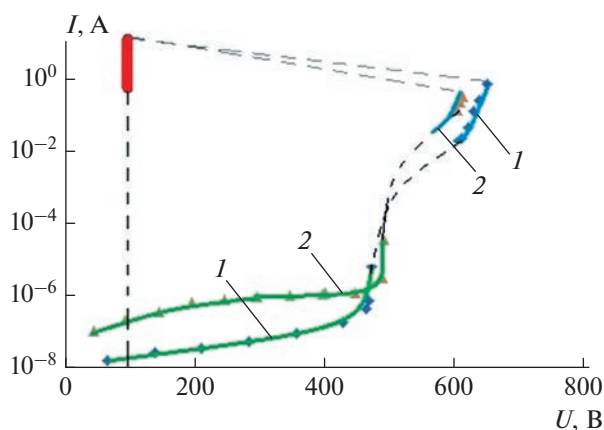


Рис. 2. Вольтамперные характеристики исследуемых $p^+-p-i-n-n^+$ диодов. Зеленая часть характеристики — статическая ВАХ, измеренная на характериографе. Синяя часть — часть ВАХ, измеренная с помощью субмикросекундных прямоугольных импульсов. Красная ветвь — проводящие состояния, поддерживаемые коллапсирующими доменами Ганна. Кривые 1 и 2 отвечают диодам с толщиной 45 и 90 мкм и площадью $2 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-3}$ см², соответственно.

тальные результаты для двух типов структур с толщиной $W = 45$ и 90 мкм, напряжениями стационарного пробоя $U_b \approx 450$ и 500 В, и диаметром 0.5 и 1 мм, соответственно. Различная толщина компенсированного i -слоя в базе определила близкие значения напряжения U_b при значительном различии в толщине структур. Схема экспериментальной установки, профили легирования исследуемых диодов и их обратные вольтамперные характеристики (ВАХ) приведены на рис. 1 и 2.

Лавинное переключение в проводящее состояние осуществлялось быстронарастающим импульсом напряжения обратной полярности. Прямоугольный или экспоненциально спадающий “запускающие” импульсы (рис. 3а), сформированные длинной линией и емкостью, соответственно, имели субмикросекундную длительность. Экспериментальная установка позволяла изменять амплитуду импульса U_1 и начальное постоянное обратное смещение диода U_2 в широких пределах. Частота следования импульсов составляла 1 кГц. Напряжение и ток через прибор регистрировались стробоскопическим осциллографом с полосой пропускания 8 ГГц. Временное разрешение измерительной установки составляло 300 пс.

Короткий передний фронт импульса (рис. 3а) формировался с помощью арсенид-галлиевого фотонно-инжекционного тиристора и имел время нарастания менее 300 пс. Быстронарастающий импульс обратного напряжения достаточной большой амплитуды способен обеспечить лавинное переключение диода в проводящее состояние в режиме хорошо известного в импульсной электронике задержанного ударно-ионизационного пробоя (см. [11] и литературу в этой работе). Такое субнаносекундное лавинное переключение

GaAs диодов изучалось ранее [12–14] и сходно с переключением Si диодов [11]. В отличие от работы [14], в нашем эксперименте вместо колоколообразных импульсов наносекундной полуширины применялись импульсы субмикросекундной длительности, что позволило исследовать динамику диода после переключения и обнаружить явление «залипания» обратносмещенного диода в проводящем состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Статическая ВАХ исследованных диодов может быть измерена обычным стационарным методом до тока $\sim 10^{-4}$ А (рис. 2, зеленые кривые). Резкий рост тока при дальнейшем увеличении напряжения определяет напряжение стационарного лавинного пробоя U_b . При подаче на структуру, помещенную в экспериментальную установку (рис. 1), прямоугольного импульса напряжения, амплитуда которого еще недостаточна для лавинного переключения, диод переходит в квазистационарное состояние с током около одного ампера и напряжением, существенно превышающим U_b . В этих состояниях ударная ионизация уже играет существенную роль, но напряжение на диоде остается высоким. Соответствующие состояния (синие точки на рис. 2) также отвечают стационарной ВАХ. Однако из-за тепловых ограничений эта часть ВАХ может быть определена только в условиях подачи импульсного напряжения.

Качественно новые физические явления были обнаружены при амплитудах импульса U_1 и начального смещении U_2 , достаточных для динамического лавинного переключения диода в условиях перенапряжения ($U_1 + U_2 > U_b$). В этом случае наблюдалось переключение в проводящее состояние с остаточным напряжением $U_{ост} \sim 90$ В (рис. 3б и 3в). Амплитуда (8–10 А) и форма импульса тока в проводящем состоянии определялись главным образом амплитудой приложенного напряжения и величиной нагрузки $R_n = 50$ Ом (рис. 3в). Время переключения было не больше временного разрешения измерительной схемы (300 пс). Такое субнаносекундное переключение аналогично результатам предшествующих экспериментов [12–14]. Однако после переключения обратносмещенная структура оставалась в проводящем состоянии на протяжении десятков наносекунд. Время самоподдержания проводящего состояния более чем на порядок превосходило время дрейфовой экстракции носителей (около наносекунд). Восстановления блокирующей способности p – n перехода не наблюдалось.

Регистрация рекомбинационного излучения на фаске диодной структуры показало, что ток протекает в узких (диаметр 2–5 мкм) каналах. Со-

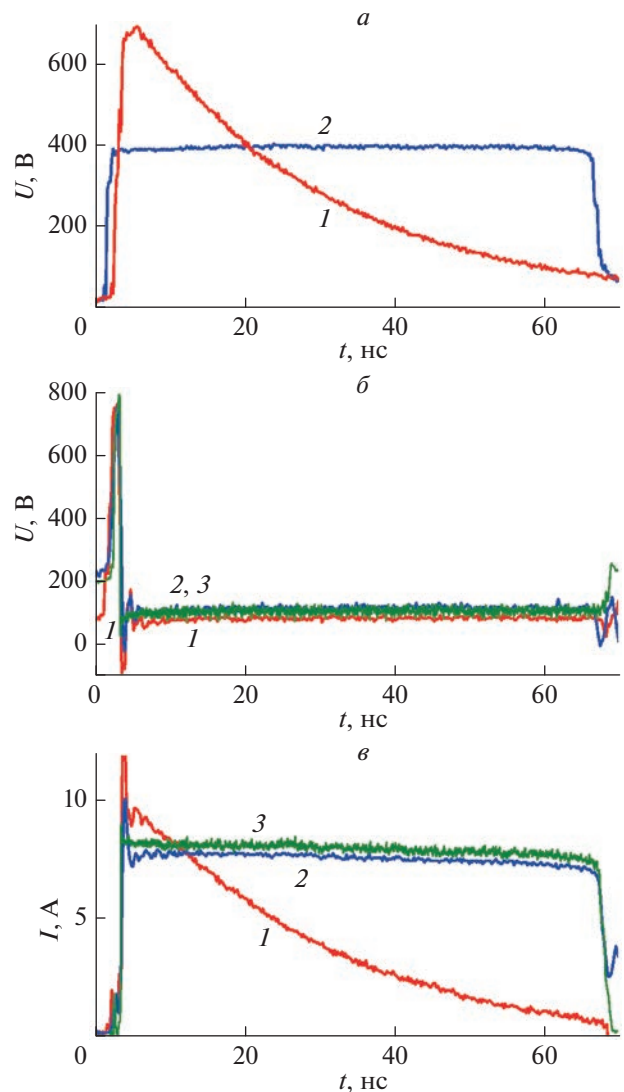


Рис. 3. Экспоненциально спадающий (кривая 1) и прямоугольный (кривая 2) импульсы запускающего генератора $U_1(t)$ длительностью 65 нс (а). Напряжение и ток через диод толщиной $W = 45$ мкм в режиме «залипания» (б, в). Кривые 1 и 2 – эксперимент, кривая 3 – результаты численного моделирования. Амплитуда импульса генератора $U_1 = 400$ В. Начальное обратное смещение U_2 для прямоугольного импульса составляет 180 В, для экспоненциального – 55 В.

вокупное поперечное сечение этих каналов S_a составляет малую часть (порядка одной сотой) площади структуры S . Отметим, что такой характер переключения типичен для GaAs структур, переключаемых импульсом обратного напряжения большой амплитуды [13]. Плотность тока составляет около 1 MA/cm^2 .

Напряжение на диоде в режиме «залипания» почти не зависит от величины тока (рис. 3б). Примечательно, что для экспоненциально спадающего импульса напряжения (рис. 3а, кривая 1) ток

через структуру спадает от 10 до 1 А (рис. 3в, кривая 1), в то время как напряжение на диоде остается постоянным во времени и практически совпадает с напряжением (рис. 3б, кривая 2), которое отвечает прямоугольному запускающему импульсу (рис. 3а, кривая 2). Таким образом, соответствующая состояниям “залипания” ветвь ВАХ близка к вертикальной (красная линия на рис. 2). Отметим сходство этой ветви с обратной ветвью проводящих состояний S-диодов с глубокими центрами [8, 15].

Напряжение на структуре в режиме “залипания” (~90 В) в несколько раз меньше напряжения стационарного лавинного пробоя U_b . Среднее электрическое поле в канале составляет примерно $E \approx 20$ кВ/см, т.е. на порядок меньше эффективного порога ударной ионизации в арсениде галлия. В силу этого проводящее состояние не может поддерживаться за счет хорошо известного механизма двойной лавинной инжекции [13]. В то же время среднее поле в структуре превосходит порог возникновения отрицательной дифференциальной подвижности в арсениде галлия (~3.5 кВ/см), что указывает на возможность доменной неустойчивости.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численное моделирование было осуществлено путем совместного решения диффузионно-дрейфовых транспортных уравнений и уравнения Пуассона. Для полевых зависимостей дрейфовых скоростей носителей были приняты аппроксимации, предложенные в [4]. Протекание тока в узких каналах моделировалось путем разделения прибора на активную часть, площадь сечения которой S_a равна суммарной площади сечения токовых каналов, и пассивную часть площадью S_p ($S_a + S_p = S$, где S — полная площадь диода). В расчете коэффициенты ударной ионизации в пассивной части приняты равными нулю. Таким образом, пассивная часть играла роль нелинейной емкости, параллельной активной части. Активная и пассивная части моделировались в одномерном приближении. Результаты моделирования приведены для прямоугольного импульса и соотношения $S/S_a = 100$. Моделирование успешно воспроизводит экспериментально обнаруженный эффект самоподдержания проводящего состояния в режиме “залипания” (рис. 3б и 3в кривые 3). Расхождение по времени переключения (моделирование предсказывает время переключения менее 100 пс) связано с временным разрешением экспериментальной установки, которое не превышало 300 пс.

Анализ распределений электрического поля и концентрации носителей внутри структуры объясняет механизм самоподдержания проводящего

состояния, который приводит к эффекту “залипания” (рис. 4). Действительно, средняя концентрация неравновесных носителей в базе диода составляет около $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³, что ожидаемо указывает на глубокую модуляцию проводимости диода. Однако электрическое поле и концентрация электронно-дырочной плазмы сильно неоднородны в направлении тока: наблюдаются многочисленные узкие области сильного (более 300 кВ/см) ионизирующего электрического поля,двигающиеся против поля примерно со скоростью дрейфа электронов. Именно такие биполярные домены Ганна стали известны как коллапсирующие домены [4, 6, 7]. Ударная ионизация в этих узких сильнополевых доменах вместе с ударной ионизацией в катодном и анодном доменах, расположенных на краях базы диода, компенсирует экстракцию и рекомбинацию носителей и обеспечивают поддержание обратносмещенного диода в проводящем состоянии. Таким образом, в арсенид-галлиевом приборе с большой концентрацией электронно-дырочной плазмы биполярный эффект Ганна — спонтанное формирование коллапсирующих доменов — делает возможным ударную ионизацию в слабом среднем электрическом поле.

МОНОПОЛЯРНЫЙ И БИПОЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТЫ ГАННА

Классический монополярный эффект Ганна характеризуется регулярной пространственно-временной динамикой: формируется единственный домен, который движется с постоянной скоростью дрейфа электронов v_n [1, 2]. Движение доменов приводит к колебаниям с периодом $T = W/v_n$, заданным временем пробега домена через образец длины W . Генерация дырок вследствие ударной ионизации в домене является нежелательным явлением, нарушающим работу диода Ганна.

Напротив, коллапсирующие домены в электронно-дырочной плазме высокой концентрации всегда оказываются ионизирующими (напряженность поля 300 кВ/см и более). Коллапсирующий домен в общем случае не сохраняет свою форму при распространении. В биполярном случае сосуществуют множественные домены, в то время как в классическом монополярном случае многодоменные состояния неустойчивы. Пространственно-временная динамика множественных коллапсирующих доменов иррегулярна и может быть охарактеризована как детерминированный пространственно-временной хаос [16]. По-видимому, единственным общим свойством монополярных и биполярных доменов является движение против поля со скоростью электронов. Ввиду сложной нелинейности аналитические подходы к

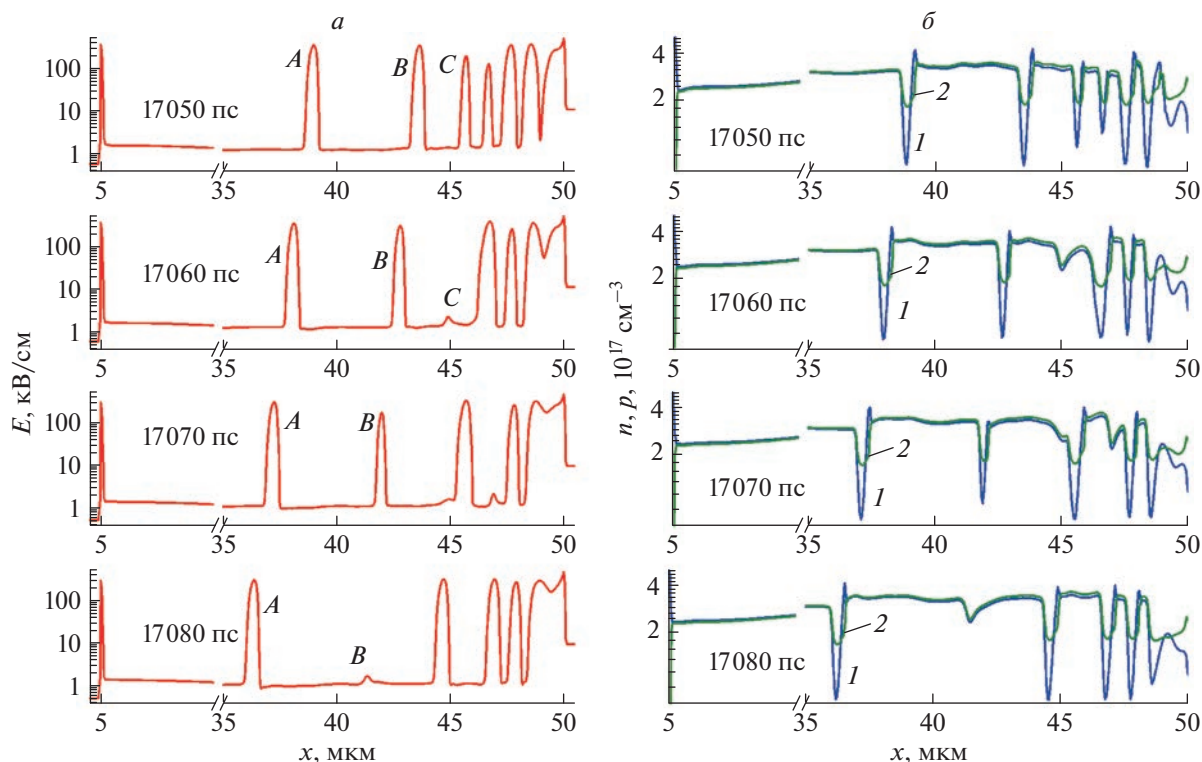


Рис. 4. Распределения электрического поля (а) и концентрации электронов (синие кривые 1) и дырок (зеленые кривые 2) (б) в режиме “залипания” в последовательные моменты времени с интервалом 10 пс. Распределения отвечают временным зависимостям тока и напряжения, показанным зеленой кривой 3 на рис. 3б и 3в.

теории коллапсирующих доменов до сих пор не разработаны.

Хаотическая динамика коллапсирующих доменов приводит к высокочастотным колебаниям в цепи, широкий спектр которых включает обнаруженную экспериментально субтерагерцовую составляющую [5]. Эта высокочастотная составляющая связана не с временем пробега домена через структуру, а со случайно распределенным “временем жизни” отдельного домена. На базе субнаносекундных лавинных транзисторов, переключение которых обусловлено коллапсирующими доменами, были созданы источники субтерагерцового излучения [10].

ОБСУЖДЕНИЕ

Условиями возникновения коллапсирующих доменов Ганна в арсениде галлия являются, во-первых, наличие неравновесной электронно-дырочной плазмы высокой ($>10^{16} \text{ см}^{-3}$) концентрации и, во-вторых, напряженность поля выше порога отрицательной дифференциальной подвижности электронов ($>3.5 \text{ кВ/см}$). Сочетание этих условий означает, что эффект возможен только при больших ($>100 \text{ кА/см}^2$) плотностях тока, что сопряжено с быстрым ($>1 \text{ К/нс}$) джоулевым са-

моразогревом. По-видимому, на практике описанные выше условия реализуются только в биполярных приборах импульсной силовой электроники, которая оперирует большими токами и относительно короткими импульсами. Переключение биполярных арсенид-галлиевых приборов всегда так или иначе связано с созданием неравновесной электронно-дырочной плазмы оптическим, ударно-ионизационным или инжекционным методами, и часто — со шнурованием тока. Это создает предпосылки для формирования биполярных доменов Ганна.

В импульсной силовой электронике коллапсирующие домены выступают как механизм генерации неравновесных носителей в слабом среднем электрическом поле. Это может приводить, во-первых, к быстрому росту концентрации неравновесных носителей, приводящему к переключению прибора в проводящее состояние. Во-вторых, ионизация в коллапсирующих доменах способна компенсировать рекомбинацию и дрейфовую экстракцию электронно-дырочной плазмы, обеспечивая длительное сохранение проводящего состояния прибора при низком остаточном напряжении.

Быстрый рост концентрации неравновесных носителей вследствие генерации в коллапсирующих доменах имеет место в лавинных транзисто-

рах [4]. В высоковольтных ключах с оптическим запуском на основе полуизолирующего арсенида галлия коллапсирующие домены ответственны за работу прибора в так называемом нелинейном режиме [6, 7], который характеризуется субнаносекундным переключением при большом числе неравновесных электронно-дырочных пар на один фотон и самоподдержанием проводящего состояния после окончания управляющего оптического импульса (lock-on эффект). Отметим, что нелинейный режим работы получил объяснение только через 25 лет в результате появления концепции коллапсирующих доменов [6, 7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, lock-on эффект имеет место в импульсных лавинных $p-n$ диодах, которые сохраняют проводящее состояние при обратном смещении в течение времени, на порядки превышающего время дрейфовой экстракции носителей. Это явление может быть объяснено генерацией неравновесных носителей в коллапсирующих доменах. Роль коллапсирующих доменов в лавинном переключении арсенид-галлиевых диодов является предметом наших дальнейших исследований.

Проводящие состояния импульсных лавинных диодов (рис. 2) сходны с проводящими состояниями арсенид-галлиевых S-диодов с глубокими центрами [8, 15], хотя способ переключения и переходные процессы различны. Механизм переключения S-диодов, долгое время объясняемый перезарядкой глубоких центров [15], в последние годы был пересмотрен и также связан с коллапсирующими доменами [8]. Имеющиеся экспериментальные и расчетные данные позволяют предположить, что исследованные нами импульсные лавинные диоды и хорошо известные S-диоды с глубокими уровнями [8, 15] демон-

стрируют в разных условиях универсальное для арсенид-галлиевых диодов явление: поддержание проводящего состояния в узких плазменных шнурах при малом обратном напряжении за счет ударной ионизации в коллапсирующих доменах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gunn J.B. // Solid State Commun. 1963. V. 1. No. 4. P. 88.
2. Kroemer R. // Proc. IEEE. 1964. V. 52. P. 1736.
3. Гельмонт Б.Л., Шур М.С. // ЖЭТФ. 1971. Т. 33. № 6. С. 305.
4. Vainshtein S.N., Yuferev V.S., Kostomovaara J.T. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. Art. No. 024502.
5. Vainshtein S., Kostomovaara J., Yuferev V.S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. Art. No. 176601.
6. Hu L., Su J., Ding Z. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. Art. No. 094503.
7. Chowdhury A.R., Dickens J.C., Neuber A.A. et al. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. Art. No. 085703.
8. Prudaev I.A., Oleinik V.L., Smirnova T.E. et al. // IEEE Trans. Electron. Dev. 2018. V. 65. No. 8. P. 3339.
9. Иванов М.С., Рожков А.В., Родин П.Б. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 20. С. 31.
10. Vainshtein S.N., Duan G., Yuferev V.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. No. 12. Art. No. 123501.
11. Ivanov M.S., Brylevskiy V.I., Smirnova I.A. et al. // J. Appl. Phys. 2022. V. 131. Art. No. 014502.
12. Алферов Ж.И., Грехов И.В., Ефанов В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 18. С. 1089.
13. Levinshtein M., Vainshtein S., Kostomovaara J. Break-down phenomena in semiconductors and semiconductor devices. New Jersey: World Scientific, 2005.
14. Brylevskiy V.I., Smirnova I.A., Rozhkov A.V. et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2016. V. 44. No. 10. P. 1941.
15. Хлудков С.С., Толбанов О.П., Корецкий А.В. // Изв. вузов. Физика. 1986. Т. 29. № 4. С. 54.
16. Schoell E. Nonlinear spatio-temporal dynamics and chaos in semiconductors. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2001.

Self-sustaining conducting state and bipolar ionizing Gunn domains in pulse avalanche GaAs diodes

A. V. Rozhkov^a, M. S. Ivanov^a, P. B. Rodin^{a, *}

^a Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: rodin@mail.ioffe.ru

Domain instability in nonequilibrium electron-hole plasma leads to the formation of narrow moving regions of the ionizing electric field—collapsing Gunn domains. In pulse power electronics devices based on gallium arsenide, impact ionization in collapsing domains acts as an efficient mechanism for the generation of non-equilibrium carriers at low voltages and weak average electric fields.

УДК 538.958:538.915

ПОВЕРХНОСТНАЯ КВАНТОВО-РАЗМЕРНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ФОТОНОСИТЕЛЕЙ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ CdTe

© 2023 г. А. В. Селькин¹, *, Н. Х. Юлдашев²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Ферганский политехнический институт, Фергана, Узбекистан

*E-mail: alexander.selkin@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Исследованы спектры низкотемпературной ($T = 2$ К) фотолюминесценции пленочной гетероструктуры p -CdTe/ n -CdS, содержащей микрокристаллы CdTe. В области выше края собственного поглощения объемного CdTe обнаружена доминирующая полоса “супергорячего” излучения, которая возникает в результате оптических переходов электронов с приповерхностных уровней пространственного квантования микрокристалла в состояния валентной зоны.

DOI: 10.31857/S0367676523701521, EDN: VMYLQK

ВВЕДЕНИЕ

Оптическая спектроскопия низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) лежит в основе методов исследования и контроля электронных, оптических и фотоэлектрических характеристик полупроводниковых пленочных структур, обладающих фотовольтаическими свойствами [1–3]. В последнее время данные по ФЛ успешно используются для детальной характеристики пленочных гетеропереходов p -CdTe/ n -CdS в солнечных элементах (где основным поглощающим слоем является поликристаллическая пленка p -CdTe), что непосредственно связано с актуальными задачами повышения эффективности таких элементов и усовершенствования технологии их изготовления [4–8]. При этом в отмеченных выше работах толщина h пленки CdTe и средние размеры d_{cr} поликристаллических зерен, как правило, существенно превышали длину волны λ света в спектральном диапазоне регистрируемого излучения.

Вместе с тем сравнительно недавно стала обсуждаться идея о целесообразности изготовления солнечных элементов из тонкопленочных гетероструктур p -CdTe/ n -CdS с характерными значениями h и d_{cr} порядка λ [8–10]. В таких случаях тонкая мелкозернистая пленка CdTe может обладать специфическими свойствами, обусловленными присутствием микрокристаллов. Вопросы формирования ФЛ из таких пленок до сих пор практически не рассматривались.

Целью настоящей работы является изучение новых механизмов формирования спектров ближней краевой ФЛ, которые проявляются в пленочной гетероструктуре p -CdTe/ n -CdS, содержащей тонкий поликристаллический слой CdTe. Мы обращаем внимание на возможность проявления низкоразмерных эффектов в микрокристаллах CdTe, линейный размер которых порядка микрона, (т.е. существенно превосходит характерное значение боровского радиуса экситона a_{ex}). Основным эффектом заключается в регистрации в спектрах низкотемпературной ФЛ микрокристаллов CdTe доминирующей узкой “супергорячей” полосы излучения из спектральной области, расположенной по энергии выше фундаментального края собственного поглощения материала.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленочная гетероструктура p -CdTe/ n -CdS была изготовлена методом термовакuumного испарения на прозрачной стеклянной подложке в едином технологическом цикле [11]. На рис. 1 приведено изображение фрагмента поверхности f_4 и поперечного скола (слои f_3 , f_2 , f_1) выращенной структуры, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Области f_4 и f_3 микрофотограммы отображают соответственно поверхность слоя p -CdTe и его поперечный скол. Область f_2 относится к слою n -CdS, нанесенному на стеклянную подложку f_1 .

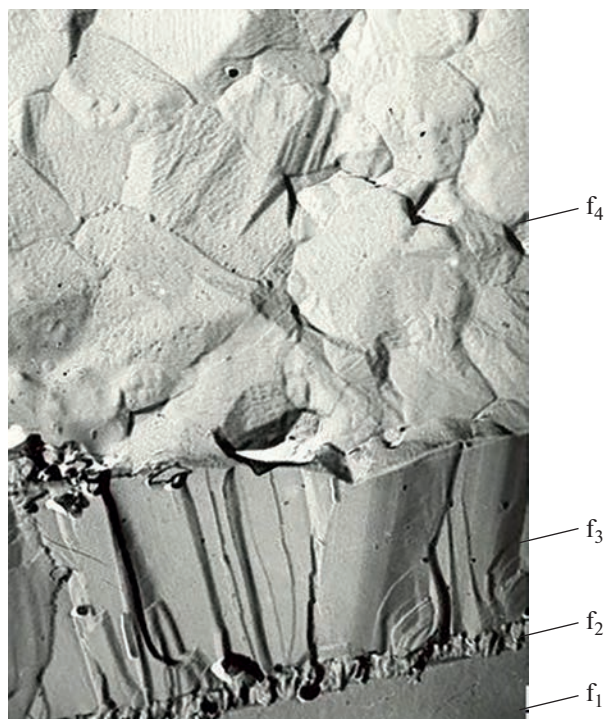


Рис. 1. Микрофотография поверхности (f_4) и поперечного скола (слои f_3 , f_2 , f_1) исследованной пленочной гетероструктуры p -CdTe/ n -CdS: f_1 — стеклянная подложка, f_2 — слой CdS, f_3 — слой CdTe.

Для измерения спектров ФЛ гетероструктура непосредственно погружалась в откачиваемый объем с жидким гелием при температуре ~ 2 К. Спектры регистрировались на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-24, работающей в режиме счета фотонов. Фронтальное возбуждение люминесценции и ее регистрация (со стороны открытой поверхности) слоя CdTe осуществлялись на длине волны $\lambda = 476.5$ нм светом Ag^+ -лазера, сфокусированным на поверхность слоя CdTe в пятно размерами $\sim 0.4 \times 4$ мм² при мощности светового потока ~ 7 мВт.

На рис. 2а представлен спектр ФЛ при фронтальном возбуждении слоя CdTe в гетероструктуре p -CdTe/ n -CdS. Как видно из рисунка, в спектре присутствует интенсивная и доминирующая А-полоса излучения (энергия фотона $\epsilon_A = 1.6380$ эВ, $\lambda_A = 757.0$ нм), расположенная по энергии заметно выше известного [12] положения $\epsilon_g = 1.6065$ эВ коротковолнового края запрещенной зоны в кристалле CdTe. Уменьшение интенсивности света, возбуждающего ФЛ со стороны наружной поверхности пленки CdTe, сопровождается уменьшением интенсивности излучения в исследуемом спектральном интервале, но не приводит к заметному изменению характера спектра.

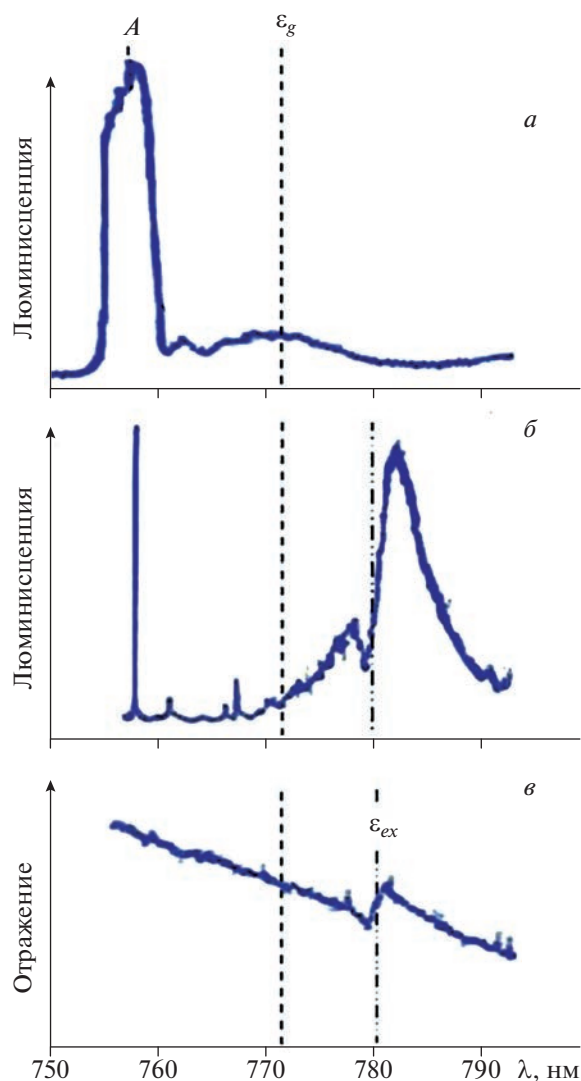


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции гетероструктуры p -CdTe/ n -CdS ($T = 2$ К) при фронтальном возбуждении слоя CdTe светом Ag^+ -лазера на длине волны $\lambda = 476.5$ нм: без дополнительной подсветки (а), с одновременной подсветкой со стороны подложки светом лампы накаливания из спектральной области собственного поглощения CdS (б). Спектр зеркального отражения света от той же структуры со стороны слоя CdTe (в).

Однако оказалось, что при дополнительной подсветке гетероструктуры со стороны прозрачной стеклянной подложки f_1 (см. рис. 1) светом ртутной лампы из спектральной области собственного поглощения CdS происходит кардинальное изменение общего вида спектра ФЛ (рис. 2б). Интенсивность полосы А резко падает с ее одновременным спектральным сужением, а в длинноволновой части спектра в области энергии фотона $\epsilon < \epsilon_g$ возгорается дублетная полоса излучения в области ~ 775 – 790 нм. Как видно из срав-

нения со спектром зеркального отражения (рис. 2в), провал между максимумами дублетной полосы излучения, формируется в области длин волн, где контур коэффициента отражения демонстрирует резкую дисперсионную зависимость.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для того, чтобы выяснить причину возникновения наблюдаемого “супергорячего” излучения (рис. 2а), обратим внимание на тот факт, что исследованная структура включает в себя фактически монослой близко расположенных частиц в виде микрокристаллов CdTe, каждый из которых обладает характерным поперечным размером около 1 мкм. Поэтому речь может идти о некотором размерном эффекте в излучении света каждой частицей. Однако, учитывая относительно большой средний диаметр микрокристаллов, входящих в состав структуры, возможный размерный эффект не является аналогом того, что характерно для образований в виде квазинульмерных структур (квантовых точек) [13–15].

Вместе с тем хорошо известно [16], что специфические квантовые эффекты могут проявляться при определенных условиях в электрических свойствах планарных полупроводниковых систем, когда возникают поверхностные каналы при квантовании в них энергии носителей заряда. Основная причина возникновения таких каналов обусловлена существованием области пространственного заряда (ОПЗ), в пределах которой за счет нескомпенсированного объемного и поверхностного зарядов примесей происходит искривление зон (проводимости и валентной), формирующих приповерхностную потенциальную яму для носителей заряда определенного знака. В этой связи представляет интерес проанализировать возможный механизм излучения света, ответственный за формирование спектра (рис. 2а) и учитывающий особенности квантования энергии носителя в приповерхностной квантовой яме.

Чтобы проиллюстрировать суть механизма наблюдаемого излучения обратимся к упрощенной модели частицы микрокристалла, входящей в состав монослоя исследованной структуры. Будем рассматривать такую частицу как микрокристаллическую сферу радиуса R . Диаметр сферы сопоставим с характерным средним линейным размером микрокристаллических частиц, образующих монослой. Поскольку речь идет о полупроводниковом материале CdTe p -типа, можно допустить, что внутри сферы существует отрицательно заряженная ОПЗ $r_0 \leq r \leq R$, плотность заряда $\rho_q = -e(N_A - N_D)$ в которой определяется средней избыточной концентрацией $N_A - N_D$ акцептор-

ной примеси по отношению к донорной, где e – абсолютное значение заряда электрона. На поверхности сферы $r = R$ локализованы центры захвата положительно заряженных дырок, полный заряд которых компенсирует объемный заряд микрокристаллической сферы. Центральная сферическая область, $0 \leq r < r_0$, электрически нейтральна ($\rho_q = 0$).

В приближении модели барьера Шоттки с учетом сферической симметрии задачи нетрудно получить выражения в виде зависимостей от радиуса R для энергетических зон: зоны проводимости $\epsilon_c(r)$ и валентной зоны $\epsilon_v(r)$. В пределах микрокристаллической сферы в направлении от ее центра к поверхности имеет место изгиб зон вниз по энергии, т.е. создается приповерхностная потенциальная яма для электрона глубиной $|\epsilon_c(r)|$. Непосредственно вблизи поверхности $r = R$ на расстояниях от нее l_{QW} (см. ниже), сравнимых с дебройлевской длиной волны электрона, могут проявляться эффекты размерного квантования. Такого рода эффекты достаточно подробно рассматривались ранее [16] при описании явлений переноса носителей заряда вблизи плоских поверхностей полупроводников.

При анализе наших экспериментальных данных мы можем воспользоваться основными соотношениями, следующими из известных [16, 17] расчетов для одномерной треугольной потенциальной ямы, если $l_{QW} \ll R$. Последнее неравенство должно достаточно хорошо выполняться для нижайших энергетических состояний треугольной квантовой ямы с учетом того, что в исследованных нами структурах $R \approx 500$ нм.

На рис. 3 изображена схема оптического перехода, формирующего пик излучения А (энергия фотона ϵ_A). Вблизи поверхности микросферы зависимость $\epsilon_c(r)$ близка к линейной и может быть аппроксимирована треугольным потенциалом $V(r)$:

$$V(r) = \epsilon_c(R) + \epsilon_0^{QW} (R - r)/l_{QW}, \quad (1)$$

где

$$l_{QW} = (9/8)\pi a_B \sqrt{m_0 G_{Ry} / m_* \epsilon_0^{QW}} \quad (2)$$

– классическая ширина модельного треугольного потенциала на уровне энергии ϵ_0^{QW} нижайшего энергетического состояния $n = 0$ электрона, отсчитываемой в рассматриваемом потенциале от дна ямы; a_B – боровский радиус электрона в атоме водорода, G_{Ry} – его ридберговская энергия связи, m_*/m_0 – эффективная масса носителя заряда в единицах массы свободного электрона. Валентная зона $\epsilon_v(r)$ повторяет зависимость $\epsilon_c(r)$ со

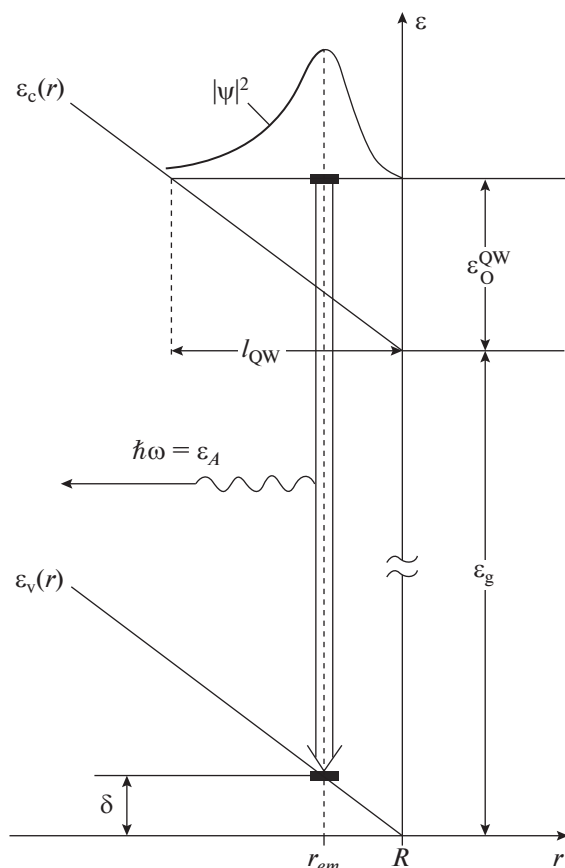


Рис. 3. Схема оптического перехода, формирующего пик излучения А с энергией излучаемого фотона ϵ_A .

сдвигом вниз на энергию ϵ_g , равной ширине запрещенной зоны.

Под действием внешнего фотовозбуждения носителей и по мере их релаксации по энергии и импульсу с возбуждением колебаний решетки происходит заселение электронного состояния ϵ_0^{QW} . Последующий излучательный переход электрона в валентную зону осуществляется с испусканием фотона с энергией $\hbar\omega = \epsilon_A$. При этом, максимум вероятности перехода приходится на ту точку $r = r_{em}$ в пространстве, где модуль волновой функции $|\psi(r)|^2$ электрона в состоянии $n = 0$ принимает максимальное значение. Таким образом, максимум интенсивности люминесценции должен наблюдаться при энергии излучаемого фотона

$$\epsilon_A = \epsilon_g + \epsilon_0^{QW} - \delta, \quad (3)$$

где величина смещения δ определяется положением точки r_{em} : из рис. 3 видно, что $\delta = \gamma \epsilon_0^{QW}$, где $\gamma = (R - r_{em})/l_{QW}$.

Положение r_{em} можно оценить, опираясь на конкретный вид волновой функции $\psi(r)$ для состояния $n = 0$. Для оценки положения максимума модуля волновой функции, описывающей состояние $n = 0$, мы воспользовались ее вариационной формой, которая успешно использовалась в ряде работ при анализе явлений переноса носителей заряда в приповерхностной области полупроводника [16, 17]. В результате для коэффициента γ получаем $\gamma = 8(\pi/3)^{-1/3}/9\pi \approx 0.287$.

Таким образом, используя (3) и рассчитанное значение γ , находим энергию ϵ_0^{QW} нижайшего уровня квантования, выражаемую через экспериментальные данные, относящиеся к ϵ_A и ϵ_g :

$$\epsilon_0^{QW} = (\epsilon_A - \epsilon_g)/(1 - \gamma). \quad (4)$$

Подставляя в формулу (4) экспериментальные значения ϵ_A и ϵ_g , получаем, что в исследованной структуре $\epsilon_0^{QW} = 44.18$ мэВ, $\delta = 12.68$ мэВ. Полагая $m_*/m_0 = 0.11$ [18], для ширины (2) квантовой ямы имеем $l_{QW} = 9.9$ нм; при этом $l_{QW}/R \approx 0.02 \ll 1$, что соответствует исходным допущениям для используемой в оценках модели. При известном значении статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_{st} = 10.6$ [19] материала CdTe можно оценить также поверхностную концентрацию N_s зарядов на границе микросталла:

$$N_s = \epsilon_{st}(3/8l_{QW})^2 \sqrt{m_0/m_*} \approx 2.6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}.$$

Заметим, что при нахождении значений ϵ_0^{QW} , l_{QW} и N_s радиус электро-нейтральности r_0 ($0 \leq r_0 < R - l_{QW}$) никак не фигурировал. Однако параметр r_0 непосредственно связан с величиной полного загиба зон $\epsilon_c(R)$ и концентрацией избыточных акцепторов $N_A - N_D$. В частности, при $r_0 = 0$ (область электро-нейтральности отсутствует) имеем минимально возможную объемную концентрацию $|N_A - N_D|_{r_0=0} = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и максимально возможный загиб зон $|\epsilon_c(R)|_{r_0=0} = 1.1$ эВ.

Из рис. 2а видно, что линия излучения А уширена и ее полуширина составляет $\Delta\epsilon_A \approx 1.3$ мэВ. Регистрируемая ширина линии А, скорее всего, является следствием неоднородного уширения. Действительно, при более строгом рассмотрении излучения из поверхностной области микросталла следует принимать во внимание, что на самом деле люминесценция формируется разными локально-планарными элементами поверхности, вообще говоря, с различающимися по величине энергиями квантования ϵ_0^{QW} . Линейный размер такого элемента в направлении вдоль поверхно-

сти должен составлять величину порядка длины свободного пробега электрона.

Весьма интересный и важный с точки зрения возможных практических применений эффект связан с обнаруженным нами влиянием (рис. 2) на спектр ФЛ дополнительной подсветки со стороны прозрачной подложки (рис. 1, область f_1). С одной стороны, в результате такой подсветки происходит практически исчезновение полосы А “горячей” ($\epsilon_A > \epsilon_g$) люминесценции. С другой стороны, наблюдается возгорание дублетной полосы излучения в спектральной области $\epsilon_A < \epsilon_g$, где в достаточно совершенных объемных кристаллах CdTe регистрируется нижайшее экситонное состояние с энергией $\epsilon_{ex} \approx 1.5955$ эВ [20].

То, что полоса ФЛ, появляющаяся в спектральном интервале $\sim 775\text{--}790$ нм под влиянием подсветки, имеет прямое отношение к свободным экситонам, подтверждается сопоставлением спектра ФЛ (рис. 2б) со спектром зеркального отражения света (рис. 2в), полученным от внешней поверхности пленки CdTe. Как видно из рис. 2б и 2в), локальный провал в дублетной полосе излучения формируется в области длин волн, где спектральный контур отражения демонстрирует резкую дисперсионную зависимость. Дублетная форма спектра ФЛ и ее расположение относительно контура отражения света говорят о том, что мы имеем дело с люминесценцией экситонных поляритонов [21, 22].

Индукцированное подсветкой возгорание поляритонной люминесценции можно объяснить следующим образом. Дело в том, что при тыловой (со стороны стеклянной подложки) подсветке слоя $n\text{-CdS}$ светом с энергией фотонов $\hbar\omega > \epsilon_{g(CdS)}$, где $\epsilon_{g(CdS)}$ — ширина запрещенной зоны в CdS, увеличивается собственная фотопроводимость этого слоя, и сопротивление $n\text{-CdS}$ оказывается меньше сопротивления фотовольтаического слоя $p\text{-CdTe}$. Дополнительные фотогенерируемые электроны и дырки компенсируют, соответственно, поверхностный положительный заряд микрокристалла и отрицательный объемный заряд избыточных акцепторов. В результате падает напряженность E внутреннего электрического поля, которое определяет время жизни τ экситона (чем меньше E , тем больше τ) [23, 24]. Поле E становится настолько слабым, что в области ϵ_{ex} начинает проявляться экситонное состояние: формируется полоса излучения экситонных поляритонов. С другой стороны, уменьшение E соответствует уменьшению загиба зон в ОПЗ. При этом сглаживается приповерхностная потенциальная яма, локализуя электрон, и, как следствие, пропадает линия А “супергорячего” излучения.

При достаточно высоких напряженностях наступает полная ионизация экситонного состояния:

речь идет о значениях E порядка $10^4\text{--}10^5$ В · см^{−1}. Это как раз те поля, которые действуют на экситон в слое CdTe, когда подсветка не включена. Поэтому ФЛ в области ϵ_{ex} в отсутствие подсветки не наблюдается. В таком случае встроенное электрическое поле, разрушающее экситон, должно занимать достаточно большой объем, что соответствует ограничению $(r_0/R)^3 \ll 1$ для максимально возможного значения r_0 . Последнее неравенство неплохо соблюдается, если считать, что $(r_0/R) < 0.5$. Тогда для микрокристаллов, входящих в исследованную структуру, возможные значения концентрации избыточных акцепторов и полного загиба зон должны находиться в пределах $(1.6\text{--}1.8) \cdot 10^{16}$ см^{−3} и $(0.64\text{--}1.1)$ эВ, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучена квантово-размерная рекомбинация фотоносителей в микрокристаллических частицах CdTe (размером порядка одного микрометра). Основной эффект заключается в формировании в спектре низкотемпературной фотолюминесценции пленочной гетероструктуры $p\text{-CdTe}/n\text{-CdS}$, содержащей такие частицы, доминирующей узкой “супергорячей” полосы излучения, расположенной по частоте выше фундаментального края собственного поглощения объемного кристалла CdTe.

Выполненный теоретический анализ основан на упрощенной модели микрокристалла в виде частицы сферической формы, входящей в состав монослоя исследованной структуры. Согласно этой модели, внутри сферы существует приповерхностный слой пространственного заряда, приводящий к изгибу зон по мере приближения к поверхности. Непосредственно вблизи поверхности формируется потенциальная (треугольная по форме) квантовая яма $V(r)$ для электронов. Полоса “горячего” излучения возникает в результате оптических переходов электронов с уровней пространственного квантования энергии в яме $V(r)$ в квазинепрерывные состояния валентной зоны.

Обсуждаемая аномальная высокоэнергетическая полоса излучения микрокристаллов CdTe, характеристиками которой можно управлять с помощью дополнительной подсветки, является предметом особого практического интереса в плане совершенствования технологии изготовления пленочных фотоэлементов $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ и повышения КПД солнечных батарей, созданных на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuteja M., Koirala P., Soares J. et al. // J. Mater. Res. 2016. V. 31. No. 2. P. 186.
2. Durose K., Asher S.E., Gaegermann W. et al. // J. Progr. Photovolt. Res. Appl. 2004. V. 12. No. 2–3. P. 177.
3. Caraman I., Vatavu S., Rusu G., Gasin P. // Chalcogenide Lett. 2006. V. 3. No. 1. P. 1.
4. Ikhtmayies Sh.J., Ahmad-Bitar R.N. // J. Luminescence. 2012. V. 132. No. 2. P. 502.
5. Okamoto T., Matsuzaki Y., Amin N. et al. // Japan. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. No. 7. Art. No. 3894.
6. Nakamura K., Gotoh M., Fujihara T. et al. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2003. V. 75. P. 185.
7. Potter M.D., Halliday D.P., Cousins M., Durose K. // Thin Solid Films. 2000. V. 361–362. P. 248.
8. Косяченко Л.А., Савчук А.И., Грушко Е.В. // ФТП. 2009. Т. 43. № 8. С. 1060; Kosyachenko L.A., Savchuk A.I., Grushko E.V. // Semiconductors. 2009. V. 43. No. 8. P. 1023.
9. Ильчук Г.А., Кусьнэж В.В., Рудь В.Ю. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. № 3. С. 335; Ilchuk G.A., Kusnez V.V., Rud V.Yu. et al. // Semiconductors. 2010. V. 44. No. 3. P. 318.
10. Tuteja M. PhD thesis. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2014. P. 24.
11. Akhmedaliev B.J., Mamatov O.M., Polvonov B.Z., Yuldashev N.Kh. // JAMP. 2016. V. 4. P. 391.
12. Fonthal G., Tirado-Mejia L., Marin-Hurtado J.I. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. P. 579.
13. Ekimov A.I., Onishchenko A.A. // JETP Lett. 1981. V. 34. No. 6. P. 363.
14. Екимов А.И., Кудрявцев И.А., Иванов М.Г., Эфрос Ал.Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 192; Ekimov A.I., Kudryavtsev I.A., Ivanov M.G., Efros Al.L. // Sov. Phys. Solid State. 1989. V. 31. No. 8. P. 1385.
15. Nozik A.J., Beard M.C., Luther J.M. et al. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6873.
16. Ando T., Fowler A., Stern F. // Rev. Modern Phys. 1982. V. 54. P. 437.
17. Takada Y., Uemura Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 43. P. 139.
18. Rubio-Ponce A., Olguín D., Hernández-Calderón I. // Superficies y Vacío. 2003. V. 16. No. 2. P. 26.
19. Capper P., Garland J. Mercury cadmium telluride. Growth, properties and applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011. P. 556.
20. Horodyský P., Hlídek P. // Phys. Stat. Sol. B. 2006. V. 243. No. 11. P. 494.
21. Абдукадыров А.Г., Сажин М.И., Селькин А.В., Юлдашев Н.Х. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 2. С. 644.
22. Sel'kin A.V., Yuldashev N.Kh. // In: Semiconductor and insulators: optical and spectroscopic research. Nova Science Publishers, 1992. P. 55.
23. Novikov A.B., Novikov B.V., Yuferev R.B. et al. // JETP Lett. 1996. V. 64. P. 42.
24. Романовский С.О., Селькин А.В., Стамов И.Г., Феоктистов Н.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 5. С. 884.

Quantum-dimensional near-surface recombination of photocarriers in CdTe microcrystals

A. V. Selkin^{a, *}, N. Kh. Yuldashev^b

^aIoffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia

^bFergana Polytechnic Institute, Fergana, 150107 Uzbekistan

*e-mail: alexander.selkin@mail.ioffe.ru

The low-temperature ($T = 2$ K) photoluminescence spectra of a p -CdTe/ n -CdS film heterostructure containing CdTe microcrystals have been studied. In the spectral region above the intrinsic absorption edge of bulk CdTe, a dominant “superhot” radiation band was found. The band arises because of optical transitions of electrons from near-surface levels of the spatial quantization of a microcrystal to the valence band states.

УДК 538.915:535.5

ИССЛЕДОВАНИЕ БИЭКСИТОННОГО КАСКАДА ИЗЛУЧЕНИЯ В ОДИНОЧНОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКЕ InAs/GaAs В ВЫСОКОДОБРОТНОМ МИКРОРЕЗОНАТОРЕ

© 2023 г. Ю. М. Серов*, А. И. Галимов, А. А. Торопов

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: serovjurij@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Спектр и кинетика излучения биэкситонного каскада исследованы в условиях двухфотонного возбуждения в одиночной InAs/GaAs квантовой точке, внедренной в микрорезонатор с добротностью 4600, сформированный микроколонкой с распределенными брэгговскими отражателями. Рассматривается возможность применения обнаруженных эффектов для генерации запутанных фотонных пар.

DOI: 10.31857/S0367676523701533, EDN: VMZVID

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время происходит активное развитие методов генерации одиночных фотонов и более сложных квантовых состояний света, необходимых для оптической реализации алгоритмов квантовой криптографии и квантовых вычислений. Один из наиболее перспективных и развитых подходов к генерации одиночных фотонов основан на излучении одиночной InAs/GaAs квантовой точки (КТ), внедренной в микрорезонатор, поскольку данный подход позволяет достичь одновременно высоких значений однофотонной чистоты излучения, степени неразличимости генерируемых фотонов и яркости источника [1] — наиболее существенных параметров, определяющих применимость источника одиночных фотонов для задач квантовой информатики. Среди возможных реализаций микрорезонаторов наибольшее распространение получили микроколонки с распределенными брэгговскими отражателями (РБО) [2, 3]. Однако, несмотря на достигнутые успехи в генерации одиночных фотонов, получение квантовой запутанности фотонов, необходимой для решения ряда задач квантовой информатики [4], остается значительно менее исследованной областью. Один из известных подходов к генерации запутанных фотонных пар основан на использовании биэкситонного каскада излучения КТ [5], в котором два фотона, излучаемые при последовательной рекомбинации двух электрон-дырочных пар, локализованных в КТ, могут образовывать конкрет-

ное запутанное белловское состояние при условии малого расщепления промежуточного экситонного состояния КТ [6]. Однако применение данного подхода существенно ограничено необходимостью использования микрорезонаторных структур для достижения высокой яркости источника фотонов. Запутанные фотоны в биэкситонном каскаде излучаются с разными энергиями — в двух линиях, экситонной (X) и биэкситонной (XX) — и разница энергий этих двух фотонов существенно превышает характерную спектральную ширину моды эффективных высокодобротных микрорезонаторов, что препятствует совмещению линий излучения с модой. Для решения данной проблемы экспериментально были реализованы два подхода: применение кольцевых микрорезонаторов с низкой добротностью, но с чрезвычайно малым объемом моды, что позволяет совместить обе линии излучения КТ с широкой модой микрорезонатора, достигнув при этом высокого значения фактора Парселла для обеих линий [7], а также применение фотонных молекул — микрорезонаторов с двумя высокодобротными модами, которые можно подстроить под X и XX линии излучения КТ [8]. В ряде теоретических работ [9, 10] рассматривалась возможность применения высокодобротных микрорезонаторов с одной модой для генерации запутанных пар вырожденных фотонов, однако, насколько нам известно, эта идея не получила на сегодняшний день экспериментального воплощения. В данной работе мы сосредоточились на обнаружении и ис-

следовании биэкситонного каскада излучения КТ в подобной системе — микрорезонаторе с относительно высокой добротностью $Q \approx 4600$, ширина оптической моды которого существенно меньше расстояния между линиями излучения.

ОБРАЗЕЦ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Технология изготовления исследуемого образца, подробно описанная в работе [11], основана на росте методом молекулярно-пучковой эпитаксии гетероструктуры с 25(15) парами слоев GaAs/AlGaAs в нижнем (верхнем) РБО и λ -слоем GaAs между РБО, содержащем InAs КТ. На полученной планарной структуре формировались массивы микроколонок диаметром от 0.8 до 2.5 мкм с помощью фотолитографии и реактивного ионного травления.

При проведении оптических измерений в конфокальной схеме образец находился в криостате и охлаждался до 8 К. Фотолюминесценция (ФЛ) конкретной микроколонки возбуждалась перестраиваемым Ti:Al₂O₃ импульсным лазером через микрообъектив, который одновременно служил и для сбора сигнала ФЛ. Для фильтрации отраженного и рассеянного лазерного излучения на пути детектирования при когерентной накачке применялась схема кросс-поляризационной фильтрации [11], после которой спектр ФЛ детектировался с помощью двойного спектрометра с ПЗС-матрицей. При проведении измерений с временным разрешением исследуемая линия выделялась в спектре ФЛ с помощью полосового интерференционного фильтра с шириной полосы пропускания 0.4 нм, который также позволял дополнительно отсеять отраженное от поверхности образца лазерное излучение в случае двухфотонной накачки [12]. Статистика детектирования фотонов измерялась с помощью сверхпроводящего однофотонного детектора и электронной стартовой схемы. Использование вместо лазера галогеновой лампы, сфокусированной на вершине микроколонки, позволило измерять спектры отражения.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ БИЭКСИТОННОГО КАСКАДА ИЗЛУЧЕНИЯ

В силу случайности процесса формирования InAs КТ в исследуемом образце, каждая микроколонка в массиве может как не содержать ни одной КТ, так и содержать одну или несколько КТ, излучающих в исследуемом спектральном диапазоне вблизи моды микрорезонатора. Для дальнейшего исследования необходимо было выделить микроструктуру, в спектре ФЛ которой наблюдался бы биэкситонный каскад излучения одиночной КТ. Для идентификации подобной структуры проводились измерения спектров ФЛ при

температуре 8 К в условиях надбарьерного возбуждения на длине волны 800 нм, и далее детально исследовались структуры, в спектре ФЛ которых присутствовали несколько линий излучения. Данные линии в общем случае могли быть связаны как с каскадным излучением, так и с флуктуацией заряда КТ или с излучением нескольких КТ. Для установления природы наблюдаемых линий исследовались их мощностные характеристики и измерялся поляризованный спектр в различных линейных поляризациях, выделяемых с помощью полуволновой пластинки и линейного поляризатора, помещенных на пути детектирования. Первичный критерий идентификации основывался на том, что при наличии в спектре линий биэкситонного каскада при изменении мощности возбуждения должно изменяться соотношение интенсивностей этих линий, а при изменении измеряемой поляризации линии должны смещаться в противофазе, как показано на рис. 1а. Наблюдаемое смещение линий связано с наличием в каскадном процессе общего для двух последовательных переходов экситонного состояния, которое в асимметричной КТ оказывается расщеплено [13]. За счет этого линии каскадного излучения так же расщепляются и излучаются в одной линейной поляризации (условно V — вертикальной) при прохождении системы через одно экситонное состояние и в ортогональной поляризации (условно H — горизонтальной) — при прохождении через другое. В силу малой величины расщепления экситонного состояния Δ_{FSS} , линейно поляризованные компоненты в составе линий излучения не разрешаются спектрометром непосредственно, но при измерении ортогонально поляризованных H и V спектров удается наблюдать смещение линий. Более детальный анализ мощностных характеристик (рис. 1б), показывающий линейный и квадратичный характер зависимостей для X и XX линий соответственно, и поляризационных смещений (рис. 1в), демонстрирующих спектральную корреляцию положения линий, позволил уверенно идентифицировать линии ФЛ одной из микроструктур как линии биэкситонного каскада излучения.

КАСКАДНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ КТ В МИКРОРЕЗОНАТОРЕ

Для дальнейшего анализа влияния микрорезонатора на процесс биэкситонного каскада излучения КТ были исследованы параметры микрорезонатора, а именно положение и ширина оптической моды, определяемые по спектру отражения, показанному на рис. 2 вместе со спектром ФЛ при надбарьерной накачке. Провал в спектре отражения шириной 200 пм (295 мкэВ) соответствует оптической моде с добротностью $Q \approx 4600$. Из сопоставления спектров видно, что в спектре ФЛ присут-

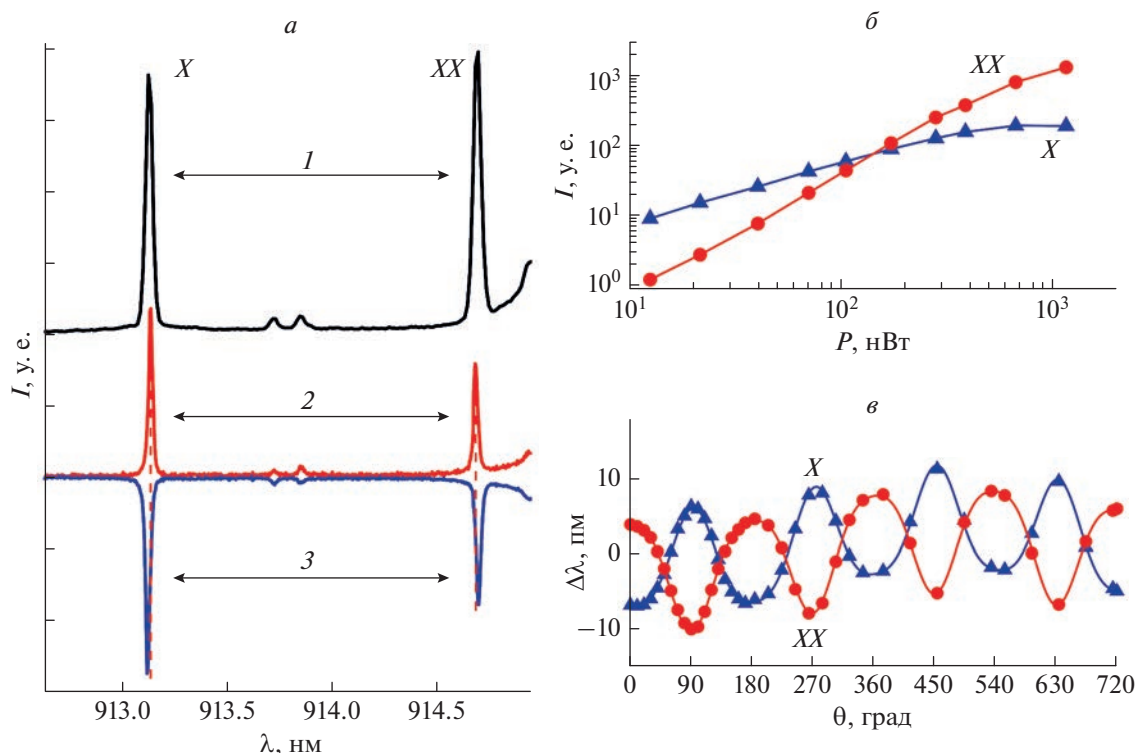


Рис. 1. ФЛ микроструктуры при надбарьерном возбуждении при температуре 8 К: неполяризованный спектр ФЛ при мощности возбуждения $P = 160$ нВт (1) и поляризованные спектры (2 – в V поляризации, 3 – в H) при мощности возбуждения 105 нВт (а); зависимости интенсивностей X и XX линий ФЛ от мощности возбуждения (б); наблюдаемые смещения положения X и XX линий относительно их среднего положения $\Delta\lambda = \lambda(\theta) - \lambda_{\text{ср}}$ при изменении угла измеряемой линейной поляризации θ от горизонтали (в).

ствуется пик фонового излучения в моду микрорезонатора, не связанный, как будет показано далее, с ФЛ исследуемой КТ, а X и XX линии излучения при температуре 8 К отстроены от моды микрорезонатора в коротковолновую область. Как было показано в работе [14], подобная отстройка дает возможность согласования моды с линиями излучения КТ за счет повышения температуры.

Надбарьерная накачка, использовавшаяся при первичном исследовании структуры, неэффективна для потенциальной генерации запутанных фотонных пар в силу того, что захват электрон-дырочных пар из матрицы приводит к излучению фотонов в X и XX линиях ФЛ и вне каскадного процесса. При этом широко применяемое для генерации одиночных фотонов резонансное возбуждение [2] позволяет возбуждать экситонное состояние КТ ($|X\rangle$), но не биэкситонное ($|XX\rangle$): переход на длине волны XX линии возможен лишь между $|X\rangle$ и $|XX\rangle$ состояниями, что делает невозможной резонансную накачку на этой длине волны для КТ, находящейся в основном состоянии. Известный метод когерентного возбуждения $|XX\rangle$ состояния КТ – двухфотонное возбуж-

дение [12] – основан на поглощении в КТ двух фотонов накачки с энергией, средней между энергиями фотонов X и XX линий. Данный метод широко использовался при исследованиях биэк-

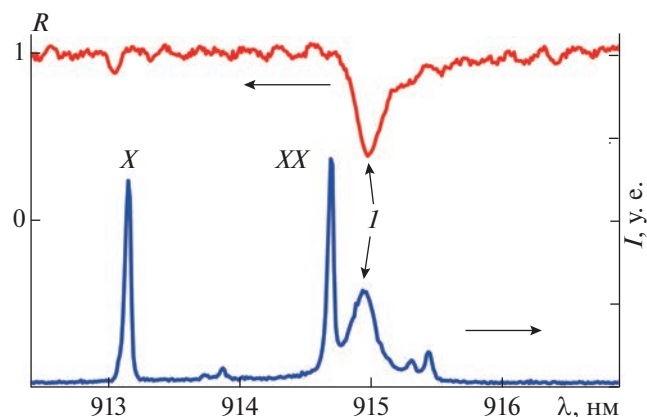


Рис. 2. Спектр отражения исследуемой структуры $R(\lambda)$ (по левой оси) в сопоставлении со спектром ФЛ при надбарьерном возбуждении $I(\lambda)$ (по правой оси). I – мода микрорезонатора, наблюдаемая в обоих спектрах.

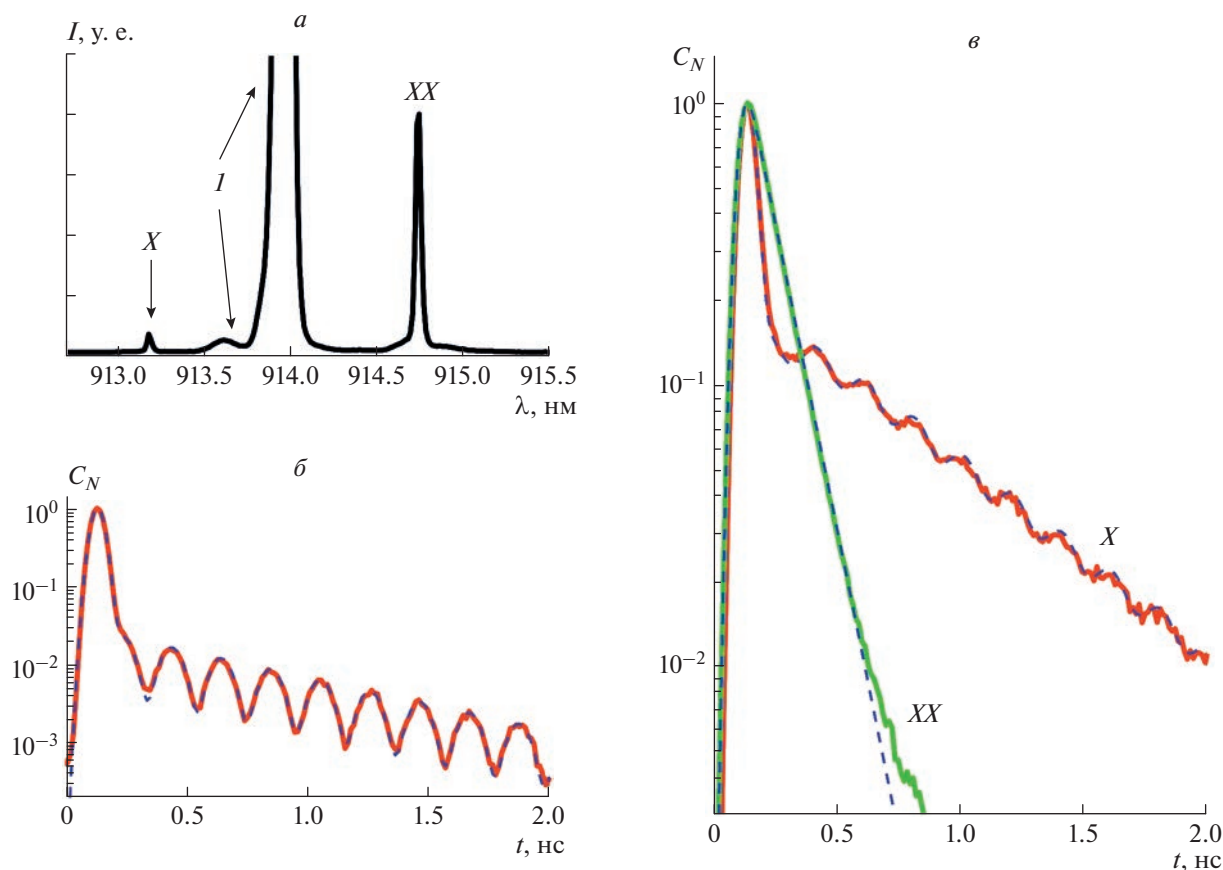


Рис. 3. ФЛ микроструктуры при когерентном возбуждении при температуре 8 К: спектр ФЛ при двухфотонном возбуждении (I — отраженное и рассеянное лазерное излучение) (а); кривая затухания X линии ФЛ при ее резонансном возбуждении (б); кривые затухания линий излучения каскада при двухфотонном возбуждении ФЛ (в). На графиках (б) и (в) C_N — нормированное на максимум число зарегистрированных фотонов в момент времени t ; пунктирными линиями показаны аппроксимирующие кривые.

ситонного каскада излучения в структурах без эффективного микрорезонатора, а также в работах с низкодобротными микрорезонаторами [7], однако не был реализован для КТ в высокодобротных микрорезонаторах [8, 14], что, вероятно, связано с высоким коэффициентом отражения структуры на длине волны возбуждения между X и XX линиями ФЛ (рис. 2). Нам удалось реализовать резонансное возбуждение $|X\rangle$ состояния КТ и двухфотонное возбуждение $|XX\rangle$ состояния при высокой мощности возбуждения, при которой кросс-поляризационная схема фильтрации отраженного лазерного света не позволяла полностью отфильтровать его из измеряемого спектра ФЛ. При данных режимах возбуждения широкий пик ФЛ в моде микрорезонатора не наблюдался (рис. 3а), что и позволило определить, что он не связан с ФЛ исследуемой КТ. Спектр ФЛ при двухфотонном возбуждении, показанный на рис. 3а, демонстрирует существенное различие в интенсивностях линий биэкситонного каскада.

Данное различие, не наблюдаемое обычно при данном методе возбуждения [12] в силу каскадной природы процесса, в котором количество переходов между $|XX\rangle$ и $|X\rangle$ состояниями совпадает с количеством переходов между $|X\rangle$ состоянием и основным состоянием КТ, демонстрирует существенное влияние микрорезонатора на процесс излучения. Одной из причин подобного дисбаланса может быть меньшая эффективность вывода и сбора излучения на длине волны X линии, дальше отстроенной от моды микрорезонатора, чем XX линия; другая же причина была обнаружена при исследовании кинетики излучения $|XX\rangle$ и $|X\rangle$ состояний КТ.

Для исследования кинетики были измерены кривые затухания ФЛ X линии при ее резонансном возбуждении (рис. 3б) и обеих линий каскадного излучения при двухфотонном возбуждении (рис. 3в), после чего была осуществлена аппроксимация данных кривых. На рис. 3б при резонанс-

ном возбуждении наблюдается пик интенсивности на малых временах, связанный с неполной фильтрацией отраженного лазерного излучения, интенсивность которого велика в силу высокого коэффициента отражения структуры на данной длине волны. Данный пик имеет форму аппаратной функции, которая при аппроксимации предполагалась описываемой функцией Гаусса. Дальнейшее осциллирующее поведение кривой, связанное с осцилляцией волновой функции когерентно возбуждаемого экситона между расщепленными состояниями (квантовые биения), подробно описано в работе [15]. Для получения приемлемого соответствия аппроксимирующей функции из [15] с экспериментом, она была свернута с аппаратной функцией установки, что дало итоговую функцию зависимости интенсивности ФЛ от времени $I_{X\text{res}}(t)$:

$$I_{X\text{res}}(t) = \left[A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_X}\right) \sin^2\left(\frac{\Delta_{FSS}}{2\hbar} t\right) \right] * \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает ФЛ КТ с временем жизни экситонного состояния τ_X и расщеплением экситонного состояния Δ_{FSS} , символ $*$ означает свертку, t_0 соответствует времени прихода возбуждающего импульса, а σ — ширине аппаратной функции; второе слагаемое описывает отраженное лазерное излучение с теми же параметрами t_0 и σ .

Кривая затухания XX линии ФЛ при двухфотонном возбуждении аппроксимировалась моноэкспоненциальным затуханием, свернутым с той же аппаратной функцией, параметры которой уже были определены из аппроксимации кинетики ФЛ при резонансном возбуждении:

$$I_{XX\text{TPE}}(t) = \left[A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{XX}}\right) \right] * \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2)$$

где τ_{XX} — время жизни биэкситонного состояния КТ. Кривая затухания X линии ФЛ при двухфотонной накачке должна описываться как моноэкспоненциальный процесс, свернутый с полученной ранее кривой затухания XX линии, так как система в каскадном процессе приходит в $|X\rangle$ состояние в результате излучения фотона XX линии. Аппроксимация экспериментальных данных, однако, была осложнена тем, что данная кривая демонстрирует слабо осциллирующее поведение, предположительно связанное с тем, что при высокой мощности накачки X линия частично возбуждалась резонансно широким спектральным

хвостом лазерного излучения в коротковолновой области. В связи с этим к аппроксимирующей функции была добавлена та же функция затухания, что и при резонансном возбуждении данной линии, с точностью до отличающихся амплитудных коэффициентов A'_1 и A'_2 :

$$I_{XTPE}(t) = \left[A'_4 \exp\left(-\frac{t}{\tau_X}\right) \right] * I_{XX\text{TPE}}(t) + I'_{X\text{res}}. \quad (3)$$

Как видно из рис. 3б и 3в, аппроксимирующие функции хорошо описывают наблюдаемые экспериментальные данные и позволяют определить с высокой точностью расщепление $\Delta_{FSS} = 20.5$ мкэВ, долю интенсивности ФЛ X линии, обусловленную побочным резонансным возбуждением (17%) и времена жизни $|XX\rangle$ и $|X\rangle$ состояний КТ, равные $\tau_{XX} = 96$ пс и $\tau_X = 640$ пс соответственно. Обнаруженная разница времен жизни может быть обусловлена разницей факторов Парселла для исследуемых линий, связанной с их различной спектральной отстройкой от моды микрорезонатора. При этом большее время жизни $|X\rangle$ состояния подразумевает большее влияние безызлучательных процессов, уменьшающих интенсивность ФЛ данной линии, и также объясняет дисбаланс интенсивностей этих линий в условиях двухфотонного возбуждения.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

Далее были измерены температурные характеристики при надбарьерном возбуждении, позволяющем определять положение моды микрорезонатора по широкому пику ФЛ. Полученные зависимости положения и интенсивности линий ФЛ от температуры показаны на рис. 4а и демонстрируют возможность подстройки обеих линий ФЛ в моду микрорезонатора при повышении температуры. При анализе данных зависимостей интересный эффект был обнаружен в немонотонном изменении интенсивности ФЛ в моде микрорезонатора: данная интенсивность достигает максимума при температуре 42 К, при которой линии каскадного излучения КТ оказываются расположены симметрично с двух сторон от моды. Согласно теоретическим работам [9, 10] подобное расположение моды микрорезонатора на длине волны двухфотонного перехода может приводить к увеличению вероятности двухфотонного процесса перехода КТ из $|XX\rangle$ в основное состояние, при котором излучается пара вырожденных запутанных фотонов в моду микрорезонатора. В случае реализации подобного процесса, данное излучение в моду должно усиливать интенсивность ФЛ в моде. Подобный эффект наблюдается в полученных экспериментальных данных — рис. 4б демонстрирует отчетливый максимум интенсив-

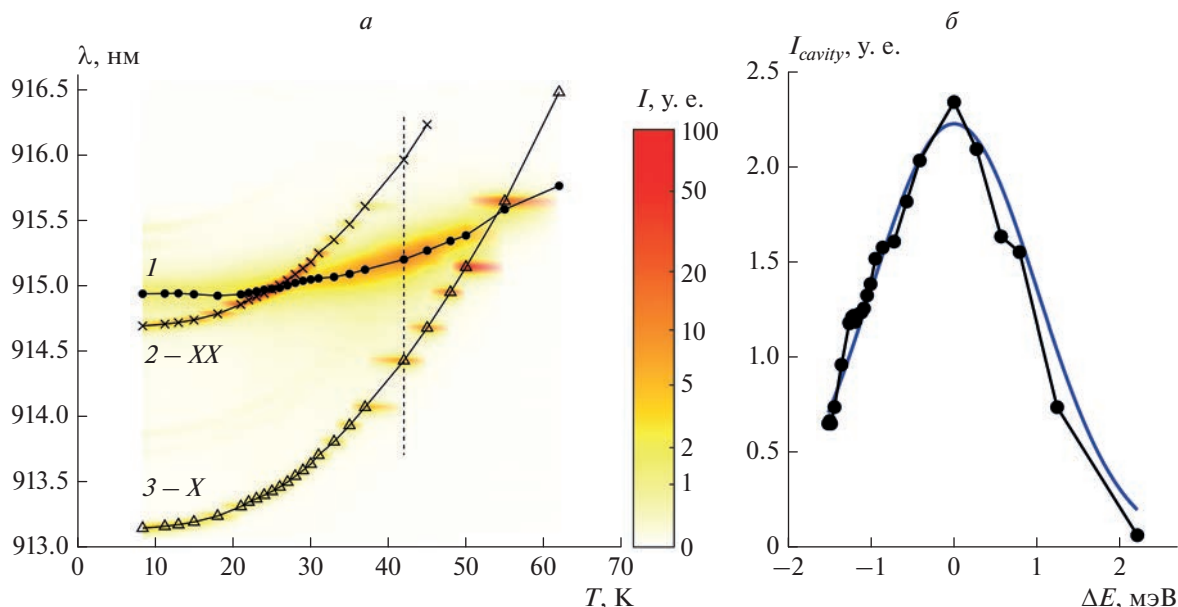


Рис. 4. Температурные характеристики ФЛ при надбарьерном возбуждении: зависимость положения и интенсивности линий ФЛ от температуры (1 – мода микрорезонатора, 2, 3 – биэкситонная и экситонная линии соответственно), интенсивность показана цветом (а); полученный из анализа температурных зависимостей график интенсивности ФЛ в моде микрорезонатора I_{cavity} , как функция отстройки резонансной энергии моды E_{cavity} от энергии двухфотонного перехода

E_{TPE} : $\Delta E = E_{cavity} - E_{TPE} = E_{cavity} - \frac{1}{2}(h\nu_X + h\nu_{XX})$, где $h\nu_X$ и $h\nu_{XX}$ – энергии фотонов X и XX линий соответственно (б).

ности ФЛ моды при нулевой отстройке положения моды от энергии двухфотонного процесса. Таким образом, замеченная особенность температурных зависимостей ФЛ исследуемой структуры может быть связана с предсказанным теоретически процессом генерации вырожденных запутанных фотонных пар.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в массиве высокодобротных микроколонок с РБО была выделена структура, в спектре ФЛ которой наблюдается биэкситонный каскад излучения одиночной КТ. Для данной структуры было реализовано двухфотонное возбуждение биэкситонного состояния КТ и показано влияние микрорезонатора на спектр и кинетику каскадного процесса ФЛ в данном режиме возбуждения. Исследованные температурные характеристики выявили эффект усиления ФЛ в моде микрорезонатора, который может быть связан с генерацией вырожденных запутанных фотонных пар. Полученные результаты показывают перспективность дальнейшей разработки структур с КТ в одномодовых высокодобротных микрорезонаторах для задач генерации запутанных фотонных состояний.

Работа поддержана госкорпорацией “Росатом” в рамках Дорожной Карты Квантовые Вы-

числения (контракт № 868-1.3-15/15-2021 от 5.10.2021 и контракт № R2152 от 19.11.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tamm N., Javadi A., Antoniadis N.O. et al. // Nature Nanotech. 2001. V. 16. No. 4. P. 399.
2. Ding X., He Y., Duan Z. et al. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. No. 2. Art. No. 020401.
3. Wang H., He Y.M., Chung T.H. et al. // Nature. Photon. 2019. V. 13. No. 11. P. 770.
4. Prevedel R., Aspelmeyer M., Brukner C. // JOSA B. 2007. V. 24. No. 2. P. 241.
5. Young R.J., Stevenson R.M., Shields A.J. // J. Appl. Phys. V. 101. No. 8. Art. No. 081711.
6. Zeuner K.D., Jons K.D., Schweickert L. // ACS Photonics. 2021. V. 8. No. 8. P. 2337.
7. Wang H., Hu H., Chung T.H. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. No. 11. Art. No. 113602.
8. Dousse A., Suffczynski J., Beveratos A. et al. // Nature. 2010. V. 466. No. 7303. P. 217.
9. Schumacher S., Förstner J., Zrenner A. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. No. 5. P. 5335.
10. Heinze D., Zrenner A., Schumacher S. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. No. 24. Art. No. 245306.
11. Галимов А.И., Рахлин М.В., Клишко Г.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 113. № 4. С. 248; Galimov A.I., Rakhlin M.V., Klimko G.V. et al. // JETP Lett. 2021. V. 113. No. 4. P. 252.

12. Müller M., Bounouar S., Jöns K.D. et al. // Nature Photonics. 2014. V. 8. No. 3. P. 224.
13. Bayer M., Ortner G., Stern O. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. No. 19. Art. No. 195315.
14. Sęk G., Krizhanovskii D.N., Kulakovskii V.D. et al. // Acta Phys. Polon. 2016. V. 129. No. 1-A. Art. No. A-44.
15. Ollivier H., Maillette de Buy Wenniger I., Thomas S. et al. // ACS Photonics. 2020. V. 7. No. 4. P. 1050.

Investigation of the biexciton radiative cascade in a single InAs/GaAs quantum dot embedded in a high-Q microcavity

Yu. M. Serov^{a,*}, A. I. Galimov^a, A. A. Toropov^a

^a*Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

^{*}*e-mail: serovjurij@mail.ru*

A biexciton radiative cascade was recorded in the photoluminescence spectra of an InAs/GaAs QD embedded in a λ -cavity with a relatively high-quality factor of 4600, formed in a micropillar with GaAs/AlGaAs distributed Bragg reflectors. The spectrum and kinetics of the radiation, measured under conditions of two-photon excitation, demonstrated a significant effect of the microcavity on the emission process. A possible improvement based on this effect in the generation of entangled photon pairs is discussed.

УДК 535.3

РЕЗОНАНСНАЯ БРЭГГОВСКАЯ СТРУКТУРА GaN/AlGaN

© 2023 г. А. А. Иванов¹, В. В. Чалдышев¹ *, Е. Е. Заварин¹, А. В. Сахаров¹,
В. В. Лундин¹, А. Ф. Цацульников²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур Российской академии наук”,
Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: chald.gvg@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Измерены спектры отражения от резонансной брэгговской структуры с 30 квантовыми ямами GaN/AlGaN при комнатной температуре. Численное моделирование с использованием метода матриц переноса дало количественную точную подгонку экспериментальных результатов. Определены параметры излучательного и безызлучательного уширения экситона в квантовых ямах GaN/AlGaN.

DOI: 10.31857/S0367676523701545, EDN: VNGBLG

ВВЕДЕНИЕ

Периодические структуры, в которых диэлектрический отклик хотя бы одного композиционного материала в зависимости от частоты имеет полюс на некоторой резонансной частоте, принято называть оптически активными или резонансными фотонными кристаллами. Примером одномерного резонансного фотонного кристалла является резонансная брэгговская структура (РБС). РБС — это периодическая последовательность квантовых ям (КЯ), разделенных туннельно-непрозрачными барьерами, с периодом допускающим брэгговскую дифракцию вблизи энергии возбуждения экситонов в КЯ. В таких системах экситоны играют роль дипольно-активных возбуждений, которые становятся радиационно связанными и демонстрируют эффект сверхизлучения. В пределе бесконечно длинной периодической структуры характер взаимодействия света с веществом изменяется, трансформируя сверхизлучательную моду в поляритонную запрещенную зону [1].

Первые экспериментальные реализации РБС осуществлялись на основе CdTe КЯ [2–5]. Значительный успех в области эпитаксии III–As позволил создание РБС на основе GaAs КЯ [6–11] с количеством периодов значительно превосходящим РБС с КЯ на основе CdTe. В полупроводниках с относительно узкой шириной запрещенной зоны таких как, например, GaAs (4.1 эВ), энергия связи экситона оказывается существенно меньше

тепловой энергии при комнатной температуре ($k_B T \sim 26$ мэВ). По этой причине наблюдать формирование экситон-поляритонной моды в РБС на основе таких полупроводниковых материалов удастся исключительно при криогенной температуре. Поскольку для любых практических приложений критически важно, чтобы квазидвумерные экситоны были стабильны в широком температурном диапазоне вплоть до комнатной температуры, вышеупомянутые системы материалов оказываются бесперспективными.

Изготовление РБС на базе материалов семейства GaN с широкой запрещенной зоной и значительно большей экситонной энергией связи в сравнении с традиционными материалами III–V позволило впервые наблюдать формирование сверхизлучающей экситон-поляритонной моды при комнатной температуре в РБС из 60 КЯ InGaN/GaN [12].

Несмотря на то, что РБС с КЯ InGaN/GaN демонстрирует экситон-поляритонные эффекты при комнатной температуре, для достижения значительного усиления требуется большое число КЯ. Так в работах [13, 14] представлены теоретические и экспериментальные результаты исследования РБС со 100 КЯ InGaN/GaN. Было обнаружено, что наличие небольшого пространственного беспорядка $\sim 1.5\%$ приводит к значительным ухудшениям резонансных оптических свойств такой РБС. В работе [15] было более детально изучен процесс влияния беспорядка на оптические свойства РБС с 100 КЯ InGaN/GaN. Авторы при-

шли к выводу, что существует критическое отклонение от точной периодичности, когда отражение от одиночной сверхизлучающей экситон-поляритонной моды, сформированной системой из 100 КЯ InGaN/GaN, трансформируется в многомодовый спектр. Это критическое отклонение оказалось обратно пропорциональным числу периодов РБС. То есть, наличие небольшого отклонения от строгой периодичности РБС может быть пренебрежимо мало для РБС с 60 КЯ InGaN/GaN, но в то же время быть существенным для РБС со 100 и более КЯ.

В силу описанных выше ограничений на число периодов РБС появляется потребность в поиске новых систем материалов, параметры которых позволяют преодолеть такие ограничения. Главным кандидатом на сегодняшний день является система КЯ GaN/AlGaN. Можно ожидать, что параметры квазидвумерных экситонов в такой РБС окажутся лучше, чем в КЯ InGaN/GaN. Данное соображение обусловлено тем, что КЯ GaN являются бинарным соединением, в то время как в КЯ InGaN сильно выражен эффект фазовой сепарации, приводящий к образованию флуктуаций состава [16] и большому неоднородному уширению экситонного резонанса.

В данной работе мы представляем результаты экспериментального исследования резонансного оптического отклика образца из 30 квантовых ям GaN, расположенных в периодической последовательности и разделенных барьерами AlGaN, так чтобы брэгговский резонанс электромагнитных волн мог быть реализован на частоте экситонов в КЯ. Изменяя угол падения света на структуру, мы исследуем модификацию спектров отражения в зависимости от отстройки брэгговского резонанса от частоты возбуждения экситонов в КЯ. Применяя метод матриц переноса для моделирования оптических свойств РБС с КЯ GaN/AlGaN, мы определяем параметры экситонов в КЯ.

ОБРАЗЕЦ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Так как структура предназначалась для оптических исследований, в том числе в геометрии “на просвет”, был выбран дизайн с широкозонным оптическим окном [17]. Непосредственно на сапфировой подложке был выращен нелегированный слой $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ толщиной 1 микрон, после чего был выращен легированный кремнием слой $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ толщиной 400 нанометров и нелегированная структура, состоящая из 30 квантовых ям GaN толщиной 3 нм и барьеров $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ номинальной толщины 69 нм. Относительно небольшая толщина легированного слоя определяется тем, что при росте слоев AlGaN:Si возникают большие упругие напряжения [18], приводящие к изгибу структуры и способные вы-

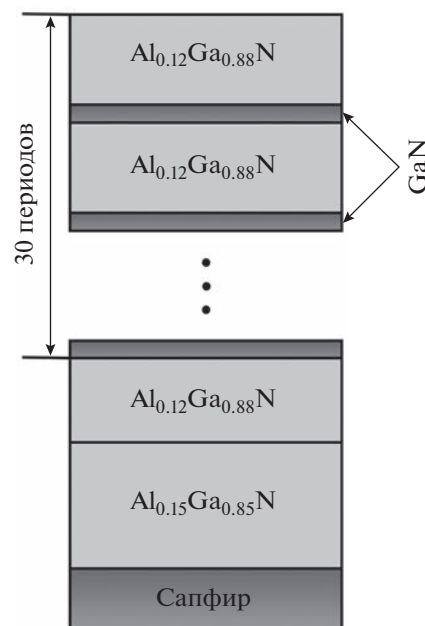


Рис. 1. Дизайн структуры.

зывать ее растрескивание. После окончания эпитаксии на поверхность структуры в том же реакторе был осажден слой Si_3N_4 толщиной ~6 нм, при этом толщина последнего барьера пропорционально была уменьшена для сохранения той же оптической толщины. При росте МКЯ структуры целенаправленно были установлены распределения потока несущего газа для создания неоднородности по толщине барьеров ~15% по площади подложки, при этом содержание алюминия в барьере и толщина КЯ изменялись незначительно.

Спектры оптического отражения измерялись для различных углов падения света. Измерения проводились для *s*- и *p*-поляризаций при комнатной температуре. В качестве источника света использовалась дейтериевая лампа фирмы “Hamamatsu Photonics K.K.” модели L6565, которая позволяет получить излучение в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазонах. Свет от источника пропускаться через поляризатор, в качестве которого применялась призма Глана–Тейлора, и с помощью линз из кварцевого стекла фокусировался на образце. Для транспорта света от образца к спектрометру использовалось оптическое волокно Ocean Optics типа “solarization resistant”. Регистрация спектров осуществлялась спектрометром Ocean Optics HR4000.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлены экспериментальный (черная сплошная линия) и расчетные спектры отражения света с учетом экситонного вклада (красная штрихпунктирная линия) и без него (си-

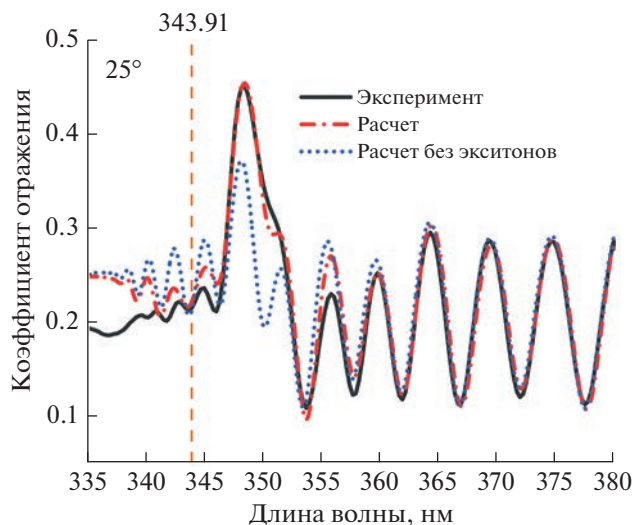


Рис. 2. Спектры отражения света от РБС из 30 КЯ GaN/AlGaIn, падающего под углом 25° . S-поляризация, комнатная температура. Сплошная черная линия — эксперимент, штрих-пунктирная красная линия — расчет, точечная синяя линия — расчет без учета экситонного вклада, оранжевая штриховая линия — спектральное положение экситонного резонанса, полученное из расчета.

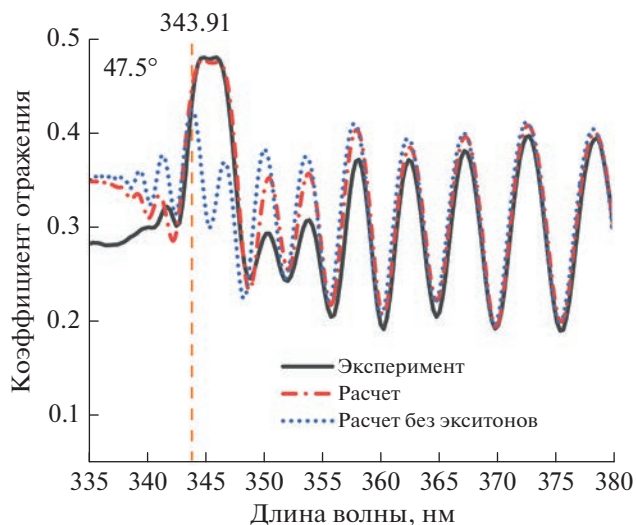


Рис. 3. Спектры отражения света от РБС из 30 КЯ GaN/AlGaIn, падающего под углом 47.5° . S-поляризация, комнатная температура. Сплошная черная линия — эксперимент, штрих-пунктирная красная линия — расчет, точечная синяя линия — расчет без учета экситонного вклада, оранжевая штриховая линия — спектральное положение экситонного резонанса, полученное из расчета.

няя точечная линия). Все спектры получены для s-поляризованного света, падающего на структуру под углом 25° при комнатной температуре. Спектральное положение экситонного резонанса продемонстрировано оранжевой штриховой линией (343.91 нм).

Поскольку падающий свет исходит из окружающего воздуха, а антиотражающее покрытие не использовалось, в спектрах отражения наблюдается фоновое отражение, зависящее от угла падения света согласно хорошо известным формулам Френеля. Во всех представленных спектрах наблюдаются осцилляции Фабри–Перо, затухающие при приближении к краю фундаментального поглощения $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$. Осцилляции Фабри–Перо формируются в результате интерференции света, отраженного от границ всей эпитаксиальной системы, включающей в себя РБС и буферные слои. Край фундаментального поглощения $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ проявляется небольшой особенностью в спектрах отражения в области ~ 337 нм. В спектре отражения наблюдается доминирующая особенность на длине волны 348.4 нм, обусловленная брэгговской дифракцией света в РБС.

Теоретический анализ резонансных оптических свойств реально выращенных РБС с целью нахождения параметров экситонов в КЯ основывается на использовании метод матриц переноса (характеристических матриц) [14]. Зависимость показателя преломления AlGaIn от состава при комнатной температуре использовалось согласно работе [19]. Матрица переноса через КЯ строится

на основе формул экситонного отражения и пропускания [20]. Фоновое значение диэлектрической проницаемости GaN КЯ задавалось вещественным числом, не зависящим от длины волны света.

Из сравнения экспериментального и расчетного спектра (рис. 2) можно сделать вывод, что описанная выше модель позволяет довольно точно описать резонансный оптический отклик РБС с 30 КЯ GaN/AlGaIn. Сравнение спектров с учетом и без экситонного вклада позволяет сделать вывод, что существует как модуляция отражения, вызванная контрастом показателя преломления в GaN/AlGaIn РБС, так и периодической решеткой экситонов. Поскольку экситонный резонанс довольно широкий по сравнению с брэгговским, то даже при таком рассогласовании длины волны резонансов наблюдается усиление амплитуды резонансного пика.

Так как длина волны брэгговского резонанса зависит от угла падения света, в то время как положение экситонного резонанса остается неизменным (если не учитывать слабый эффект пространственной дисперсии), появляется возможность исследования перестройки двойного резонанса. Так на рис. 3 продемонстрированы спектры отражения, когда угол падения света равен 47.5° . В этом случае длины волн экситонного и брэгговского резонансов совпадают, что приводит к увеличению амплитуды и полуширины резонансной полосы отражения. Сравнение спектров с учетом и без учета экситонного вклада поз-

воляет сделать вывод о существенности вклада в амплитуду и ширину резонансной полосы отражения при комнатной температуре. Помимо количественных изменений пренебрежение экситонным вкладом в резонансное оптическое отражение РБС приводит к качественным различиям формы резонанса в области двойного экситонно-брэгговского резонанса. Совокупность экспериментальных и модельных результатов, полученных для различных углов падения, убедительно свидетельствует о том, что в образце формируется сверхизлучающая экситон-поляритонная мода.

Наиболее подходящие параметры расчетов, представленных на рис. 2 и 3: параметр радиационного затухания определен равным 0.4 ± 0.02 мэВ, а параметр нерадационного затухания при комнатной температуре — 40 ± 5 мэВ. Важно обратить внимание, что при равных параметрах нерадационного затухания при комнатной температуре, радиационное затухание экситонов в КЯ GaN оказалось в два раза больше по сравнению с экситонами в КЯ InGaN [15, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены спектры отражения от РБС с 30 КЯ GaN, расположенных в периодической последовательности и разделенных туннельно-непрозрачными барьерами AlGaN. Продемонстрировано существенное усиление резонансной полосы отражения при комнатной температуре, когда условие брэгговской дифракции электромагнитных волн выполнено на частоте экситонов в КЯ. Верифицирована модель позволяющая описать экспериментальные данные и найти параметры экситонов в КЯ. Отношение радиационного затухания экситона к нерадационному в РБС GaN/AlGaN в два раза больше чем в InGaN/GaN [15, 21]. Данный факт позволяет предполагать, что РБС с КЯ GaN/AlGaN имеют наилучшие параметры для использования в нанопотонике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивченко Е.Л., Несвижский А.И., Йорда С. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 7. С. 2118.
2. Kochereshko V.P., Pozina G.R., Ivchenko E.L. et al. // Superlattices Microstruct. 1994. V. 15. No. 4. P. 471.
3. Ивченко Е.Л., Кочерешко В.П., Платонов А.В. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 11. С. 2072; Ivchenko E.L., Kochereshko V.P., Platonov A.V. et al. // Phys. Solid State. 1997. V. 39. No. 11. P. 1852.
4. d'Aubigné Y.M., Wasiela A., Mariette H., Dietl T. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 19. P. 14003.
5. Sadowski J., Mariette H., Wasiela A. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. No. 4. Art. No. R1664.
6. Hayes G.R., Staehli J.L., Oesterle U. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. No. 14. P. 2837.
7. Hübner M., Prineas J.P., Ell C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. No. 14. P. 2841.
8. Prineas J.P., Ell C., Lee E.S. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. No. 20. P. 13863.
9. Goldberg D., Deych L.I., Lisyansky A.A. et al. // Nature. Photon. 2009. V. 3. P. 662.
10. Chaldyshev V.V., Chen Y., Poddubny A.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. No. 7. Art. No. 073112.
11. Чалдышев В.В., Кунделев Е.В., Никитина Е.В. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. № 8. С. 1039. Chaldyshev V.V., Kundeleev E.V., Nikitina E.V. et al. // Semiconductors. 2012. V. 46. No. 8. P. 1016.
12. Chaldyshev V.V., Bolshakov A.S., Zavarin E.E. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. No. 25. Art. No. 251103.
13. Ivanov A.A., Chaldyshev V.V., Zavarin E.E. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1697. Art. No. 012153.
14. Иванов А.А., Чалдышев В.В., Заварин Е.Е. и др. // ФТП. 2021. Т. 55. № 9. С. 733; Ivanov A.A., Chaldyshev V.V., Zavarin E.E. et al. // Semiconductors. 2021. V. 55. No. 1. P. S49.
15. Ivanov A.A., Chaldyshev V.V., Ushanov V.I. et al. // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 121. No. 4. Art. No. 041101.
16. Цацульников А.Ф., Лундин В.В., Заварин Е.Е. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. № 10. С. 1357; Tsatsulnikov A.F., Lundin W.V., Zavarin E.E. et al. // Semiconductors. 2012. V. 46. No. 10. P. 1281.
17. Sakharov A.V., Lundin W.V., Usikov A.S. et al. // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1998. V. 3. No. 1. Art. No. 28.
18. Dadgar A., Veit P., Schulze F. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. No. 10. P. 4356.
19. Tisch U., Meyler B., Katz O. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. No. 5. P. 2676.
20. Ивченко Е.Л. // ФТП. 1991. Т. 33. № 8. С. 2388.
21. Bolshakov A.S., Chaldyshev V.V., Zavarin E.E. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. No. 13. Art. No. 133101.

GaN/AlGaN resonant Bragg structure

A. A. Ivanov^a, V. V. Chaldyshev^{a, *}, E. E. Zavarin^a, A. V. Sakharov^a, W. V. Lundin^a, A. F. Tsatsulnikov^b

^aIoffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia

^bSubmicron Heterostructures for Microelectronics Research & Engineering Center of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: chald.gvg@mail.ioffe.ru

Reflection spectra from a resonant Bragg structure with 30 GaN/AlGaN quantum wells have been measured at room temperature. Numerical modeling using the method of transfer matrices gave a quantitatively accurate fit of the experimental results. Defined radiative and non-radiative broadening parameters of the exciton in GaN/AlGaN quantum wells.

УДК 538.97:538.91

ПОЛЯРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ НА ИОННЫХ ПОДЛОЖКАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ВЛИЯНИЕМ ИНТЕРФЕЙСНЫХ ФОНОНОВ

© 2023 г. А. Ю. Маслов¹ *, О. В. Прошина¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: maslov.ton@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Определен эффективный параметр электрон-фононного взаимодействия в полупроводниковой пленке на ионных подложках. Показано, что интерфейсные фононы “переносят” поляризацию среды из подложки в пленку. Обнаружено, что энергия связи полярона и эффективная масса носителей в одной и той же пленке на разных подложках могут изменяться на десятки и даже сотни процентов. Найдены условия реализации сильного взаимодействия для различных пленок.

DOI: 10.31857/S0367676523701557, EDN: VNHREX

ВВЕДЕНИЕ

В кристаллах с высокой степенью ионности взаимодействие заряженных частиц с полярными оптическими фононами оказывается сильным. Это взаимодействие принято характеризовать постоянной Фрелиха α , которая в ряде кристаллов действительно превышает единицу [1].

Сильное взаимодействие приводит к возникновению связанных состояний носителей заряда и полярных оптических фононов, которое получило название полярона большого радиуса [2]. Достаточно полный обзор современных исследований свойств поляронов приведен в работе [1]. В последнее время достаточно интенсивно исследуются свойства поляронов в наноструктурах. При этом важную роль играет значительное усложнение фононного спектра таких объектов [3, 4]. Значений постоянной Фрелиха для объемных материалов недостаточно для адекватного описания электрон-фононного взаимодействия в наноструктурах. Тем не менее, в ряде случаев удается выделить безразмерный параметр такого взаимодействия. В частности, в симметричных квантовых ямах и квантовых проволоках такой параметр содержит диэлектрические характеристики барьеров и эффективную массу локализованных в наноструктурах носителей заряда [5].

Нами предложен новый подход к реализации сильного электрон-фононного взаимодействия и изучению свойств поляронов большого радиуса. Предлагается исследовать достаточно тонкие по-

лупроводниковые пленки, расположенные на различных подложках из ионных материалов. На границе подложки и пленки возникают интерфейсные оптические фононы, которые “переносят” поляризацию из ионной подложки в полупроводниковую пленку. При этом для одной и той же пленки, расположенной на разных подложках, можно получить различные по величине полярные эффекты. В частности, оказывается возможным реализовать переход от слабого к сильному электрон-фононному взаимодействию при одном и том же составе полупроводниковой пленки. По нашему мнению, это единственный вариант осуществления подобного перехода в одном и том же материале.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим планарную структуру, состоящую из подложки с диэлектрической проницаемостью $\epsilon^{(s)}(\omega)$, полупроводниковой пленки толщиной d с диэлектрической проницаемостью $\epsilon^{(f)}(\omega)$ и диэлектрического покрытия с постоянным значением величины ϵ . В качестве такого покрытия может использоваться вакуум, воздух или неполярный диэлектрик. В последнем случае величина ϵ оказывается больше единицы. Как будет видно из дальнейшего рассмотрения, это приводит к уменьше-

нию параметра электрон-фононного взаимодействия в пленке.

Найдем вид гамильтониана электрон-фононного взаимодействия в модели диэлектрического континуума [6]. Для ее использования необходимо, чтобы радиус поляронного состояния r_p превышал постоянную решетки как для пленки ($a^{(f)}$), так и для подложки ($a^{(s)}$).

$$r_p > a^{(s)}, a^{(f)}. \quad (1)$$

Все полученные ниже результаты справедливы только при выполнении условия (1). Для большинства соединений A^2B^6 величина поляронного радиуса находится в интервале от единиц до десятков нанометров. Частотную зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon^{(i)}(\omega)$, где $i = s, f$ и относится к подложке или пленке, соответственно, в области фононных частот будем описывать стандартной формулой

$$\epsilon^{(i)}(\omega) = \epsilon_{\infty}^{(i)} \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^{(i)2}}{\omega^2 - \omega_{TO}^{(i)2}}, \quad (2)$$

где ω_{LO} и ω_{TO} — частоты продольных и поперечных оптических фононов, соответственно, а $\epsilon_{\infty}^{(i)}$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость в пленке или подложке. Используя стандартное граничное условие на двух гетерограницах, получим уравнение для спектра интерфейсных оптических фононов в виде:

$$e^{-qd} \frac{\epsilon^{(f)}(\omega) - \epsilon^{(s)}(\omega)}{\epsilon^{(f)}(\omega) + \epsilon^{(s)}(\omega)} = e^{qd} \frac{\epsilon^{(f)}(\omega) + \epsilon}{\epsilon^{(f)}(\omega) - \epsilon}. \quad (3)$$

Здесь q — двумерный волновой вектор фонона в плоскости пленки. В общем случае уравнение (3) содержит три ветви интерфейсных фононов. Две из них имеют максимум интенсивности на границе между подложкой и пленкой, а третья — между пленкой и поверхностным слоем.

При исследовании электрон-фононного взаимодействия наибольший интерес представляют значения волнового вектора q порядка обратного поляронного радиуса $1/r_p$, такие, что

$$qr_p \approx 1. \quad (4)$$

Поэтому при малом радиусе полярона на гетерограницах возникают интерфейсные фононы, интенсивность которых в пленке быстро падает с расстоянием. При этом взаимодействие быстро уменьшается с увеличением толщины пленки.

Более интересной оказывается противоположная ситуация, когда поляронный радиус превышает толщину пленки, то есть

$$\frac{d}{r_p} < 1. \quad (5)$$

При этом практически по всей толщине пленки наводится значительная поляризация, приводящая к сильному электрон-фононному взаимодействию. Условие (5) накладывает ограничение сверху на толщину пленок, в которых могут быть реализованы сильные поляронные эффекты. В нулевом порядке по параметру (5) в уравнении (3) можно положить $q = 0$, и все расчеты сильно упрощаются. Частота соответствующих интерфейсных фононов ω_{iph} оказывается равной

$$\omega_{iph}^2 = \frac{\epsilon_{\infty}^{(s)} \omega_{LO}^{(s)2} - \epsilon \omega_{TO}^{(s)2}}{\epsilon_{\infty}^{(s)} - \epsilon} \quad (6)$$

и лежит в интервале между частотами TO и LO -фононов подложки. В следующих порядках по параметру (5) возникает слабая зависимость частот (6) от волнового вектора, не нарушающая данное условие. Отметим, что две другие моды интерфейсных фононов возникают только в более высоких порядках по параметру (5). При этом их вклад в общую величину параметра взаимодействия оказывается малым по этому же параметру.

Гамильтониан взаимодействия выделенной интерфейсной моды (6) с заряженными частицами в пленке может быть представлен в стандартном виде [7]:

$$H_{e-iph} = \sum_q \left(\frac{2\pi\omega e^2}{L^2} \right)^{1/2} \frac{\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})}{\sqrt{2q}} \times \\ \times f(\mathbf{q}, z) F(\mathbf{q}, \omega) (a(\mathbf{q}) + a^+(\mathbf{q})). \quad (7)$$

Здесь L^2 — нормировочная площадь поверхности пленки, $a(\mathbf{q})$ и $a^+(\mathbf{q})$ — операторы уничтожения и рождения фононов. Множители $f(\mathbf{q}, z)$, $F(\mathbf{q}, \omega)$ приведены в [7]. Они описывают распределение интенсивности возбуждений по направлению, перпендикулярному плоскости пленки и в общем случае имеют достаточно громоздкий вид. Однако в нулевом порядке по параметру (5) их произведение сводится просто к постоянному коэффициенту. Это позволяет определить константу взаимодействия для рассматриваемой структуры, а также все существенные параметры возникающих поляронных эффектов.

Из сопоставления гамильтониана (7) с аналогичным гамильтонианом для двумерных структур из [1], получим для параметра электрон-фононного взаимодействия в тонкой пленке $\alpha^{(f)}$ следующее выражение:

$$\alpha^{(f)} = \frac{e^2 \sqrt{m\omega_{iph}}}{2\omega_{iph} \epsilon_{opt}^{(f)} \hbar^{3/2}}. \quad (8)$$

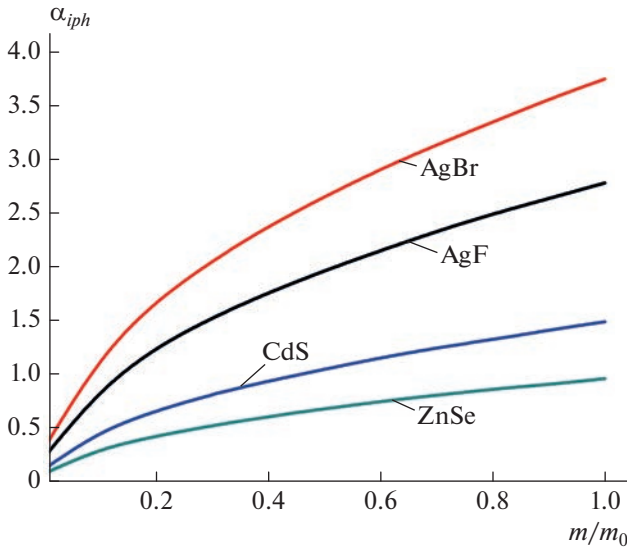


Рис. 1. Зависимость параметра электрон-фононного взаимодействия α_{iph} от массы электрона m/m_0 в пленке.

Здесь в качестве оптической диэлектрической проницаемости $\epsilon_{opt}^{(f)}$ фигурирует следующая комбинация диэлектрических проницаемостей подложки и покрытия:

$$\epsilon_{opt}^{(f)} = \left[\frac{1}{\epsilon_{\infty}^{(s)}} - \frac{1}{\epsilon_0^{(s)}} \right]^{-1} \frac{\epsilon_0^{(s)} \epsilon_{\infty}^{(s)}}{2(\epsilon_0^{(s)} - \epsilon)(\epsilon_{\infty}^{(s)} - \epsilon)}. \quad (9)$$

Выражение (9) имеет физический смысл только при $\epsilon_{\infty}^{(s)} > \epsilon$. Поэтому с ростом диэлектрической проницаемости верхнего слоя величина всех поляронных эффектов уменьшается, а при $\epsilon = \epsilon_{\infty}^{(s)}$ наше приближение становится неприменимым.

ОЖИДАЕМЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СИЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПЛЕНКАХ

Поскольку полученный нами гамильтониан взаимодействия интерфейсных фононов с носителями заряда в тонкой пленке аналогичен гамильтониану в задаче о двумерном поляроне [1], в рассматриваемой структуре следует ожидать проявления стандартных поляронных эффектов. Условия их реализации существенно зависят от величины поляронного радиуса для конкретных пленок и подложек. При выполнении условия (5) поляризация, наведенная в пленке, оказывается сопоставимой по величине с поляризацией в ионной подложке. Приведенные на рис. 1 результаты показывают, что эффективный параметр электрон-фононного взаимодействия в пленке оказывается близким к значениям параметра Фрелиха в материале подложки. Это позволяет последователь-

но изменять величину параметра взаимодействия в пленке, используя подобранный набор ионных подложек.

Наиболее изученными параметрами являются энергия связи полярона E_{pol} и эффективная масса полярона m_{pol} . Для квази-двумерных объектов их значения получены в работе [8]. Для структур, рассмотренных в данной работе, они имеют следующий вид:

$$E_{pol} = \frac{\pi}{2} \alpha_{iph} \hbar \omega_{iph}; \quad \alpha_{iph} < 1, \quad (10)$$

$$E_{pol} \approx 0.4 \alpha_{iph}^2 \hbar \omega_{iph}; \quad \alpha_{iph} > 1,$$

$$m_{pol} = m^* \left(1 + \frac{\pi}{8} \alpha_{iph} \right); \quad \alpha_{iph} < 1, \quad (11)$$

$$m_{pol} = 0.733 m^* \alpha_{iph}^4; \quad \alpha_{iph} > 1. \quad (12)$$

Из сравнения приведенных формул видно, что они дают совпадающие с [8] значения для E_{pol} и m_{pol} при $\alpha_{iph} > 1$ т.е. в области, где приближение слабой связи неприменимо. Это означает, что имеется область промежуточных значений параметра α_{iph} , в которой существующие теоретические модели не работают.

В табл. 1 приведены значения поляронной массы электронов для нескольких полупроводниковых пленок, расположенных на подложках, изготовленных из ионных материалов. Параметры соединений, необходимые для расчетов, приведены в [9, 10]. В зависимости от конкретных значений параметра α_{iph} , использовались формулы (11) или (12). Из табл. 1 видно, что даже в пленке GaAs оказывается возможным реализовать электрон-фононное взаимодействие с параметром α_{iph} , близким к единице. В пленках, для которых в свободном состоянии эффективная масса носителей превышает $0.1 m_0$, где m_0 — масса свободного электрона, в рассматриваемой структуре высокая ионность подложки позволяет реализовать переход к режиму сильного электрон-фононного взаимодействия. При расчетах предполагалось, что для материала над поверхностью пленки диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 1$. При больших значениях ϵ взаимодействие уменьшается, и реализовать условие сильной связи оказывается сложнее. В табл. 1 в качестве примера также приведены параметры, получающиеся для предельно тонких пленок двухслойного графена (TGLs).

Предложенный в нашей работе подход позволяет, в принципе, экспериментально исследовать основные параметры поляронов в области перехода от слабого к сильному электрон-фононному взаимодействию. Энергия связи полярона может быть определена экспериментально из разности

Таблица 1. Масса полярона m_{pol} , рассчитанная по формулам (11) или (12), для пленок на подложках AgF, AgBr, CdS и ZnSe. Значения масс электрона m материалов пленки взяты из [8]. Все массы приведены в единицах массы свободного электрона m_0

Подложка	m	AgF		AgBr		CdS		ZnSe	
		m_{pol} (11)	m_{pol} (12)	m_{pol} (11)	m_{pol} (12)	m_{pol} (11)	m_{pol} (12)	m_{pol} (11)	m_{pol} (12)
Пленка									
GaN	0.2	—	0.357	—	1.17	0.253	—	0.234	—
CdSe	0.15	—	0.15	—	0.49	0.184	—	0.172	—
GaAs	0.063	0.08	—	0.09	—	0.072	—	0.069	—
TGLs	0.033	0.04	—	0.042	—	0.037	—	0.035	—

термической и оптической энергий ионизации. Поляронная масса должна определять транспортные свойства носителей заряда в полупроводниковых пленках. Из рис. 1 видно, что при использовании в качестве материала подложки соединений типа A^2B^6 можно получить увеличение эффективной массы полярона на десятки процентов. Аналогичное по величине возрастание характерно и для энергии связи полярона из выражений (10). При использовании в качестве подложки соединений A^1B^7 можно ожидать увеличение как энергии связи, так и эффективной массы полярона в несколько раз. При этом, когда масса носителей в свободной пленке $m^* > 0.1m_0$, где m_0 — масса свободного электрона, то можно проследить переход от слабого к сильному электрон-фононному взаимодействию при выполнении условий (1) и (5), которые определяют область применимости предложенной теоретической модели.

На рис. 2 приведены значения поляронного радиуса r_p в пленках, расположенных на различных подложках. Параметром, характеризующим пленку, является значение эффективной массы носителей для свободной пленки. Из рис. 2 видно, что для подложек, изготовленных из соединений A^2B^6 , условие (1) оказывается выполненным для большинства полупроводниковых пленок. В то же время, при использовании в качестве подложек соединений A^1B^7 наше рассмотрение справедливо только для пленок, в которых исходная масса носителей не превышает $0.6m_0$. Отметим также, что полученные значения поляронного радиуса r_p определяют верхнюю границу толщины пленки, в которой следует ожидать возникновения наведенных поляронных эффектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный теоретический подход применим для описания поляронных эффектов в тонких полупроводниковых пленках, удовлетворяющих условию (5). Особый интерес представляют так называемые пленки с экстремальной двумерностью, толщина которых составляет один или два монослоя. К таким объектам относятся, в частности, двухслойный графен, для которого получено увеличение эффективной массы носителей на несколько десятков процентов. Гораздо больший эффект следует ожидать для дихалькогенидов переходных металлов. Однако для этих соединений из-за большой массы носителей в свободной пленке [11, 12] радиус поляронного состояния может оказаться порядка постоянной решетки. Из-за нарушения условия (1) полученные в данной работе результаты нельзя непосредственно применить для описания поляронных эффектов в дихалькогенидах переходных металлов. При этом, по нашему мнению, качественный эффект сильного изменения массы носителей при использовании различных подложек должен сохраниться. Можно предположить, что именно с

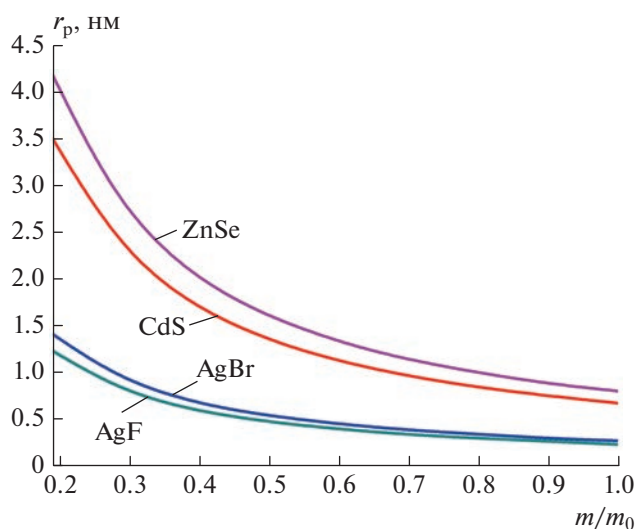


Рис. 2. Зависимость радиуса полярона r_p от массы электрона m/m_0 в пленке.

этим связано значительное расхождение значений определенной экспериментально и теоретически эффективной массы носителей в дихалькогенидах, отмеченное в работах [11, 12]. Для определения количественных значений поляронной массы необходимы дополнительные исследования, что могло бы стать предметом отдельной публикации.

Проведенное рассмотрение показывает, что для широкого класса полупроводниковых пленок, в которых эффективная масса носителей лежит в интервале $0.1m_0 < m^* < 0.6m_0$, при использовании набора подложек с различной степенью ионности возможен переход от слабого к сильному электрон-фононному взаимодействию. Насколько нам известно, модель, предложенная в настоящей работе, является единственным вариантом, позволяющим проследить подобный переход в полупроводниковых пленках одинакового состава. Экспериментальная проверка полученных результатов позволит глубже понять возможные механизмы электрон-фононного взаимодействия в наноструктурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Devreese J.T. // arXiv:1012.4576. 2015.
2. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. М.: Гостехиздат, 1951.
3. Wang K., Reinhard M., Dutta M.A. et al. // In: Length-scale dependent phonon interactions. N.Y.: Springer Science + Business Media, 2014.
4. Ridley B.K. Hybrid phonons in nanostructures. London: Oxford University Press, 2017.
5. Maslov A.Yu., Proshina O.V. Phonons in low dimensional structures. Ch. 1. London: IntechOpen Limited, 2018. P. 3.
6. Mori M., Ando T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. Art. No. 6175.
7. Маслов А.Ю., Прошина О.В. // ФТП. 2022. Т. 56. № 1. С. 101.
8. Hiaoguang Wu, Peeters F.M., Devreese J.T. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. Art. No. 3420.
9. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Group III. Condensed matter Volume 44. New data and updates for III–V, II–VI and I–VII compounds. Subvolume C. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
10. McCann E., Fal'ko V.I. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. Art. No. 086805.
11. Pisoni R., Kormányos A., Brooks M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. Art. No. 247701.
12. Pisoni R., Kormányos A., Brooks M. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. Art. No. 201407(R).

Polaron effects created by interface phonons in thin film on ionic substrates

A. Yu. Maslov^{a,*}, O. V. Proshina^a

^a Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: maslov.ton@mail.ioffe.ru

The effective parameter of the electron-phonon interaction in a semiconductor film on ionic substrates has been determined. It is shown that interface phonons “transfer” the polarization of the medium from the substrate to the film. As a result, the polaron binding energy and the effective mass of carriers in the same film on different substrates can vary by tens or even hundreds of percent. Conditions for the realization of strong interaction for various films are found.

УДК 538.9

ВРЕМЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ ZnSe, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ

© 2023 г. М. С. Сторожевых^{1, *}, В. П. Калинушкин¹, О. В. Уваров¹,
В. П. Чегнов², О. И. Чегнова², В. А. Юрьев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр “Институт общей физики имени А.М. Прохорова
Российской академии наук”, Москва, Россия

²Акционерное общество “Научно-исследовательский институт материаловедения имени А.Ю. Малинина”,
Москва, Россия

*E-mail: storozhevyykh@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Изучена фотопроводимость кристаллов ZnSe, легированных железом методом термодиффузии, в диапазоне длин волн 470–5000 нм при температуре 77 и 300 К. Образцы показали высокую фотопроводимость во всем видимом диапазоне. Обнаружен эффект долговременного роста и релаксации фототока, установлена зависимость кривых роста и релаксации фототока от длины волны и мощности падающего излучения, а также напряжения, приложенного к образцу. Наблюдался эффект гашения остаточной фотопроводимости при облучении образцов излучением в диапазоне 850–940 нм.

DOI: 10.31857/S0367676523701569, EDN: VNSAQZ

ВВЕДЕНИЕ

ZnSe является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ, который находит широкое применение в различных областях оптоэлектроники [1–3]. Легирование железом делает его перспективным для создания перестраиваемых твердотельных ИК лазеров, излучающих в диапазоне 3–5 мкм [4–10]. Однако, даже нелегированные кристаллы ZnSe содержат фоновые примеси и собственные дефекты. Последующее легирование железом при высокой температуре может приводить к существенному увеличению их концентрации. В результате, высокое содержание примесно-дефектных центров (ПДЦ) может оказывать сильное влияние на оптические и электрические характеристики кристалла [11, 12]. Среди возможных эффектов – появление примесных линий поглощения света, примесная фотолюминесценция, снижение подвижности свободных носителей, пространственная локализация носителей, формирование потенциального рельефа заряженными ПДЦ. В [13–15] было показано, что на важнейший параметр лазерной системы ZnSe:Fe – время жизни верхнего лазерного уровня иона железа при температуре жидкого азота влияет концентрация электронов в зоне проводимости, за счет Оже-ре-

комбинации. Эти результаты позволяют предполагать, что резкое уменьшение времени жизни при увеличении температуры (с 70 нс при $T = 77$ К до сотен нс при $T = 300$ К) обусловлено не свойствами иона железа, а увеличением концентрации носителей тока в зоне проводимости. Однако сопротивление кристаллов ZnSe:Fe при температуре 300 К, измеренное на постоянном токе, превышает сотни МОм. Соответственно, концентрации носителей тока в этих образцах должны быть малы. Однако, если в этих кристаллах образовался потенциальный рельеф, содержащий локализованные носители, то измерения проводимости на постоянном токе не будут определять реальную концентрацию носителей тока в них. Если же в этом рельефе локализованы и ионы железа, то измерения проводимости на постоянном токе не будут определять эффективность Оже-тушения для них. Поэтому эксперименты, позволяющие определить наличие потенциального рельефа в кристаллах ZnSe:Fe и исследовать его параметры, имеют большое значение для понимания физики процессов, определяющей характеристики лазерной системы на этом материале. Не исключено, что полученные результаты будут существенны не только для лазерной системы на основе ZnSe:Fe.

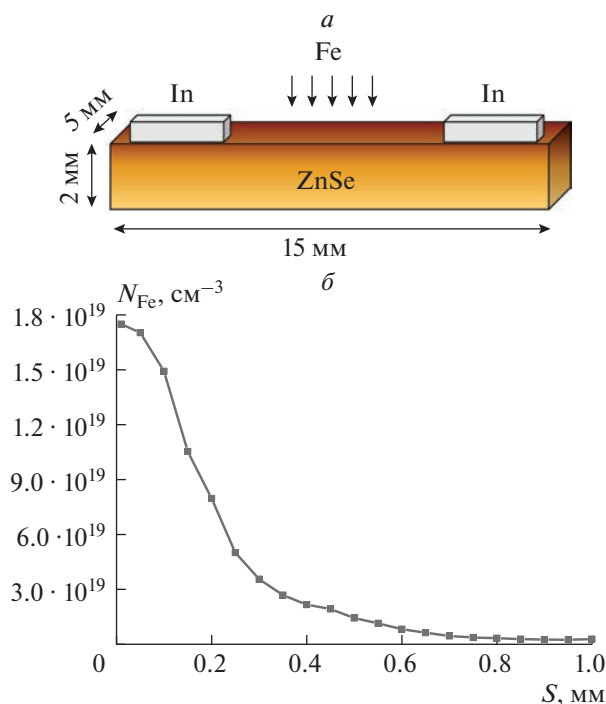


Рис. 1. Схематическое изображение образца ZnSe:Fe с In контактами и приближенными геометрическими размерами (а) и характерный профиль распределения железа в результате термодиффузии (б).

Исследованные в данной работе образцы ZnSe:Fe в условиях отсутствия освещения при температуре 77 К были полупроводниками с сопротивлением более 1 ТОм. При облучении излучением с энергией меньше ширины запрещенной зоны (в диапазоне 470–605 нм) их сопротивление падало на 6–7 порядков (до ~1 МОм). Столь высокая примесная фотопроводимость может быть связана не только с высокой концентрацией ПДЦ и, следовательно, высоким темпом генерации неравновесных носителей, но также и с долговременными изменениями в зонной структуре кристалла при облучении светом вследствие перезарядки ПДЦ, что может приводить к выбросу локализованных носителей из потенциальных ям и увеличению подвижности свободных носителей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные пластины ZnSe, в которые проводилась диффузия Fe, были вырезаны из слитков, выращенных из расплава методом Бриджмена в графитовых тиглях под давлением высокочистого аргона 100 атм. Материалом загрузки являлся CVD-ZnSe с содержанием 99.9996 мас. % ZnSe, что обеспечивало получение слитка с 99.9992 мас. % ZnSe. Диффузия железа проводилась при температуре 950°C. Концентрация Fe в диффузионных структурах ZnSe:Fe определялась рентгенофлуо-

ресцентным методом в пятне диаметром 1.5 мм с помощью спектрометра Мистраль М-1 фирмы Bruker и составляла у разных образцов от 0.03 до 1.5 мас. %. Характерный профиль распределения железа по глубине показан на рис. 1б. Рост кристалла ZnSe осуществлялся в установке, используемой для роста ZnSe, легированного теллуром, поэтому фоновое содержание Те в исследуемых образцах может составлять до 10^{18} см^{-3} .

Образец (рис. 1а) устанавливался в азотный криостат, In контакты прижимались специальными лапками с фторопластовыми наконечниками.

Фототок через образец измерялся напрямую при помощи наноамперметра Keithley 2401, который также использовался в качестве источника напряжения. Считывание показаний проводилось автоматически с частотой 5 Гц. Мы не использовали схему с нагрузочным сопротивлением, поскольку сопротивление образцов менялось на несколько порядков в процессе измерения. Кроме того, темновое сопротивление образцов значительно превосходит входное сопротивление любого вольтметра.

Источниками излучения при измерении спектров фотопроводимости в видимой и ИК области были, соответственно, спектрометры МДР-12 и ИКС-31.

Для измерений временных зависимостей фототока при различных мощностях падающего излучения использовался набор светодиодов с длиной волны 470–940 нм, излучение от которых фокусировалось при помощи коллиматора на области образца между контактами диаметром ~5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерный спектр фотопроводимости исследуемых образцов в видимой области при температуре 300 К представлен на рис. 2а. На нем наблюдается широкая область примесного поглощения от 450 до 700 нм с максимумом в области 520–540 нм без ярко выраженных особенностей. Измерение спектра в видимой области при температуре 77 К сильно затруднено ввиду очень долгого времени накопления и релаксации сигнала. Фотопроводимость в ИК области монотонно падает с ростом длины волны и имеет красную границу 3 мкм при температуре 77 К (рис. 2б).

Поглощение ZnSe в области длин волн больше 450 нм может быть обусловлено как переходами между уровнями Fe [8, 16], так и другими примесями [17, 18], собственными дефектами [19–21] и их комплексами [22].

Зависимости роста фототока от времени при облучении образца ZnSe:Fe 1.5% излучением 505 нм различной мощности и его релаксация после выключения источника излучения показаны на рис. 3. Видно, что при росте мощности излучения

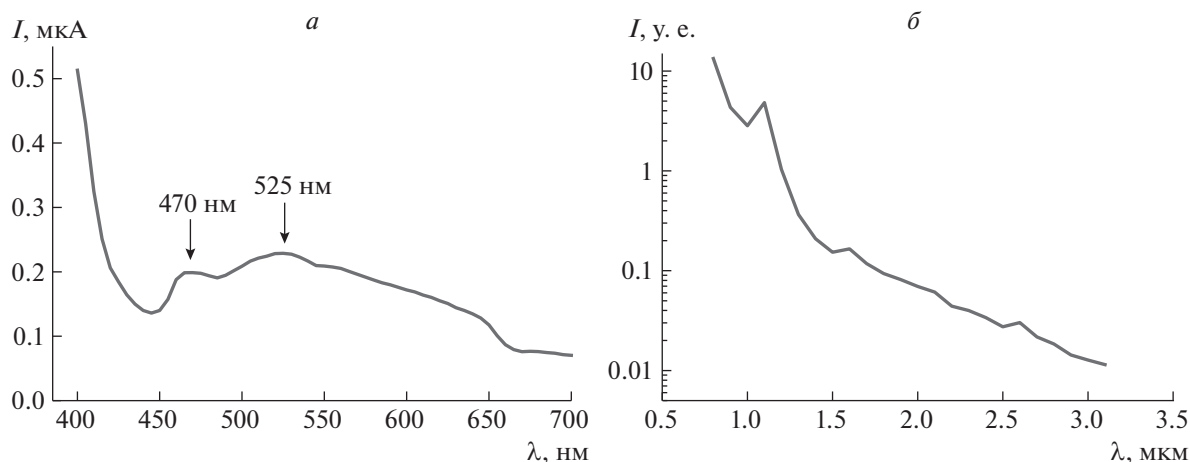


Рис. 2. Спектральные зависимости фотопроводимости образца ZnSe:Fe 0.6% в видимом (а) и ИК (б) диапазоне.

растет максимальный фототок, и при этом сокращается время выхода фототока на насыщение (отдельно показано на рис. 3д). Наблюдаемые времена роста фототока ~ 100 с при 300 К и ~ 1000 с при 77 К очень далеки от характерного времени установления равновесия между генерацией и рекомбинацией фотовозбужденных носителей в полупроводниках, составляющего обычно не более 1 мкс. Долговременные релаксации в полупроводниках могут наблюдаться в случае пространственного разделения носителей при наличии потенциального рельефа из-за различных в реальном пространстве положений минимума энергии для электронов и дырок [23]. Медленные изменения проводимости кристалла с характерными временами порядка минут и часов наблюдались в сложных тройных соединениях и гетероструктурах при их облучении электромагнитным излучением [24–26], а также в двойных соединениях при их облучении электронами высокой энергии [27].

Для объяснения долговременного роста фототока в исследуемых образцах ZnSe:Fe мы полагаем, что фотовозбужденные носители локализуются в потенциальных ямах, образованных кулоновским потенциалом заряженных ПДЦ, и частично не участвуют в проводимости (их вклад в проводимость определяется, в частности, приложенным к образцу напряжением). Излучение в области 470–605 нм не только генерирует носители через примесные уровни в запрещенной зоне, но и ведет к перезарядке ПДЦ, переводя их в нейтральное состояние. Данный процесс может занимать значительное время, определяемое количеством падающих фотонов, концентрацией ПДЦ, их сечением поглощения и темпом самопроизвольной зарядки.

Представленные на рис. 3 зависимости являются характерными для всех исследуемых образцов и источников излучения в диапазоне 470–605 нм.

После облучения излучением в диапазоне 470–605 нм и последующего выключения источника излучения фототок через образец не падает до темнового значения в течение нескольких часов при температуре 77 К. Его величина составляет около 2–5% от максимального фототока при данной мощности излучения. Облучение образца с остаточной фотопроводимостью излучением в диапазоне 850–940 нм приводит вначале к скачку фототока, а затем к его быстрому спаду до темнового (или близкого к темновому) значения (рис. 4а). Излучение в диапазоне 630–660 нм приводит к частичному гашению остаточной фотопроводимости, что, вероятно, связано с установлением равновесия между процессами, вызывающими рост фототока и процессами, отвечающими за его гашение.

Облучение образца излучением в диапазоне 850–940 нм в отсутствие остаточной фотопроводимости приводит к сравнительно быстрому росту фототока (ток выходит на насыщение за несколько секунд при $T = 77$ К), при этом его величина на 3–4 порядка меньше, чем при излучении той же мощности в диапазоне 470–605 нм. Мы полагаем, что этот фототок, так же, как и быстрый рост тока в начале гашения остаточной фотопроводимости, связан с выбросом носителей, захваченных в кулоновские потенциальные ямы, создаваемые заряженными ПДЦ. Дальнейшее гашение фотопроводимости обусловлено индуцированной излучением зарядкой оставшихся нейтральных ПДЦ.

Как отмечалось выше, рост фототока в образце при его облучении светом в видимом диапазоне определяется генерацией неравновесных носителей и нейтрализацией ПДЦ. В получаемых зави-

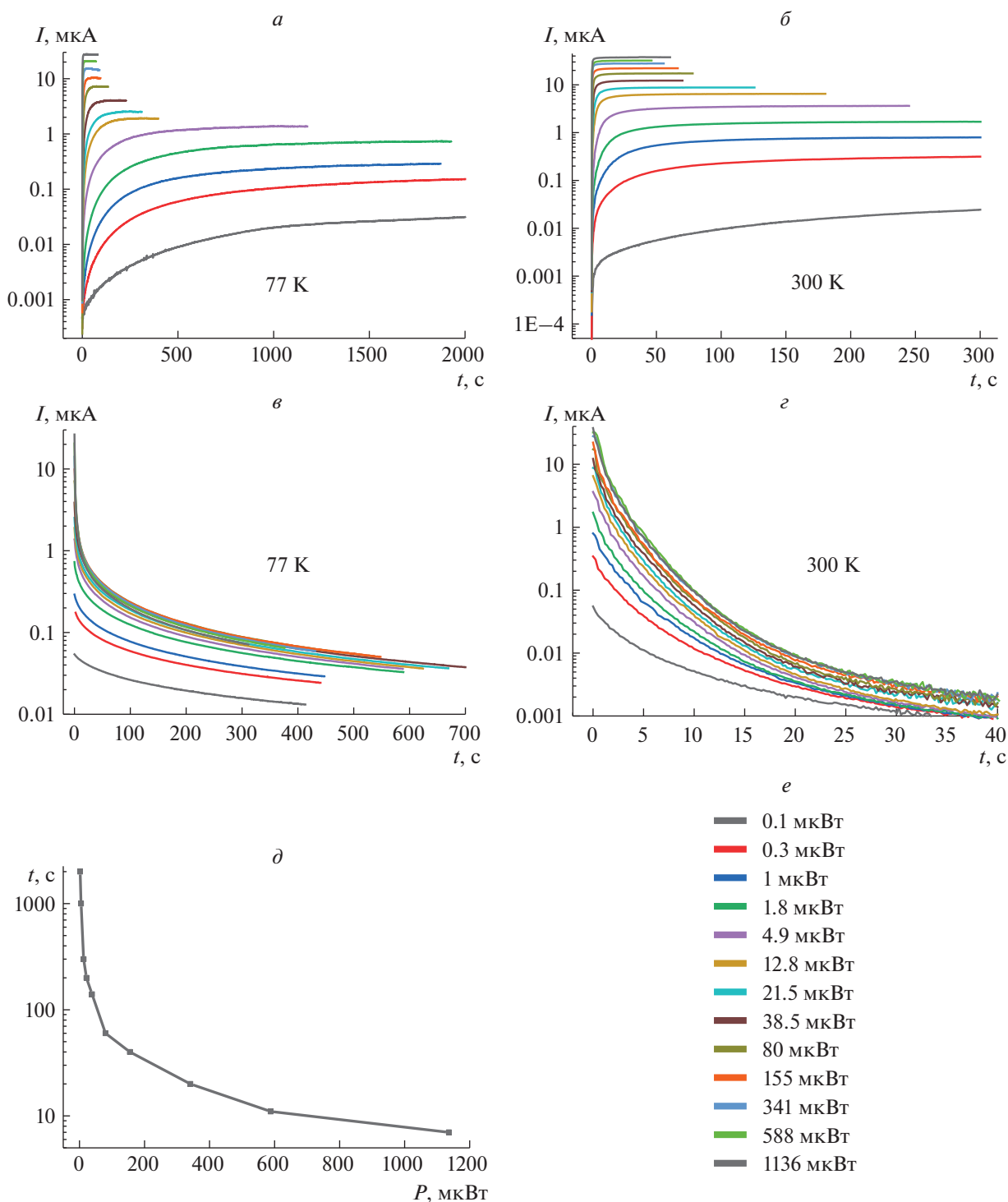


Рис. 3. Зависимости роста (*a*, *б*) и релаксации (*в*, *з*) фототока в образце ZnSe:Fe 1.5% при облучении его излучением с длиной волны 505 нм при различных температурах и мощности излучения (*е*), а также зависимость времени выхода фототока на насыщение от мощности излучения (*д*).

симостях большое время выхода фототока на насыщение, очевидно, определяется вторым процессом, который на много порядков медленнее установления равновесия между генерацией и рекомбинацией фотовозбужденных носителей. Об-

лучение образца излучением различной длины волны в диапазоне 505–605 нм при одинаковой мощности приводит к одинаковому времени выхода фототока на насыщение, при этом максимальное значение фототока отличается (рис. 4б).

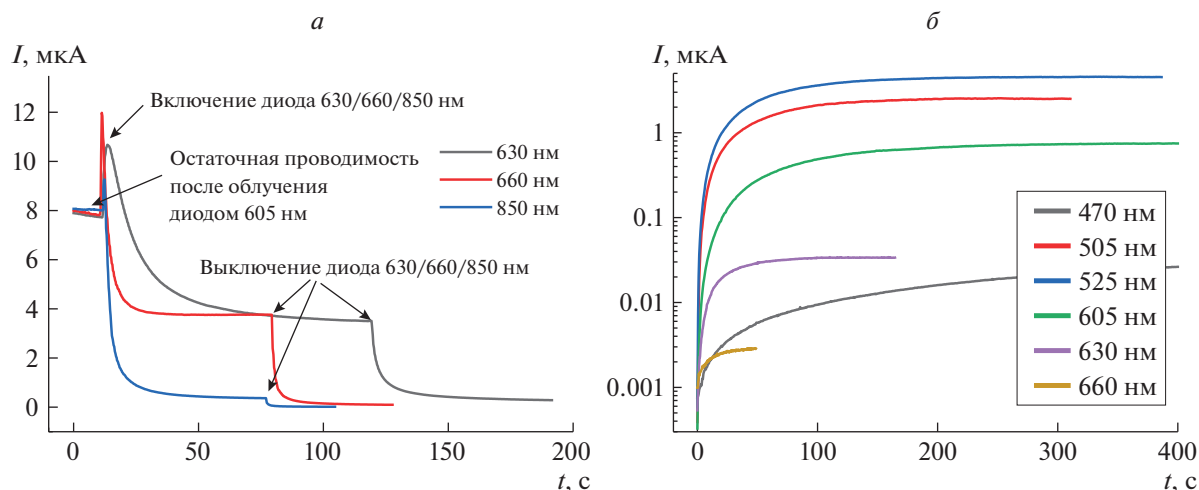


Рис. 4. Гашение остаточной фотопроводимости в образце ZnSe:Fe 1.5% излучением с длиной волны 630, 660 и 850 нм после его обучения излучением с длиной волны 605 нм (а) и графики роста фототока при облучении излучением одинаковой мощности с разной длиной волны (б) при $T = 77$ К.

Это свидетельствует о том, что сечение поглощения ПДЦ для переходов, приводящих к их перезарядке, слабо зависит от длины волны в диапазоне 505–605 нм. В этом случае, разное максимальное значение фототока должно определяться разным темпом генерации неравновесных носителей и означает различное сечение поглощения при разной длине волны возбуждающего излучения для соответствующего перехода. Таким образом, за генерацию неравновесных носителей при облучении светом с энергией меньше ширины запрещенной зоны и за создание потенциального рельефа в зонной структуре кристалла ZnSe отвечают различные ПДЦ, либо различные уровни энергии одного ПДЦ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдаемые эффекты долговременного роста и релаксации фототока в образцах ZnSe:Fe, предположительно, связаны с сильным потенциальным рельефом и медленной перезарядкой формирующих его ПДЦ. Эти центры постепенно разряжаются при поглощении излучения в диапазоне 470–605 нм, что приводит к понижению кулоновских потенциальных барьеров для электронов в зоне проводимости и медленному росту фототока. Излучение с длиной волны 850–940 нм, напротив, приводит к зарядке центров и восстановлению потенциального рельефа, что выражается в гашении остаточной фотопроводимости. Излучение в диапазоне 630–660 нм является пограничным и может вызывать как рост, так и гашение фототока, в зависимости от начального состояния образца. Долговременная релаксация, вероятно, вызвана как медленной самопроизволь-

ной зарядкой ПДЦ, так и медленной рекомбинацией разделенных в пространстве носителей.

Таким образом, результаты данной работы подтверждают предположение о образовании потенциального рельефа в кристаллах ZnSe:Fe и проливают свет на процессы, влияющие на время жизни верхнего лазерного уровня иона Fe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avdonin A.N., Ivanova G.N., Nedeoglo D.D. et al. // *Physica B*. 2005. V. 365. P. 217.
2. Mahawela P., Sivaraman G., Jeedigunta S. et al. // *Mater. Sci. Engin. B*. 2005. V. 116. P. 283.
3. Schulz O., Strassburg M., Rissom T. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. Art. No. 4916.
4. Dormidonov A.E., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M. et al. // *Appl. Phys. B*. 2016. V. 122. No. 8. P. 211.
5. Frolov M.P., Korostelin Y.V., Kozlovsky V.I. et al. // *Laser Phys.* 2019. V. 29. No. 8. Art. No. 085004.
6. Fedorov V., Martyshkin D., Karki K. et al. // *Opt. Express*. 2019. V. 27. No. 10. P. 13934.
7. Migal E., Pushkin A., Bravy B. et al. // *Opt. Letters*. 2019. V. 44. No. 10. P. 2550.
8. Peppers J., Fedorov V.V., Mirov S.B. // *Opt. Express*. 2015. V. 23. No. 4. P. 4406.
9. Evans J.W., Harris T.R., Reddy B.R. et al. // *J. Luminescence*. 2017. V. 188. P. 541.
10. Kulyuk L.L., Laiho R., Lashkul A.V. et al. // *Physica B*. 2010. V. 405. P. 4330.
11. Aminev D.F., Pruchkina A.A., Krivobok V.S. et al. // *Opt. Mater. Exp.* 2021. V. 11. No. 2. P. 210.
12. Kalinushkin V., Uvarov O., Il'ichev N. et al. // *Opt. Inf. Conf.* 2020. Art. No. JTh2A.
13. Ильичев Н.Н., Буфетова Г.А., Гулямова Е.С. и др. // *Квант. электрон.* 2019. Т. 49. № 12. С. 1175; Il'ichev N.N.,

- Bufetova G.A., Gulyamova E.S. et al.* // Quant. Electron. 2019. V. 49. No. 12. P. 1175.
14. *Ильичев Н.Н., Гладиллин А.А., Гулямова Е.С. и др.* // Квант. электрон. 2020. Т. 50. № 8. С. 730; *Il'ichev N.N., Gladilin A.A., Gulyamova E.S. et al.* // Quant. Electron. 2020. V. 50. No. 8. P. 730.
 15. *Il'ichev N., Sidorin A., Gulyamova E. et al.* // J. Luminescence. 2021. V. 239. Art. No. 118363.
 16. *Ваксман Ю.Ф., Ницук Ю.А., Яцун В.В. и др.* // ФТП. 2011. Т. 45. № 9. С. 1171; *Vaksman Y.F., Nitsuk Y.A., Yatsun V.V. et al.* // Semiconductors. 2011. V. 45. No. 9. P. 1129.
 17. *Ницук Ю.А., Ваксман Ю.Ф., Яцун В.В. и др.* // ФТП. 2012. Т. 46. № 10. С. 1288; *Nitsuk Y.A., Vaksman Y.F., Yatsun V.V.* // Semiconductors. 2012. V. 46. No. 10. P. 1265.
 18. *Iida S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 26. No. 5. P. 1140.
 19. *Makhni V.P., Sletov M.M., Tkachenko I.V.* // J. Opt. Technol. 2007. V. 74. No. 6. P. 394.
 20. *Rong F.C., Barry W.A., Donegan J.F., Watkins G.D.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 11. P. 7779.
 21. *Dunstant D.J., Nicholls J.E., Cavenett B.C., Davies J.J.* // J. Physics C. 1980. V. 13. P. 6409.
 22. *Ivanova G.N., Nedeoglo D.D., Negeoglo N.D. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. Art. No. 063543.
 23. *Шейнкман М.К., Шук А.Я.* // ФТП. 1976. Т. 10. № 2. С. 209.
 24. *Niftiev G.M., Tagiev B.G., Khalilov A.O., Abushov S.A.* // Phys. Stat. Sol. 1984. V. 81. P. 175.
 25. *Akhmedov A.A., Khalilov S.K., Kyzymzade A.G., Bairamov Y.A.* // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 93. P. 79.
 26. *Mayorova T.L., Klyuev V.G., Fam Thi Hay M.* // Nanotechnol. Russ. 2012. V. 7. No. 5–6. P. 298.
 27. *Yeritsyan H., Grigoryan N., Harutyunyan V. et al.* // J. Mod. Phys. 2014. V. 5. No. 1. P. 51.

Time-dependent photoconductivity in iron doped ZnSe crystals

**M. S. Storozhevykh^{a,*}, V. P. Kalinushkin^a, O. V. Uvarov^a, V. P. Chegnov^b,
O. I. Chegnova^b, V. A. Yuryev^a**

^a *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^b *Research Institute of Materials Science and Technology LLC, Moscow, 124460 Russia*

**e-mail: storozhevykh@kapella.gpi.ru*

We investigated photoconductivity in ZnSe crystals doped with iron by thermal diffusion in wavelength range 470–5000 nm at the temperature of 77 and 300 K. The samples show high photoconductivity in the visible region. The effects of long-term growth and relaxation of the photocurrent were discovered as well as the dependence of time of the photocurrent growth and relaxation on the wavelength of exciting radiation, its power and the voltage applied to a sample. The effect of quenching of residual photoconductivity under the irradiation in the range 850–940 nm was observed.

УДК 538.91

ТЕРАГЕРЦЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВЕРХРЕШЕТКАХ AlGaAs/GaAs

© 2023 г. А. С. Дашков^{1, 2, *}, Л. Г. Герчиков^{1, 3}, Л. И. Горай^{1, 2, 4, 5}, Н. Ю. Харин³,
М. С. Соболев^{1, 2}, Р. А. Хабибуллин⁶, А. Д. Буравлев^{2, 4, 5}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки
“Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
имени В.И. Ульянова (Ленина)”, Санкт-Петербург, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого”, Санкт-Петербург, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт аналитического приборостроения Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

⁵Автономная некоммерческая организация высшего образования
“Университет при Межпарламентской Ассамблее ЕвразЭС”, Санкт-Петербург, Россия

⁶Федеральное государственное автономное научное учреждение
“Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова
Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: Dashkov.Alexander.OM@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Предложены несколько конструкций терагерцевых излучателей, основанных на совершенных сверхрешетках AlGaAs/GaAs, получаемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Для разработанных конструкций рассчитаны энергии переходов, коэффициенты усиления и потерь излучения, которые определили дизайн созданных экспериментальных структур.

DOI: 10.31857/S0367676523701570, EDN: VODKEC

ВВЕДЕНИЕ

Создание эффективных источников терагерцевого (ТГц) излучения, в том числе перестраиваемых и работающих при комнатных температурах, является важной исследовательской задачей [1–4]. В отличие от рентгеновского излучения, ТГц волны не ионизируют среду и не повреждают биологические молекулы, что позволяет с их помощью проводить безопасную для человека медицинскую диагностику [5, 6]. Источники ТГц излучения также могут быть использованы в системах безопасности, например, для досмотра багажа и людей на значительных расстояниях [7, 8]. ТГц источники можно использовать для создания сверхширокополосных каналов передачи данных на высокой скорости [9, 10].

Наиболее эффективные ТГц источники на данный момент создаются на основе структур квантово-каскадных лазеров (ККЛ). При этом повышение мощности и повышение рабочей

температуры остаются серьезными научными задачами [11–13], как и перестроение по частоте. В данном исследовании рассматриваются сверхмногопериодные (СМП – со 100 и более периодами сверхрешетки (СР)) полупроводниковые A^3B^5 структуры для создания источников ТГц излучения, работающих при комнатной температуре за счет образования соответствующих энергетических уровней Ванье–Штарка [14–17] и последовательного туннелирования носителей через несколько периодов при условии относительной прозрачности барьеров [18].

Основной целью работы являлось исследование возможности создания ТГц источника излучения на основе СМП структур GaAs/AlGaAs. Для этого были выполнены теоретические исследования выходных характеристик структур с помощью численных методов и аналитических моделей, а также детальные экспериментальные исследования образцов структур с помощью

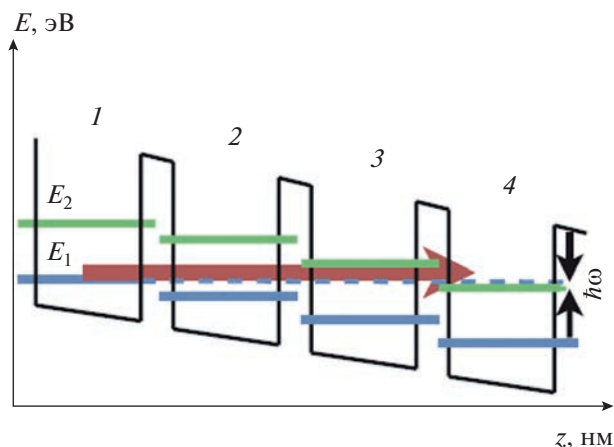


Рис. 1. Профиль потенциала зоны проводимости СР с двумя дискретными энергетическими уровнями. Красной стрелкой обозначен излучающий переход.

методов рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии, фотолюминесценции (ФЛ). В результате были сформулированы ключевые, на наш взгляд, критерии выбора параметров (числа периодов, степени легирования, толщин, конструкции волновода и т.д.), которые должны быть использованы при создании подобных уникальных перестраиваемых источников ТГц излучения.

КРИТЕРИИ ВЫБОРА КОНСТРУКЦИИ АКТИВНОЙ ОБЛАСТИ

Одним из наиболее перспективных дизайнов структур, работающих в ТГц диапазоне и при этом обладающих перестройкой по частоте, может являться СМП полупроводниковая СР, в частности, на основе GaAs/AlGaAs. За счет квантования энергии в подобных квантовых ямах (КЯ) можно создать набор энергетических уровней, которые в периодической структуре СР будут образовывать минizonы. При приложении вдоль оси СР внешнего электрического поля исходные минizonы преобразуются в спектр лестниц Ванье–Штарка. Рассмотрим более детально вопросы, которые могут быть использованы для выбора параметров данных СР.

Исходя из общих предпосылок по возможности реализации на практике, в первую очередь, барьеров, разделяющих КЯ, было решено сосредоточиться на двухуровневой конфигурации КЯ (рис. 1).

Для данных структур энергетический спектр в зависимости от приложенного напряжения будет иметь вид веерной диаграммы (рис. 2). При отсутствии приложенного напряжения энергетический спектр, соответственно, будет представлен двумя уровнями размерного квантования, e_1 и e_2 (очевидно, что число уровней размерного кванто-

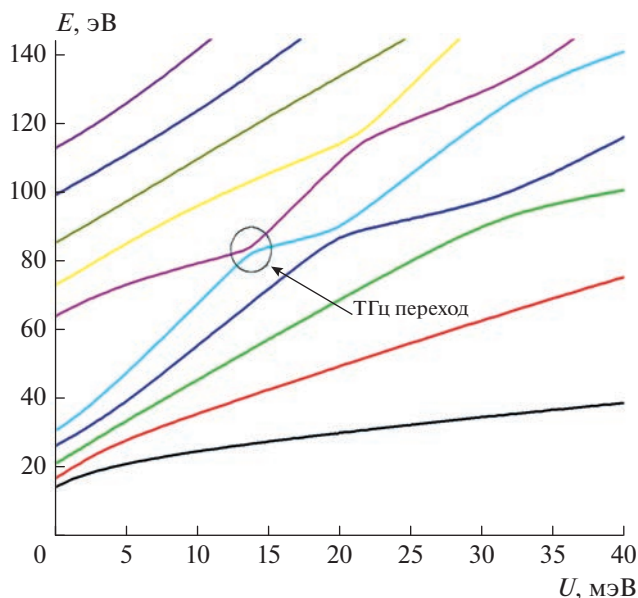


Рис. 2. Зависимость положения уровней энергии размерного квантования E от приложенного напряжения на один период СР U для структуры СР1.

вания в случае выбора других систем может быть и больше). Путем изменения величины приложенного напряжения, по сути, можно управлять размером энергетического зазора между уровнями e_1 и e_2 в соседних ямах, отстоящих друг от друга на n периодов, и соответственно, реализовать режим ТГц генерации (рис. 1).

Поэтому энергия таких переходов напрямую будет зависеть от величины приложенного напряжения (1):

$$E_{21} = E_{e_2} - E_{e_1} \approx (n+1)U, \quad (1)$$

где $E_{e_{1,2}}$ — энергии уровней квантования e_1 и e_2 в изолированных КЯ.

Изменяя величину приложенного напряжения, можно плавно перестраивать частоту излучения. Помимо эффекта перестройки частоты излучения, сближение уровней 1 и 2 в соседних КЯ может также привести к увеличению вероятности:

— туннелирования носителей тока между резонансными энергетическими уровнями и, как следствие, появлению особенностей вольт-амперной характеристики (ВАХ) СР [18, 19].

— оптических переходов между туннельно-связанными уровнями, что, в частности, и позволяет использовать СР как активную область для источника ТГц излучения.

Следует учесть, что еще одним ограничением на толщину КЯ, связанным с требованием по перестройке частоты излучения, будет являться тот факт, что энергия перехода между энергетически-

Таблица 1. Параметры предложенных конструкций СР

№	Толщины слоев, нм	n , число периодов, через которое происходит переход	E_{min} , мэВ
СР1	12/1.5	1, 2, 3	7.2, 3.5, 2.1
СР2	10/1.5		10.3, 5.5, 3.5

ми уровнями внутри КЯ должна быть значительно больше энергии излучения. Режим ТГц генерации также определяет и величину туннельного матричного элемента V . Так как минимальное расстояние между туннельно-связанными уровнями прямо пропорционально V , то и его величина должна быть порядка нескольких мэВ. При этом туннельная прозрачность СР должна быть максимально возможной в ТГц диапазоне. При невыполнении данного условия в структуре СР могут образовываться электрические домены, препятствующие генерации излучения. Положение энергетических уровней напрямую определяется толщинами барьерных слоев, слоев КЯ и высотой барьеров. При этом для обеспечения максимальной прозрачности барьерных слоев следует выбирать минимально возможную высоту барьера СР. Однако высота барьеров, вследствие уже упомянутых обстоятельств, должна быть ограничена снизу условием существования в КЯ хотя бы двух квантово-размерных уровней e_1 и e_2 .

С учетом всех вышеперечисленных критериев было выбрано два характерных дизайна структур СР1 и СР2 с двумя дискретными энергетическими уровнями в КЯ, представленные в табл. 1.

МЕТОДЫ ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА

Для расчета энергетической диаграммы выбранных СР использовали метод эффективной массы в однозонном приближении. Одной из основных задач расчета являлась проверка отсутствия отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП) в ВАХ в области предполагаемых резонансных переходов [20]. Положение уровней энергии определяли с помощью метода матриц переноса [21]. Энергетические и другие параметры стационарного уравнения Шредингера определяли на основе $k\rho$ -метода [22] и справочных данных из [23, 24]. Уровень потерь оценивали с помощью модели одномерного многослойного волновода, включающей в себя численное решение уравнения Гельмгольца, с учетом потерь на свободных носителях через теорию Друде [24, 25]. Для численного моделирования участков статической ВАХ в области предполагаемых резонансных переходов использовали самосогласованный квазиклассический метод Монте-Карло [26–28], при этом учитывали электронные состояния двух

нижних минизон размерного квантования СР [21, 29]. Отметим, что использованная модель для расчета ВАХ не учитывала когерентности туннельно-связанных электронных состояний. Поэтому она описывает только нерезонансный вклад в статическую ВАХ.

УСЛОВИЕ РЕЗОНАНСА

На рис. 2 изображена рассчитанная веерная диаграмма, демонстрирующая положение краев подзон размерного квантования для структуры СР1, состоящей из 5 периодов, от величины приложенного напряжения U на один период СР. Область квазипересечения уровней (выделена окружностью на рис. 2), является искомым областью ТГц перехода, который определяется условием (1). Минимальная энергия перехода в таком случае будет зависеть от амплитуды резонансного туннелирования между КЯ. Поэтому она будет убывать с ростом числа периодов СР, через которые происходит переход. Примеры значений минимальной энергии переходов от числа периодов для обеих СР представлены в табл. 1.

Вид диаграммы и размер областей квазипересечений уровней также напрямую зависит от толщин слоев СР. Это можно установить при сравнении аналогичных диаграмм для СР1 и СР2. Они показывают, что при увеличении толщины барьерного слоя размеры областей квазипересечений уменьшаются, а их положение практически не меняется. При этом при изменении толщин слоев КЯ меняется как положение, так и размер областей квазипересечений. По мере уменьшения вероятности перехода, уменьшается и ширина областей квазипересечений уровней.

Для выбранных параметров СР1 энергия перехода будет изменяться от минимального значения 2.1 мэВ до значения в 6.6 мэВ. Этот интервал перекрывается с энергией следующего резонансного перехода с туннелированием через 2 КЯ (следующим квазипересечением), минимальная энергия которого составляет 3.5 мэВ. Тем самым, изменяя приложенное напряжение, можно плавно перестраивать частоту генерации в широком диапазоне.

На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости максимальных значений коэффициента усиления α_g ($\omega = \Delta E/\hbar$) от приложенного напряже-

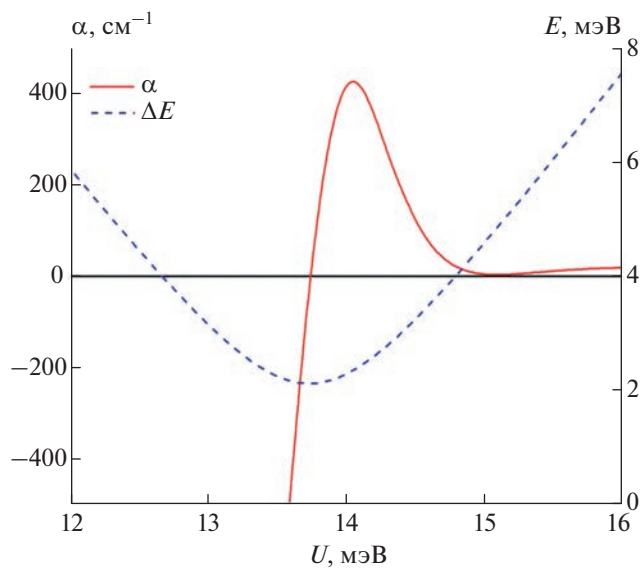


Рис. 3. Зависимость коэффициента усиления α и энергии перехода ΔE для СР1 от приложенного напряжения U для $n_e = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $n = 3$.

ния для структуры СР1. Параметр времени релаксации (параметр профиля Лоренца) был выбран $\gamma = 3.3 \text{ мэВ}$, согласно [20]. Уровень легирования структур был выбран как $n_e = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ исходя из требуемого значения коэффициента усиления с одной стороны, и значением, которое можно гарантировано реализовать при проведении росто-вых экспериментов. Полученная зависимость для СР2 имеет аналогичный вид. Максимальное значение коэффициента усиления достигается при небольшом положительном смещении относи-

тельно точки пересечения уровней $\Delta \epsilon = 0$, необходимого для создания инверсной заселенности. При дальнейшем увеличении $\Delta \epsilon$ величина коэф-фициента усиления быстро падает в связи с рез-ким уменьшением дипольного матричного эле-мента при выходе из области резонанса.

РАСЧЕТ ПОТЕРЬ

Для оценки коэффициента потерь излучения α_l и Г-фактора, также ограничивающего усиление, было необходимо определить дизайн резона-тора и волновода. Потери ТГц излучения сводят-ся к потерям на зеркалах α_m при выводе излуче-ния и потерям, обусловленным поглощением излучения в волноводе α_w , в данном случае в пло-скопараллельном волноводе. Рассчитанные коэф-фициенты поглощения и Г-фактор представлены в табл. 2 и 3. Принимая во внимание полученные данные, а также поведение коэффициента усиле-ния α_g (см. рис. 3), можно утверждать, что мини-мальным значением количества периодов при вы-бранной степени легирования $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ является 100. При таких параметрах структуры возможно на-блюдение генерации ТГц излучения. При этом пол-ный коэффициент поглощения $\alpha_l = \alpha_w + \alpha_m = 78 \text{ см}^{-1}$ оказывается меньше, чем максимальное значение усиления $\Gamma \alpha_g > 100 \text{ см}^{-1}$ в области резо-нанса для СР1. Для еще большего усиления, т.е. большего превышения усиления над потерями, потребуется либо увеличение уровня легирова-ния структуры или числа периодов. Верхняя гра-ница уровня легирования составляет около 10^{18} см^{-3} . При таком уровне легирования уже воз-никают проблемы с поддержанием высокого структурного качества структур, что подтверждает-ся результатом анализа спектров ФЛ [30–32]. В частности, уширение электронного спектра СР при $n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ превышает энергию ТГц перехо-да, что делает такую СР непригодной для созда-ния на ее основе ТГц источника. Аналогичная верхняя граница существует и для количества пе-риодов, оценочно она составляет две-три тысячи периодов. Таким образом, для выбранных струк-тур с уровнем легирования порядка $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ число периодов должно составлять не менее $N = 400$, учитывая возможные значительные поте-ри. Для СР1 превышение усиления над потерями составляет почти два порядка, что позволяет из-менять приложенное напряжение в интервале $13 < U < 15 \text{ мэВ}$ при сохранении условия $\alpha_l < \alpha_g$. Проведенные расчеты ВАХ показали монотон-ный рост характеристик со значениями удель-ной дифференциальной проводимости $1.5 \cdot 10^3$ и $1.7 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ для структур СР1 и СР2, соот-ветственно, при температуре $T = 300 \text{ К}$ и концен-трации электронов $n_e = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Рост тока с увели-

Таблица 2. Зависимость Г-фактора от числа периодов (строки) и степени легирования (столбцы)

$\Gamma, \%$	$n_e = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$n_e = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$n_e = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
$N = 100$	87.8	90.1	92.2
$N = 200$	93.5	94.8	95.9
$N = 400$	96.6	97.3	97.9

Таблица 3. Зависимость α_w (потерь в волноводе) от числа периодов (строки) и степени легирования (столбцы)

$\alpha_w, \text{ см}^{-1}$	$n_e = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$n_e = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$n_e = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
$N = 100$	74.2	60.1	61.1
$N = 200$	65.1	50.2	51.3
$N = 400$	50.2	48.4	49.9

чением приложенного поля обусловлен увеличением вероятности межминизонных электронных переходов. В пределах расчетной погрешности производные ВАХ не принимают отрицательных значений. Полученный результат означает, что нежелательный эффект статической ОДП не должен наблюдаться в разработанных структурах CP1 и CP2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На основе выбранного дизайна структур и полученных оценок с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии были выращены тестовые образцы для исследования их структурного совершенства и пригодности для создания ТГц источников. Синтезированные структуры исследовались методами высокоразрешающей рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии, в том числе с использованием синхротронных источников (СИ) [30–34]. Данные методы позволяют охарактеризовать образцы и определить с высокой достоверностью и точностью такие параметры, как толщина слоев и шероховатость интерфейсов. Перечисленные параметры играют ключевую роль при создании источников на межподзонных переходах в CP: при отклонении толщин слоев на 10% и более от заданных вид энергетического спектра радикально меняется, что приводит к изменению или исчезновению областей квазипересечения уровней.

Отклонения толщины слоев CP, определенные путем проведения детальных рентгеновских рефлектометрических и дифрактометрических исследований на лабораторных и СИ источниках излучения, не превышают нескольких процентов для образцов различной степени легирования. Согласно результатам исследований, все структуры, в том числе с высоким уровнем легирования, характеризуются четкими границами с $\sigma \sim 0.2\text{--}0.3$ нм. Данные результаты также косвенно подтверждают спектры ФЛ [32]. Отметим, что при исследовании на СИ начиная с высоких ($>4\text{--}5$) брэгговских порядков обнаружены небольшие пики, которые не наблюдаются при измерениях на лабораторном дифрактометре. Анализ показывает, что эти пики соответствуют сверхпериодичности пространственной структуры с периодом порядка 3–5 периодов CP и характеризуют малые колебания толщин слоев по глубине СМП-структуры. Причиной таких отклонений толщин могли стать: недостаточно высокая точностью начальных калибровок, изменение потоков материалов 3 группы во время роста структуры, а также нестационарное поведение потоков атомов в момент открытия заслонок источников материалов.

Тем не менее, обнаруженные слабые отклонения толщин, связанные с неравномерностью роста слоев CP, не должны существенно влиять на

выходные характеристики конечного источника ТГц излучения, в частности влиять на величину дипольного матричного элемента излучающего перехода и коэффициент усиления [35, 36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что возможна реализация перестраиваемых источников ТГц на основе сверхмногопериодных структур типа GaAs/Al_{0.2}Ga_{0.8}As с числом периодов порядка 400 и степенью легирования порядка 10^{16} см⁻³. Предложенный дизайн структуры позволяет перестраивать частоту генерируемого излучения в широком диапазоне за счет возникновения набора квазипересечений на энергетической диаграмме CP. С помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии были синтезированы структуры с рассчитанными параметрами CP и проведены их исследования. Для изучения структурного совершенства образцов предложенных структур был использован целый ряд исследовательских методов: рентгеновская рефлектометрия и дифрактометрия, как на лабораторных, так и на СИ источниках излучения, ФЛ. Все перечисленные методы показали высокую степень структурного совершенства синтезированных образцов.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (государственное задание “молодежная лаборатория” № 075-01438-22-06, FSEE-2022-0018; А.Д. Буравлев) и Российского научного фонда (проект № 19-12-00270-Р; разработка и создание оптимизационных алгоритмов; Л.М. Горай, А.С. Дашков).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаринов Р.Ф., Суриц Р.А. // ФТП. 1971. Т. 5. № 4. С. 797.
2. Esaki L., Tsu R. // IBM J. Res. Dev. 1970. V. 14. No. 1. P. 61.
3. Bosco L., Frankie M., Scalari G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. Art. No. 010601.
4. Leyman R., Bazieva N., Kruczek T. et al. // Recent Pat. Signal Process. 2012. V. 2. Art. No. 12.
5. Mattsson M.O., Simkó M. // Med. Devices (Auckland, NZ). 2019. V. 12. P. 347.
6. Banerjee A., Vajandar S., Basu T. Terahertz biomedical and healthcare technologies. Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 225.
7. Federici J.F., Schulkin B., Huang F. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2005. V. 20. No. 7. Art. No. S266.
8. Knipper R., Brahm A., Heinz E. et al. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. 2015. V. 5. No. 6. P. 999.
9. Piesiewicz R., Jacob M., Koch M. et al. // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2008. V. 14. No. 2. P. 421.
10. Niu Z., Zhang B., Wang J. et al. // China Commun. 2020. V. 17. No. 3. P.131.

11. *Khalatpour A., Paulsen A.K., Deimert C. et al.* // Nature. Photon. 2021. V. 15. No. 1. P. 16.
12. *Lu Q., Razeghi M.* // Photonics. 2016. V. 3. No. 3. P. 42.
13. *Vitiello M.S., Tredicucci A.* // Adv. Phys.-X. 2021. V. 6. No. 1. Art. No. 1893809.
14. *Köhler R., Tredicucci A., Beltram F. et al.* // Nature. 2002. V. 417. No. 6885. P. 156.
15. *Wannier G.H.* // Phys. Rev. 1960. V. 117. No. 2. P. 432.
16. *Алтухов И.В., Дижур С.Е., Каган М.С. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. № 2. С. 128; *Altukhov I.V., Dizhur S.E., Kagan M.S. et al.* // JETP Lett. 2016. V. 103. No. 2. P. 122.
17. *Kagan M.S., Altukhov I.V., Paprotskiy S.K. et al.* // Lith. J. Phys. 2014. V. 54. No. 1. P. 50.
18. *Андронов А.А., Додин Е.П., Зинченко Д.И. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. № 4. С. 235; *Andronov A.A., Dodin E.P., Zinchenko D.I. et al.* // JETP Lett. 2015. V. 102. No. 4. P. 207.
19. *Andronov A.A., Ikonnikov A.V., Maremianin K.V. et al.* // ФТП. 2018. Т. 52. № 4. С. 463; *Andronov A.A., Ikonnikov A.V., Maremianin K.V. et al.* // Semiconductors. 2018. V. 52. No. 4. P. 431.
20. *Андронов А.А., Додин Е.П., Зинченко Д.И. и др.* // Квант. электрон. 2010. Т. 40. № 5. С. 400; *Andronov A.A., Dodin E.P., Zinchenko D.I. et al.* // Quantum Electron. 2010. V. 40. No. 5. P. 400.
21. *Jirauschek C.* // IEEE J. Quantum Electron. 2009. V. 45. No. 9. P. 1059.
22. *Kane E.O.* Handbook on semiconductors. Amsterdam: Elsevier. 1982. P. 193.
23. *Vurgaftman I., Meyer J.R., Ram-Mohan L.R.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. No. 11. P. 5815.
24. *Williams B.S.* // Nature Photonics. 2007. V. 1. No. 9. P. 517.
25. *Kohen S., Williams B.S., Hu Q.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. No. 5. Art. No. 053106.
26. *Dashkov A.S., Goray L.I.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1410. Art. No. 012085.
27. *Jirauschek C., Kubis T.* // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. No. 1. Art. No. 011307.
28. *Dashkov A.S., Goray L.I.* // Semiconductors. 2020. V. 54. No. 14. P. 1823.
29. *Sirtori C., Capasso F., Faist J., Scandolo S.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. No. 12. P. 8663.
30. *Горай Л.И., Пирогов Е.В., Соболев М.С. и др.* // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 11. С. 1906; *Goray L.I., Pirogov E.V., Sobolev M.S. et al.* // Tech. Phys. 2020. V. 65. No. 11. P. 1822.
31. *Горай Л.И., Пирогов Е.В., Свечников М.В. и др.* // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 15. С. 7; *Goray L.I., Pirogov E.V., Svechnikov M.V. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. No. 10. P. 757.
32. *Goray L.I., Pirogov E.V., Nikitina E.V. et al.* // Semiconductors. 2019. V. 53. No. 14. P. 1914.
33. *Goray L.I., Pirogov E.V., Sobolev M.S. et al.* // J. Physics D. 2020. V. 53. No. 45. Art. No. 455103.
34. *Goray L.I., Pirogov E.V., Sobolev M.S. et al.* // Semiconductors. 2019. V. 53. No. 14. P. 1910.
35. *Beere H.E., Fowler J.C., Alton J. et al.* // J. Cryst. Growth. 2005. V. 278. No. 1. P. 756.
36. *Герчиков Л.Г., Дашков А.С., Горай Л.И., Буравлев А.Д.* // ЖЭТФ. 2021. Т. 160. № 2. С. 197; *Gerchikov L.G., Dashkov A.S., Goray L.I., Bouravleuv A.D.* // JETP. 2021. V. 133. No. 2. P. 161.

Terahertz radiation sources based on AlGaAs/GaAs superlattices

**A. S. Dashkov^{a, b, *}, L. G. Gerchikov^{a, b}, L. I. Goray^{a, b, d, e}, N. Yu. Kharin^c, M. S. Sobolev^{a, b},
R. A. Khabibullin^f, A. D. Bouravleuv^{b, d, e}**

^a*Saint Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b*St. Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg, 197376 Russia*

^c*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia*

^d*Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 190103 Russia*

^e*University associated with IE EAEC, St. Petersburg, 199106 Russia*

^f*Mokerov Institute of Ultra-high Frequency Semiconductor Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117105 Russia*

^{*}*e-mail: Dashkov.Alexander.OM@gmail.com*

We proposed several types of design of terahertz emitters based on the perfect AlGaAs/GaAs superlattices obtained by molecular-beam epitaxy. Transition energies, gain, and losses are calculated for the developed structures, which determined the design of the created experimental structures.