

Секция 5. МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ И СИСТЕМЫ

УДК 546.05

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО
ЧЕТВЕРНОГО МЕТАЛЛ-ОКСИДНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА Zr–Bi–Te–Fe–O
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ХАРАКТЕРИСТИК

Горох Г. Г.¹, Федосенко В. С.¹, Чаевский В. В.¹, Эм М.¹, Ванг К.², Таратын И. А.³

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь

²Чжэцзянский университет, Ханчжоу
Китайская Народная Республика

³Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь

Аннотация. В работе представлен новый подход к синтезу многокомпонентных оксидных соединений системы Bi–Te–Fe–O, основанный на электрохимическом анодировании композиции Al/Zr и ионном осаждении оксидов на наностолбики оксида циркония. Описаны методы получения и результаты анализа микроструктуры, имеющей потенциал в фотокатализе и газовых сенсорах для экологических применений. **Ключевые слова:** оксидные соединения, многокомпонентные системы, электрохимическое анодирование, ионное наслаивание, фотокатализ.

HYDROCHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED QUATERNARY METAL-OXIDE
SEMICONDUCTOR Zr–Bi–Te–Fe–O AND ITS CHARACTERIZATION STUDY

Gorokh G. G.¹, Fiadosenka U.¹, Chaevsky V. V.¹, Em M.¹, Wang X.², Taratyn I. A.³

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
Minsk, Republic of Belarus

²Zhejiang University
Hangzhou, P. R. China

³Belarusian National Technical University
Minsk, Republic of Belarus

Abstract. This work presents a new approach to the synthesis of multicomponent oxide compounds in the Bi–Te–Fe–O system, based on the electrochemical anodization of an Al/Zr composition and the ion deposition of oxides onto zirconium oxide nanocolumns. The methods of synthesis and the results of microstructural analysis are described, highlighting their potential in photocatalysis and gas sensors for environmental applications.

Key words: oxide compounds, multicomponent systems, electrochemical anodization, ion layering, photocatalysis

Адрес для переписки: Горох Г. Г., ул. П.Бровки, 6, г. Минск 220013, Республика Беларусь
e-mail: gorokh@bsuir.by

Двойные, тройные и четверные оксидные соединения металлов привлекают широкое внимание у исследователей благодаря уникальным свойствам и находят применения в качестве люминесцентных, фотовольтаических, каталитических, газочувствительных, медицинских и керамических материалов [1–3]. В этой связи актуальным становится формирование и исследование многокомпонентных оксидных систем, создание моделей фазообразования и физико-химических процессов, изучение свойств образующихся в системах новых фаз и их трансформаций [4].

В настоящей работе предлагается новый технологический подход при синтезе соединений системы Bi–Te–Fe–O, основанный на электрохимическом анодировании двухслойной композиции Al/Zr и осаждения на матрицу образованных металлоксидных столбиков оксидов металлов других групп из водных растворов. Приведены ре-

зультаты исследований микроструктуры и состава образованных оксидных систем и фазовых преобразований в результате высокотемпературного отжига. Наноконпозиты оксидов висмута, циркония теллура и железа проявляют высокую активность в фотокатализе, что полезно для экологических применений, таких как очистка воды и воздуха. Потенциальное применение такого композита в газовых сенсорах для мониторинга качества воздуха и промышленной безопасности, а также в энергетических системах и аккумуляторах.

В качестве исходных образцов использовались кремниевые подложки, на которые методом магнетронного напыления в вакууме были осаждены слои Zr (99,95 %) толщиной 200 нм и Al (99,999 %) толщиной 1,5 мкм. Электрохимическое анодирование проводилось в комбинированном режиме. Верхний слой алюминия анодировали в водном растворе 0,4 М C₂H₂O₄ при 40 В, в

результате чего образовалась матрица с шестиугольными оксидными ячейками и вертикальными порами. Анодирование подслоя циркония через поры проводилось в водном растворе 0,2 М $C_6H_8O_7$ при 250 В, что привело к формированию наностолбиков оксида циркония под порами. После этого маска из оксида алюминия была удалена в 50 %-м растворе H_3PO_4 при 323 К.

Ионное осаждение оксидов висмута, теллура и железа на наностолбики оксида циркония проводилось в 30 циклов. Каждый цикл включал в себя обработку образца в катионных и анионных растворах по 15 сек и промывку в дистиллированной воде в течении 5 сек. В качестве катионных растворов использовались 0,05 М $Bi(NO_3)_3$ + 70 капель триэтанолamina (TEA) и 0,05 М $Fe(NO_3)_3$; В качестве анионных растворов использовали нагретую до 70 °С воду и 0,05 М Na_2TeO_3 .

Отжиг образцов проводился в вакуумной трубчатой печи CVD BTF-1200C Veiyike с системой газоснабжения CVD GMF-3Z Veiyike. Морфология и структура исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi SU5000, а химический состав поверхности определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на приборе VG ESCALAB Mark 2.

На рисунке 1 показаны СЭМ изображения созданных структур оксида циркония до и после нанесения пленки оксидов висмута, железа и теллура. Количество наностолбков соответствовало количеству пор в маске оксида алюминия, высота наностолбков составила порядка 45 нм при диаметре 110 нм. Пленка $Bi-Te-Fe-O$ (рисунок 1 в и з) полностью заполнила промежутки между наностолбками и покрыла их на толщину приблизительно 250 нм. Однако после отжига 700 °С пленка просела и локализовалась (рисунок 1 д и е).

Методом энергодисперсионной спектроскопии было определено, что атомарное соотношение Bi, Fe, Te и Zr на циркониевых наноструктурах с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило $Bi - 9,15 \%$; $Te 5,83 \%$; $Fe - 7,59 \%$ и $Zr - 12,39 \%$.

Анализ данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS, рисунок 2) указывает на возможность образования сложных оксидов после отжига. До отжига пики $Bi 4f 7/2$ (155,64 эВ) и $4f 5/2$ (161,02 эВ) относятся к оксиду висмута (Bi_2O_3). Пики $Zr 3d 5/2$ (179 эВ) и $3d 3/2$ (180,89 эВ) совпадают с оксидом циркония (ZrO_2). Теллур $3d 5/2$ (567,2 эВ) и $3d 3/2$ (528,8 эВ) указывают на TeO_2 . Пики $Fe 2p 3/2$ (707 эВ) и $2p 1/2$ (721 эВ) близки к Fe_2O_3 (оксид железа) и пики $O 1s$ и $C 1s$ могут быть связаны с органическими загрязнениями и оксидными структурами. После отжига есть вероятность образования более сложных соединений, таких как многокомпонентные оксиды (например, $Bi_2Fe_4O_9$, $ZrFeO_3$ или $FeTeO_3$), поскольку такие соединения

обычно характеризуются смещением энергии связи и расширением пиков. Более подробные фазовые трансформации таких композитов требуют дополнительного изучения.

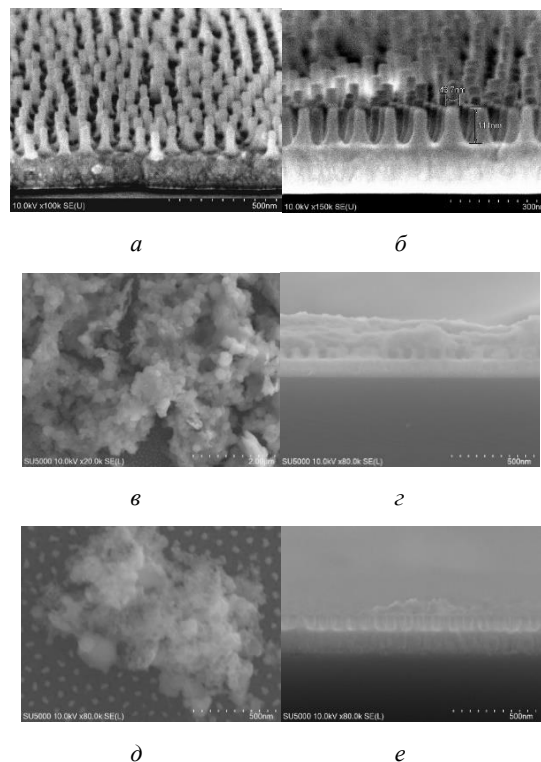


Рисунок 1 – СЭМ изображения столбиковых наноструктур ZrO_2 (а) и (б); СЭМ изображения столбиковых наноструктур ZrO_2 после нанесения соединений системы $Bi-Te-Fe-O$: поверхность (в) и скел (з); СЭМ изображения столбиковых наноструктур ZrO_2 с пленкой соединения $Bi-Te-Fe-O$ после отжига при 700 °С: поверхность (д) и скел (е)

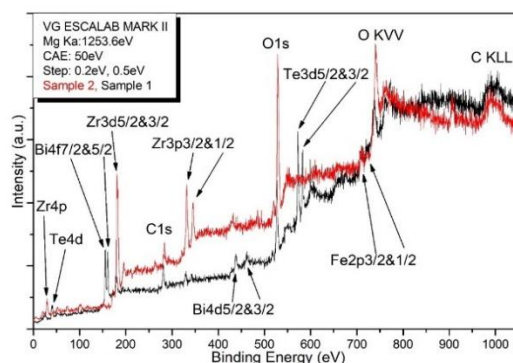


Рисунок 2 – Общие спектры XPS сформированных образцов

Литература

1. Maciulis V. Recent advances in synthesis and application of metal oxide nanostructures in chemical sensors and biosensors / V. Maciulis, A. Ramanaviciene, I. Plikusiene // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12, №. 24. – P. 4413.
2. Recent advances of layered-transition metal oxides for energy-related applications / Z. Lei [et al.] // *Energy Storage Materials*. – 2021. – V. 36. – P. 514–550.

3. Effect of redox cocatalysts location on photocatalytic overall water splitting over cubic NaTaO₃ semiconductor crystals exposed with equivalent facets / Q. Zhang Q. [et al.] // ACS Catalysis. – 2016. – V. 6, №. 4. – P. 2182–2191.

4. Influence of annealing temperature on microstructure and phase transformations of oxide system Bi₂O₃/TiO₂ formed in aqueous solutions / G. Gorokh [et al.] // Next Nanotechnology. – 2024. – V. 5. – P. 100038.

УДК 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ФАЗЫ СИЛИЦИДА ТИТАНА

Анисович А. Г.¹, Маркевич М. И.², Щербакова Е. Н.³

¹Институт прикладной физики НАН Беларуси

²ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси»

³Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры и фазового состава пленок силицидов титана. Установлено, что быстрая термическая обработка ($T = 580\text{--}620^\circ\text{C}$, время 30 с) с использованием галогенных ламп позволяет сформировать слой дисилицида титана в модификации С49.

Ключевые слова: тонкие пленки, силицид титана, быстрый термический отжиг.

STUDY OF THE STRUCTURE OF THE SEMICONDUCTOR PHASE OF TITANIUM SILICIDE

Anisovich A.¹, Markevich M.², Shcherbakova E.³

¹Institute of Applied Physics of the NAS of Belarus

²Physical-technical Institute of the NAS of Belarus

³Belarusian National Technical University
Minsk, Republic of Belarus

Abstract. The results of the study of the structure and phase composition of titanium silicide films are presented. It has been established that rapid heat treatment ($T = 580\text{--}620^\circ\text{C}$, time 30 s) using halogen lamps allows the formation of a layer of titanium disilicide in the C49 modification.

Key words: thin films, titanium silicide, rapid heat treatment.

Адрес для переписки: Щербакова Е. Н., ул. Я. Коласа, 22, г. Минск 220113, Республика Беларусь
e-mail: scherbakova@bntu.by

При производстве больших интегральных схем (БИС) кремний является основным и базовым материалом. Кроме того, современные условия развития микроэлектроники требуют разработки новых БИС с высокой плотностью элементов, что вызывает необходимость развития субмикронных технологий, к переходу производств микросхем в нашей стране на топологическую норму до 0,35 мкм.

Создание перспективных гетероструктур на базе силицидов металлов значительно расширяет пределы электроники.

В последние годы наблюдается тенденция постоянного увеличения потребности в новых фотоприемниках, работающих в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Результаты анализа работ зарубежных и отечественных научных центров показывают, что особый интерес вызывают способы их производства, совместимые с кремниевой технологией [1, 2].

В этих случаях для субмикронной кремниевой технологии целесообразно применять тонкие пленки, состоящие из веществ, которые химически взаимодействуют с кремнием. Важным требованием является также близкое соответствие ковалентных радиусов атомов данных веществ с ато-

мами кремния. К таким материалам относится ряд 3d переходных металлов, таких как Cr, Fe, Co, Ti [3].

Для формирования пленок силицидов на кремнии необходимы неравновесные условия образования. В данной работе для достижения этих условий был выбран метод быстрой термической обработки (БТО). Исследовались процессы в гетероструктуре TiN/Ti/Si.

Для формирования низкоомной модификации силицида титана С49 использовалась твердофазная реакция. Перед началом собственно процесса получения данного силицида производилась очистка кремниевой подложки от слоя естественного окисла SiO₂, затем на поверхность подложки было произведено последовательное напыление пленок Ti и TiN на установках магнетронного распыления «Varian m2i» и «Endura 5500 PVD». Заключительной стадией процесса являлась твердофазная реакция образования силицида, происходящая в области контакта металла с кремнием вследствие импульсной фотонной обработки.

Назначение слоя Ti заключалось непосредственно в образовании силицида TiSi₂. Слой TiN выполнял функцию защиты титана от нежелательных реакций с активными газовыми приме-