

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 539.216.2 + 666.3 : 621.793.18

АЛЬ-КАМАЛИ
МАРВАН ФАРХАН САИФ ХАССАН

**ФОРМИРОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ МИШЕНЕЙ
С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ И ЕЕ ОКСИДА ДЛЯ СОЗДАНИЯ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

Минск 2022

Научная работа выполнена в учреждении образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого».

Научный руководитель **Алексеевко Александр Анатольевич**, кандидат технических наук

Бойко Андрей Андреевич, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе учреждения образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого»

Официальные оппоненты: **Насонова Наталья Викторовна**, доктор технических наук, доцент, начальник научно-исследовательской лаборатории унитарного научно-внедренческого предприятия «НИИВТЭК»

Гайшун Владимир Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой оптики учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины»

Оппонирующая организация Государственное научное учреждение «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»

Защита состоится «15» декабря 2022 г. в 14:00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, тел. +375 17 293-89-89, E-mail: dissovet@bsuir.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан «04» ноября 2022 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
доктор физико-математических наук,
профессор



С.К.Лазарук

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений материаловедения, получивших активное развитие в течение последних двух десятилетий, является разработка методов и способов формирования наноструктурированных композиционных покрытий с высокой степенью однородности их структуры и свойств. Как правило, получение композиционных пленок, стехиометрический состав которых соответствует структуре распыляемой мишени, является сложной задачей. Наноструктурированные покрытия используются в различных областях электроники и оптики, на их основе осуществляют формирование тонкопленочных конденсаторов, резисторов, в том числе формирование элементов оптоэлектронных устройств. Применение покрытий существенно улучшает параметры и характеристики разрабатываемых изделий, устройств и аппаратуры. Например, композиционные покрытия сложного элементного состава и архитектуры используются при создании оптических систем для оптоэлектронной техники (дисплеев, оптических устройств обработки и хранения информации и т. д.), производстве солнечных элементов.

Другим бурно развивающимся направлением в технологии формирования покрытий является разработка новых материалов и технологии получения наноструктурированных покрытий, реализующих механизмы плазмонного и экситон-плазмонного поглощения даже при небольших толщинах слоев, что является актуальным направлением в области создания тонкопленочных материалов для оптоэлектроники. Например, покрытия оптических элементов на основе прозрачных матриц, содержащие наночастицы металлов, находят применение в преобразовании солнечной энергии, электронике и катализе.

Для решения задачи синтеза наноструктурированных мишеней заданного состава для систем ионно-плазменного распыления предлагается использовать золь-гель метод. Данный метод в последние годы активно применяется для получения наноматериалов и имеет следующие преимущества: простота используемого оборудования, экономичность, экологичность, гибкость технологии, практически полное отсутствие вредного воздействия на человека и окружающую среду.

В настоящей работе рассматриваются вопросы получения мишеней состава $\text{SiO}_2 : \text{Cu}$, $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$, $\text{SiO}_2 : \text{Cu}_2\text{O}$ с использованием золь-гель технологии для формирования наноструктурированных пленок перспективных для применения в опто-, микро- и квантовой электронике, поскольку кластеры на основе CuO и Cu^0 позволяют управлять оптической шириной запрещенной зоны.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Тема диссертации соответствует приоритетному направлению фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2021–2025 годы, содержащемуся в Указе Президента Республики Беларусь №156 от 07.05.2020: «1. Цифровые информационно-коммуникационные и междисциплинарные технологии и основанные на них производства: лазерные, плазменные, оптические технологии и оборудование; 4. Машиностроение и инновационные материалы: композиционные и многофункциональные материалы».

Работа выполнялась в учреждении образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого» на базе НИЛ «Техническая керамика и наноматериалы» в рамках заданий государственных программ научных исследований: ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», 2016–2020 годы, подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии»: «Разработка физико-технологических методов формирования и модификации наноструктурированных пленок и структур на основе полупроводниковых, стеклообразных и композитных материалов с использованием высокоэнергетичных внешних воздействий», подзадание «Разработка технологических условий формирования наноструктурированных SiO₂-матриц, содержащих отдельно локализованные полупроводниковые наночастицы состава «ядро–оболочка». Изучение возможности модификации их поверхности внешним высокоэнергетическим воздействием и формирование на их основе нанослоев для стеклообразных и композитных материалов» (2016–2018 гг. ГР № 20162438), ГПНИ «Конвергенция-2025», подпрограмма «Микромир, плазма и Вселенная» задания 2.2.6 «Разработка основ формирования многослойных композиционных структур на основе переходных металлов и их оксидов методами ионно-плазменного и анодного электролитного модифицирования для создания функциональных материалов с новыми свойствами» (2021–2025 гг. ГР № 20211346).

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы являлось установление физико-химических закономерностей формирования золь-гель методом высококремнеземистых мишеней, содержащих наночастицы меди и ее оксида, применяемых для получения наноструктурированных пленок на подложках из кремния и кварцевого стекла, определение их оптических и электрофизических свойств в зависимости от режимов формирования и состава, емкостных, резистивных и фотоэлектрических свойств тонкопленочных структур для фотоэлектрических элементов, в том числе для датчиков интенсивности

солнечного излучения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить методы синтеза наноструктурированных силикатных материалов с различной топологией и содержанием наноразмерных частиц полупроводников и металлов, установить их спектрально-селективные свойства.

2. На основе золь-гель процесса разработать методику синтеза высококремнеземистых мишеней, содержащих наночастицы заданного фазового состава и требуемых механических свойств.

3. Изучить функциональные свойства высококремнеземистых мишеней состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ и основные технологические параметры, влияющие на особенности их структурообразования.

4. Исследовать физико-химические закономерности формирования наноструктурированных пленок $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ с использованием методов ионно-лучевого распыления и импульсного лазерного испарения.

5. Изучить функциональные свойства полученных наноструктурированных пленок состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ и основные технологические параметры, влияющие на особенности их структурообразования.

В качестве **объекта исследования** были выбраны высококремнеземистые мишени состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$, синтезированные золь-гель методом и наноструктурированные пленки $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ на кремнии и кварцевом стекле.

Предмет исследования – закономерности формирования золь-гель методом высококремнеземистых мишеней состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$, синтезированных и получаемых из них наноструктурированных пленок $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$, их физико-химические свойства, закономерности изменения морфологии, фазового состава, оптических и электрофизических свойств, а также области их возможного использования.

Научная новизна

Выполненные в работе исследования позволили получить совокупность новых знаний:

– экспериментально установлено, что с ростом концентрации оксида меди в составе ксерогелей и в процессе их термообработки на воздухе до 800°C наблюдается уменьшение удельной поверхности образующихся ксерогелей с 149 до $119 \text{ м}^2/\text{г}$, а при восстановлении оксида меди в атмосфере водорода, при получении ксерогелей состава $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$, наблюдается уменьшение удельной поверхности микросфер с 155 до $129 \text{ м}^2/\text{г}$. Это может свидетельствовать о формировании отдельных частиц меди (Cu°) в отличие от оксида меди (CuO), распределенного по поверхности пор ксерогеля. Получена диаграмма зависимости изменения массы ксерогелей различного состава от времени их

хранения на воздухе (как результат поглощения ксерогелями паров воды из воздушной среды);

– на основе анализа СЭМ-изображений поверхности сформированных ксерогельных заготовок и сканирующей зондовой микроскопии (обработка полученных микроизображений программой Gwyddion) описаны особенности формирования глобулярной структуры SiO_2 -матрицы ксерогеля. Проведена корректировка и инвертирование маски СЭМ-изображений, в результате чего получены аналитические данные по статистике «зерен» и дисперсии размеров глобулярных образований, составляющих двумерную поверхность исследуемых изображений. Установлены особенности влияния оксида меди (II) и восстановленной меди на удельную поверхность и пористость структуры синтезированных микропорошков;

– методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучены ксерогели состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$. Установлены особенности локализации в сформированной матрице-носителе агломератов восстановленного Cu^0 . Предложена модель формирования двумерного наноматериала из атомов восстановленной меди, сорбирующейся на поверхности SiO_2 -глобул;

– на основании анализа оптических параметров, полученных наноструктурированных пленок, показано, что при высокой концентрации Cu^0 в пленке формируются изолированные наночастицы меди сферической формы, о чем свидетельствует увеличение оптической ширины запрещенной зоны с 2,5 до 3,3 эВ, подтверждаемые появлением в спектре пропускания полосы поглощения в области 590–650 нм свидетельствующем о эффекте поверхностного плазмонного резонанса.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработанная методика синтеза золь-гель методом из SiO_2 (аэросил) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, позволяющая формировать при 800–900 °С высококремнеземистые композиты $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (на воздухе) и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ (в среде водорода) с управляемым соотношением Si : Cu от 1 : 0,10 до 1 : 0,50, состоящие из 20–40 нм глобул аморфного SiO_2 с атомами меди на их поверхности в составе CuO и Cu^0 , благодаря распределению оксида меди на поверхности глобул кремнезема, что обеспечивает создание таблетированных мишеней для ионного распыления и импульсного лазерного испарения.

2. Методика получения композиционных мишеней $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ с гомогенно распределенными легирующими ионами меди, необходимой геометрической формы для ионного распыления и импульсного лазерного испарения путем измельчения синтезированных композитов до микродисперсного состояния, формирования шихты и термообработки при 700–900 °С в контролируемой газовой среде (воздух, аргон, водород), что позволяет равномерно диффузионно распределить медь по объему мишени,

сохранить SiO₂-матрицу в аморфном состоянии, а CuO и Cu⁰ в виде нанокристаллитов с моноклинной кристаллической решеткой.

3. Пленки толщиной около 100 нм, сформированные ионно-лучевым распылением SiO₂ : CuO и SiO₂ : Cu⁰ мишеней, повторяют состав мишеней и состоят из агломератов или доменных структур, размер которых составляет от 20 до 40 нм и зависит от типа и концентрации используемых для распыления ионов, что позволяет выбирать технологические режимы для нанесения пленок с требуемой структурой и толщиной.

4. Наблюдаемое экспериментально увеличение оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок SiO₂ : CuO от 3,91 до 3,97 эВ и повышение их диэлектрической проницаемости в интервале 10 кГц–1 МГц при увеличении содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов 0, 50%, 100%, используемой при распылении, является следствием консолидации ионов меди и их кластеризации, приводящей к образованию нанокристаллитов CuO сфероидальной формы, а также к возможности восстановления оксида меди до Cu⁺ и/или до Cu⁰, что дает возможность получения наноструктурированных пленок с требуемыми оптическими и электронными свойствами.

Личный вклад соискателя

Все основные результаты, изложенные в диссертационной работе, получены при непосредственном участии соискателя. Выполнение диссертационной работы потребовало различных междисциплинарных знаний и осуществлялось с участием специалистов в разных областях.

Содержание диссертации отражает личный вклад автора. Он заключается в проведении экспериментальных работ и формулировании научных выводов и практических рекомендаций, разработке, оптимизации и оформлении технологических решений в виде лабораторной методики получения мишеней, легированных ионами переходных металлов, и регулирования их валентности. Автором сформулированы научные проблемы, цель работы, осуществлена постановка задач, исследованы и разработаны выносимые на защиту модели, методики и закономерности. Обсуждение результатов и формулирование выводов осуществлялось совместно с научным руководителем д-ром техн. наук А. А. Бойко.

Апробация результатов диссертации

Результаты представленных в работе исследований докладывались на следующих научных конференциях: Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование - 2017» (БГТУ – Минск); 22-й, 23-й Международных молодежных форум «РАДИОЭЛЕКТРОНИКА И МОЛОДЕЖЬ В XXI ВЕКЕ», (Украина, г. Харьков); XXVI, XXVII, XXVIII международных научно-практических конференциях аспирантов, магистрантов и студентов, (ГрГУ им. Янки Купалы.

– Гродно); VII, VIII, IX Республиканских научных конференциях студентов, магистрантов и аспирантов «Актуальные вопросы физики и техники» (ГГУ им. Ф.Скорины – Гомель); XVIII, XIX, XXIII Международных научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Исследования и разработки в области, энергетики и управления» (ГГТУ им. П.О.Сухого. – Гомель); XIX Республиканской научно-практической конференции молодых ученых, (БрГУ им. А.С. Пушкина. – Брест); Международной научной конференции «физико-химическая биология как основа современной медицины» (БГМУ – Минск); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2020», (БГТУ – Минск); 13-й Международной научно-технической конференции молодых ученых и студентов, (БНТУ – Минск); XVIII Белорусско-российской научно-технической конференции «Технические средства защиты информации», (БГУИР – Минск); IX Международной научной конференции, (БГУ – Минск); Международной конференции стран СНГ «Зольгель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «SOL-GEL 2020», (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук– Узбекистан, г. Самарканд).

Опубликование результатов диссертации

Материалы по теме диссертации опубликованы в 29 научных работах (9,1 авторских листа), соответствующих п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, включая 9 статей в рецензируемых научных журналах (5 в журналах по научному направлению – нанотехнологии и наноматериалы) соавторстве (автору принадлежит 4,2 авторских листа). Опубликовано 17 статей в сборниках материалов конференций, семинаров, 3 тезиса докладов в сборниках тезисов докладов конференций и семинаров.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 166 страниц, из них 132 страницы основного текста, 66 рисунков на 44 страницах, 16 таблиц на 8 страницах, библиографический список из 120 наименований на 10 страницах, список публикаций соискателя из 29 наименований на 5 страницах и 10 приложений на 34 страницах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Во введении и общей характеристике работы обоснована актуальность темы диссертации, показана связь работы с научными программами и темами, сформулированы цель и задачи исследований, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, сформулированы положения диссертации, выносимые на защиту. Приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации, их опубликовании, а также о структуре и объеме диссертации.

В **первой главе** дан обзор способов формирования высококремнеземистых порошков и ксерогелей, содержащих наночастицы полупроводников и металлов золь-гель методом, и способов получения тонких пленок на подложках кремния и кварцевого стекла различными методами. Тонкие пленки на кремниевых подложках в основном формируют из чистых полупроводников. Перспективным является получение пленок, содержащих полупроводниковые частицы в диэлектрической матрице. Для решения задачи формирования тонких диэлектрических пленок, содержащих частицы полупроводников различной концентрации, необходимо отработать технологические режимы получения мишеней заданного элементного и фазового состава и условия формирования тонких пленок методами ионно-лучевого и магнетронного распыления.

Во **второй главе** (характеристика исходных материалов и методология исследования) содержится описание характеристик объектов исследования и рассматриваются используемые в работе методы изучения дисперсных систем, порошкообразных и пористых структур, формирование мишеней в контролируемых газовых средах и полученных тонкопленочных структур при различных режимах термообработки.

В частности, для изучения структурных, фазовых, электрических и оптических свойств использованы методы низкотемпературной адсорбции азота (удельная поверхность ($S_{уд}$)) (анализатор удельной поверхности и пористости «ASAP 2020 MP» (Micromeritics, США)), рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский многофункциональный дифрактометр GNR APD 2000 PRO), элементного анализа состава (EDX) (энергодисперсионный микроанализатор Quantex 200 (безазотный микроанализатор с XFlash Detector 5030)), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (электронный сканирующий микроскоп модели S-4800 (Hitachi, Япония)), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (просвечивающий электронный микроскоп JEOL JSM-2100 (производства фирмы JEOL, Япония)), микрорельеф поверхности пленок осуществляли с помощью атомного силового микроскопа Solver Bio (NT-MDT, Зеленоград, Россия) кантилевером fpC01S (AIST-NT, Россия). Электрофизические параметры определялись на анализаторе полупроводниковых параметров HP модели 4156B, Agilent и Keysight модели B1500 (Hitachi, Япония) и мультчастотном LCR-метре 4275A HP (Hitachi, Япония).

Для измерения электрических характеристик пленок разработан диагностический стенд, состоящий из двух функциональных модулей: модуля измерений электрических характеристик и модуля контроля вольтамперных характеристик (ВАХ). Спектры оптического пропускания в диапазоне длин волн 200–900 нм определяли спектрофотометром Проскан МС-121, в диапазоне 200–1100 нм спектрофотометром Varian Cary 50 Conc. Рамановские (РС) спектры регистрировали на спектрометре Renishaw inVia Reflex при комнатной температуре. Толщины и оптические характеристики пленочных структур (коэффициент преломления, показатель поглощения) определялась с помощью лазерного эллипсометра SE400adv. ($\lambda = 632,8$ нм) (SENTECH Instruments GmbH, Германия).

В третьей главе представлены результаты исследования физико-химических процессов и технологических этапов формирования высококремнеземистых мишеней с использованием золь-гель метода.

На первом этапе технологического процесса проводилось формирование золя, затем геля на его основе и далее ксерогеля. Ионы меди вводили в жидкий золь в виде водорастворимых солей заданной концентрации (в нашем случае использовали нитрат меди). Гелирование золя (чистого и содержащего медь) осуществлялось в открытых пластиковых формах на воздухе. Сушка сформированных гелей проводилась в вентилируемом термошкафу при 80 °С. Для гомогенизации распределения веществ-допантов по объёму конечных изделий было предложено проводить размалывание ксерогельных заготовок до порошков микронного и субмикронного размеров, пригодных для получения композиционных компактных заготовок различного геометрического профиля с применением метода одноосного прессования. В процессе проведения формирования мишеней заданного стехиометрического состава синтезированные ксерогели подвергали поэтапной термообработке на воздухе (формировался композиционный материал $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$). Формирование композиционных материалов состава $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ проводили в среде осушенного водорода (степень чистоты газа соответствовала марке «осч»). Окончательные фазовые превращения в формируемых композиционных материалах проводились или на воздухе, или в среде водорода при $T = 800$ °С. Таким образом были сформированы двойные металлооксидные системы состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$, содержащие медь в атомном отношении $\text{Si} : \text{Cu} =$ от 1 : 0,10; до 1 : 0,50, предназначенные для получения таблетированных мишеней для магнетронного распыления в вакууме.

Получаемые микропорошки на основе пирогенного кремнезема при высоких содержаниях ионов металлов (> 1 мас.%) сформированы в виде сложно структурированного ситаллизированного композиционного материала. Одной из проблем получения наноструктурированных материалов на основе диоксида кремния является правильный подбор состава исходного золя для получения ксерогеля (или пленки) и последующих режимов их термообработки

в контролируемой газовой среде. Для получения материала мишени с требуемыми свойствами были предложены режимы сушки и термообработки.

Значения удельной поверхности ($S_{уд}$) и анализ среднего размера частиц (D_{cp}) в структуре полученных ксерогелей представлены в таблице 1. Видно, что

Таблица 1 – Значения удельной поверхности микропорошков составов SiO_2 , $SiO_2 : CuO$ и $SiO_2 : Cu^0$

Состав микропорошка (моль)	Навеска, мг	Удельная поверхность, m^2/g	Удельная поверхность (среднее значение), m^2/g	Примечание
SiO_2 (аэросил - марки А-380)	35,1	264	271	Метод определения – тепловая десорбция аргона (ГОСТ 23401–90). Образцы просушены при 120 °С, 1 ч.
	41,6	278		
SiO_2 (А-380 при $T=800$ °С)	34,8	167	174	
	75,4	180		
$SiO_2 : CuO$ (1 : 0,20)	51,5	150	149	
	49,7	148		
$SiO_2 : CuO$ (1 : 0,30)	52,8	124	126	
	51,7	127		
$SiO_2 : CuO$ (1 : 0,40)	54,7	119	119	
	54,8	118		
$SiO_2 : Cu^0$ (1 : 0,20)	47,4	155	156	
	41,6	156		
$SiO_2 : Cu^0$ (1 : 0,30)	50,1	152	151	
	52,2	149		
$SiO_2 : Cu^0$ (1 : 0,40)	55,2	129	124	
	50,6	119		

с ростом концентрации оксида меди и в процессе термообработки до 800 °С наблюдается уменьшение удельной поверхности ксерогелей с 149 до 119 m^2/g . При восстановлении оксида меди в атмосфере водорода и получении ксерогелей состава $SiO_2 : Cu^0$ также наблюдается уменьшение

удельной поверхности микросфер с 155 до 129 m^2/g , что выше, чем для оксида меди. Это может говорить о формировании отдельных частиц меди (Cu^0) в отличие от оксида меди (CuO), распределенного по поверхности пор ксерогеля. Установлено, что уменьшение удельной поверхности ксерогелей соответствует росту размера первичных частиц аэросила (марки А-380) с 5 до 15 нм.

Характер распределения пор по эффективным радиусам показывает, что поры в ксерогелях имеют переходный характер в интервале от 5 до 40 нм, и их размеры незначительно изменяются при увеличении концентрации оксида меди в сторону увеличения. При восстановлении оксида меди до Cu^0 максимум кривой распределения пор по радиусам смещается в сторону уменьшения при расширении интервала радиуса пор до 50 нм (рисунок 1).

Это подтверждается изотермами адсорбции и десорбции азота, указывающими на сдвиг капиллярно-конденсационной части изотерм в сторону меньших относительных давлений (рисунок 2).

Изучены структурные особенности морфологии разлома синтезированных ксерогелей. Видна четко выраженная глобулярная структура ксерогелей и высокая однородность их исходной морфологии, причем крупные глобулярные

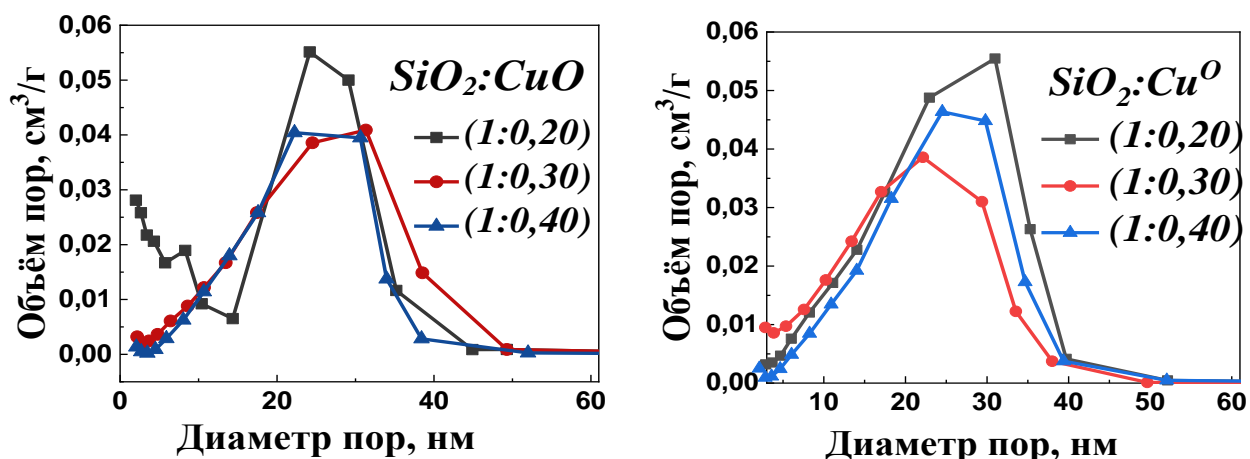


Рисунок 1 – Изотермы распределения размеров пор для изучаемых образцов микророшков

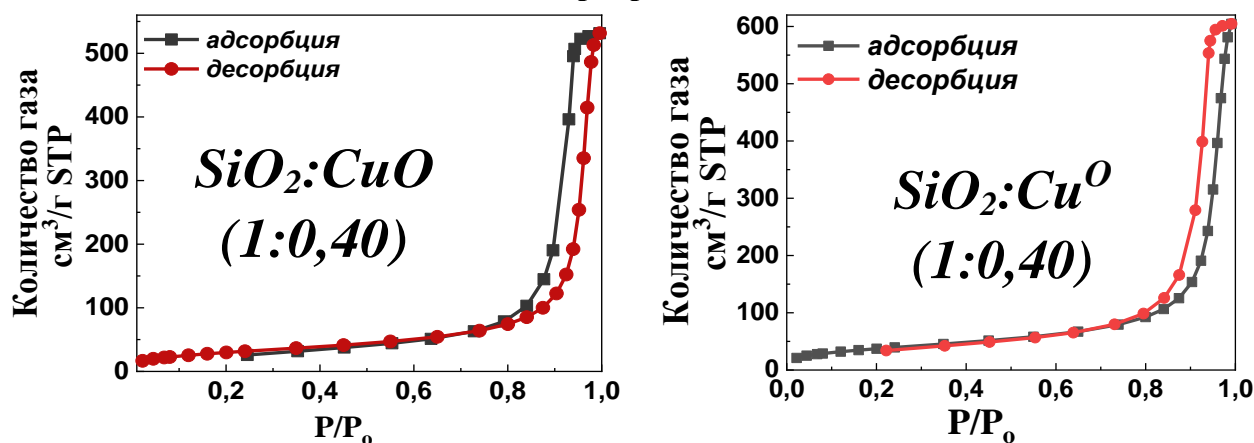
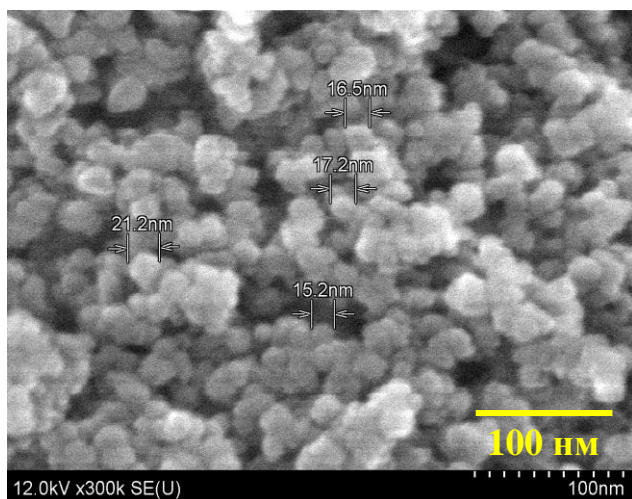


Рисунок 2 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота изучаемых образцов микророшков

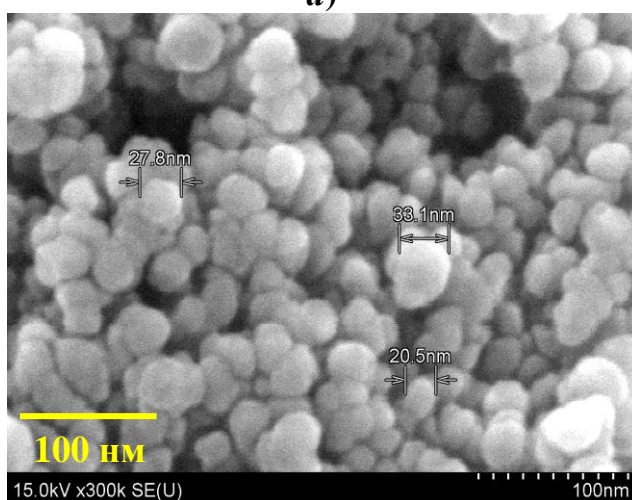
агрегаты, формирующие каркас ксерогеля, образованы, в свою очередь, первичными частицами аэросила, имеющими гораздо меньший размер (для А-380 – около 5–15 нм, согласно имеющимся паспортным данным). Из-за высокой степени гидратации соль нитрата меди буквально «забивает» межглобулярное и межпоровое пространство ксерогеля (рисунок 3).

Формирование на основе таких ксерогелей матриц состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ снова возвращает «рельеф» в структуре ксерогеля, что говорит о взаимной химической инертности фаз SiO_2 и CuO . Трансформация оксида меди Cu(II) в состояние восстановленного металла «выравнивает» общую структуру ксерогеля. Для определения фазового состава использованы рентгенограммы (рисунок 4), как исходных веществ, так и композиционных материалов, сформированных на основе водной дисперсии аэросила А-380 и нитрата меди (отожженного на воздухе, а затем в среде водорода при $T = 800^\circ\text{C}$, 1 ч).

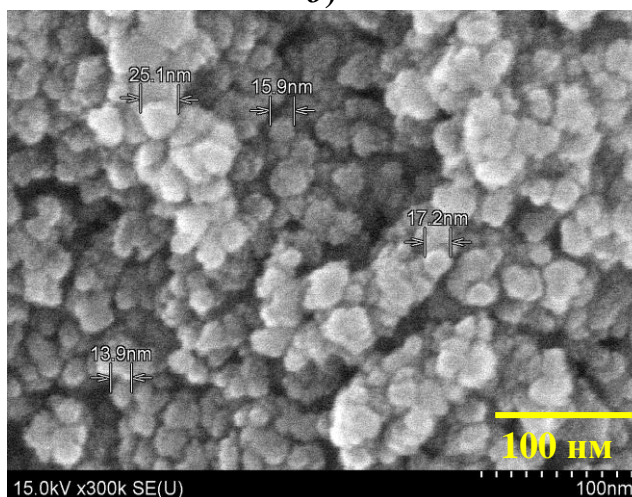
По результатам проведенных исследований установлены особенности локализации в сформировавшейся матрице-носителе агломератов соединений меди (оксида и восстановленной меди). Сделано предположение о формировании двумерного наноматериала из атомов восстановленной меди, сорбирующей на поверхности SiO_2 -глобул (рисунок 5).



a)



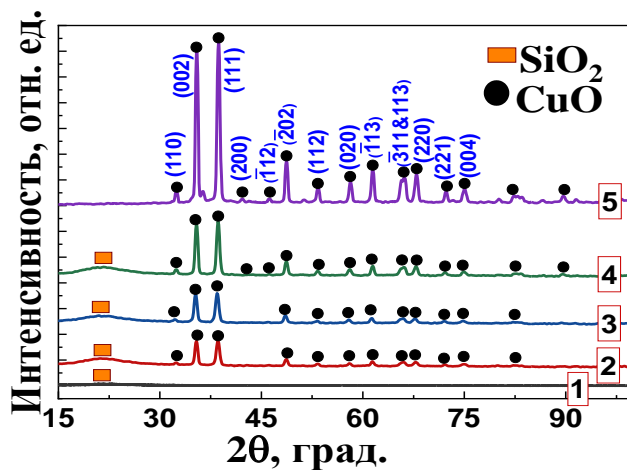
б)



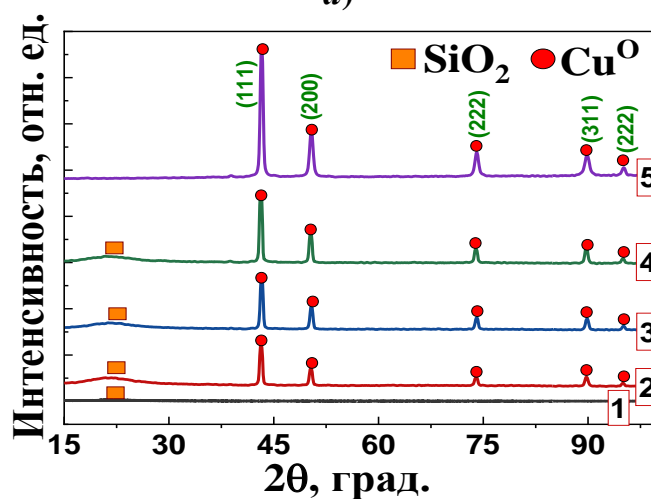
в)

a – сушка при 80°C в течение 7 суток;
б – термообработка при 800°C на воздухе;
в – термообработка в восстановительной среде водорода при T=800°C

Рисунок 3 – СЭМ-изображения излома мишеней



a)



б)

Концентрация ионов меди относительно содержания 1 моля SiO₂: 1 – чистый SiO₂-ксерогель, 2 – 0,20 мол. %; 3 – 0,30 мол. %; 4 – 0,40 мол. %, 5 – эталонный спектр оксида меди (*a*) и металлической меди квалификации «чда» (*б*),

Рисунок 4 – Дифрактограммы ксерогелей.

Предложена и разработана феноменологическая модель распределения соединений меди, заключающаяся в том, что оксид меди формируется в SiO₂-матрице в виде отдельной микродисперсной фазы, «обволакивающей» поверхность SiO₂-глобул, образуя на поверхности двумерный материал из атомов меди по всему внутреннему объему ксерогеля.

В четвертой главе представлены

результаты исследований тонких пленок, напыленных с использованием

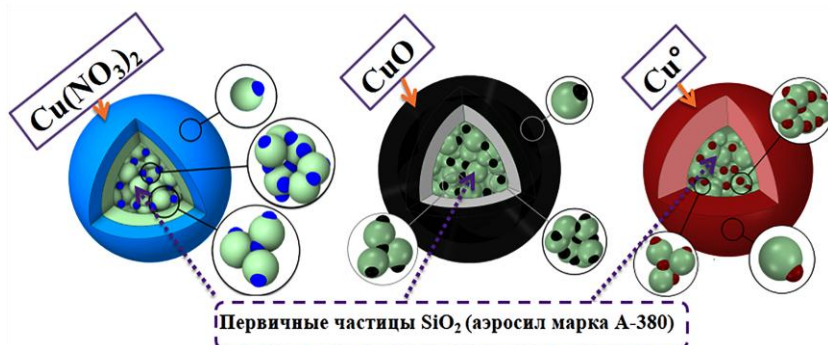


Рисунок 5 – Модифицирование поверхности SiO₂- глобул

СЭМ показало, что морфология поверхности пленки является интегрально однородной и фактически не зависит от состава газовой среды, при этом наблюдается некоторая «зернистость» поверхности покрытия, что характерно для распыления пористых мишеней, состоящих из агломератов или доменных структур. СЭМ-изображение скола сформированного покрытия SiO₂ : CuO показано на рисунке 6. Видно, что в процессе напыления формируется плотная и однородная пленка. Значения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), измеренные в диапазоне 10 кГц–1 МГц, распределяются следующим образом: при концентрации распыленного газа аргона 100 % ϵ изменяется от 2,97 до 3,56, $\text{tg}\delta$ – от 0,01 до 0,13, при концентрации распыленного газа (аргона 50 % и кислорода 50 %) изменение диэлектрической проницаемости происходит в диапазоне 3,1–3,62, $\text{tg}\delta$ – от 0,01 до 0,1, а при концентрации распыленного газа 100 % кислорода изменение ϵ составляет 3,29–3,96, $\text{tg}\delta$ – от 0,01 до 0,12. Полученные частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленок SiO₂ : CuO показывают снижение диэлектрической проницаемости в интервале 10 кГц–1 МГц.

Оптическая плотность пленок зависит от условий формирования. Максимум пропускания в области 350–450 нм соответствует пленкам, полученным в среде

мишеней на основе высококремнеземистых ксерогелей, содержащих соединения меди.

Исследование поверхности сформированных пленок на кремниевой подложке методом

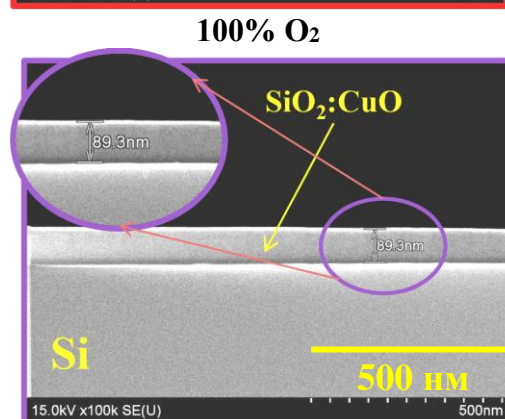
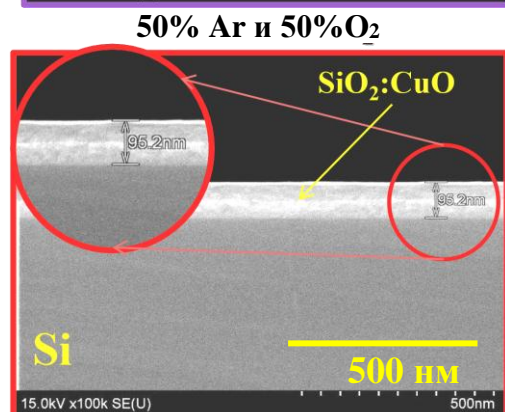
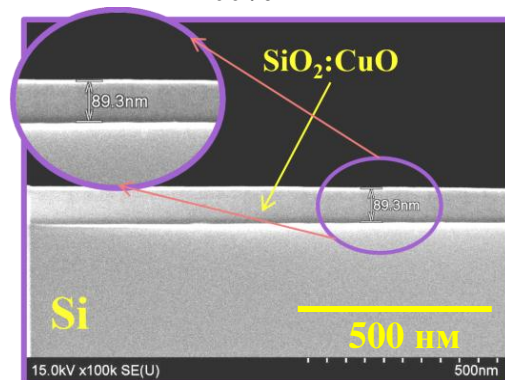


Рисунок 6 – СЭМ-изображение поверхности скола тонкой пленки, нанесенной методом ионно-лучевого распыления мишени состава SiO₂:CuO на подложке из полированного кремния при различном составе рабочего газа

50% Ar и 50% O₂, при этом в области 550–650 нм максимальное поглощение соответствует среде 100% Ar. Это может свидетельствовать о том, что в инертной среде в пленке формируется большая концентрация глобулярного CuO сфероидальной формы, а также восстановление оксида меди до Cu⁺.

При повышении концентрации кислорода в области 550–650 нм поглощение значительно снижается, а кривая выравнивается, указывая на «размазанный» характер распределения оксида меди по поверхности глобул матрицы SiO₂. Более оптически плотная структура пленок формируется при нанесении в среде кислорода, что подтверждается данными спектральной зависимости квадрата коэффициента поглощения пленок SiO₂:CuO, нанесенных при различном содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов. При этом оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок SiO₂:CuO изменялась от 3,91 до 3,97 эВ при увеличении содержания кислорода в смеси газов Ar/O₂. Расширение запрещенной зоны при увеличении концентрации кислорода в процессе нанесения может быть связано с уменьшением концентрации носителей заряда и сдвигом Бурштейна–Мосса. Этот факт также говорит в пользу возможного восстановления оксида меди до Cu⁺ и возможно до Cu⁰. С использованием метода импульсного лазерного распыления были сформированы покрытия SiO₂:Cu⁰ с тремя различными концентрациями меди (мольное соотношение – 1 : 0,20; 1 : 0,30, 1 : 0,40). В таблице 2 приведены значения показателя преломления и толщины полученных покрытий, причем последнее определяли по сколу с использованием метода СЭМ.

Таблица 2 – Показатель преломления и толщина полученных пленок

Состав мишени (моль)	Показатель преломления	Толщина, нм
SiO ₂ :Cu ⁰ (1 : 0,20)	1,7	52
SiO ₂ :Cu ⁰ (1 : 0,30)	1,9	143
SiO ₂ :Cu ⁰ (1 : 0,40)	2,3	75

Как видно, показатель преломления покрытий зависит от концентрации меди и с ее ростом изменяется от 1,7 для чистого SiO₂ до 2,3 при соотношении SiO₂:Cu⁰ равным 1 : 0,40).

На рисунке 7 приводится СЭМ-изображение скола SiO₂:Cu⁰ пленки с различной концентрацией меди. Установлено, что в объеме пленки отсутствуют сколы, поры и разрушения. Видно, что формируется пленка с плотной и однородной структурой, что подтверждается результатами определения показателя преломления. Высокие значения показателя преломления (таблица 2) свидетельствуют об отсутствии пор, а также о высокой степени однородности.

Исследования ВАХ показали, что для осажденных пленок наблюдается различие в поведении ВАХ на прямой и обратной ветвях (рисунок 8). Данное поведение ВАХ характерно для всех полученных (SiO₂:Cu⁰) покрытий. Показано, что оптическое поглощение зависит от условий формирования покрытий и концентрации меди в объеме полученных слоев. При высоких концентрациях меди наблюдается незначительное увеличение поглощения в УФ диапазоне.

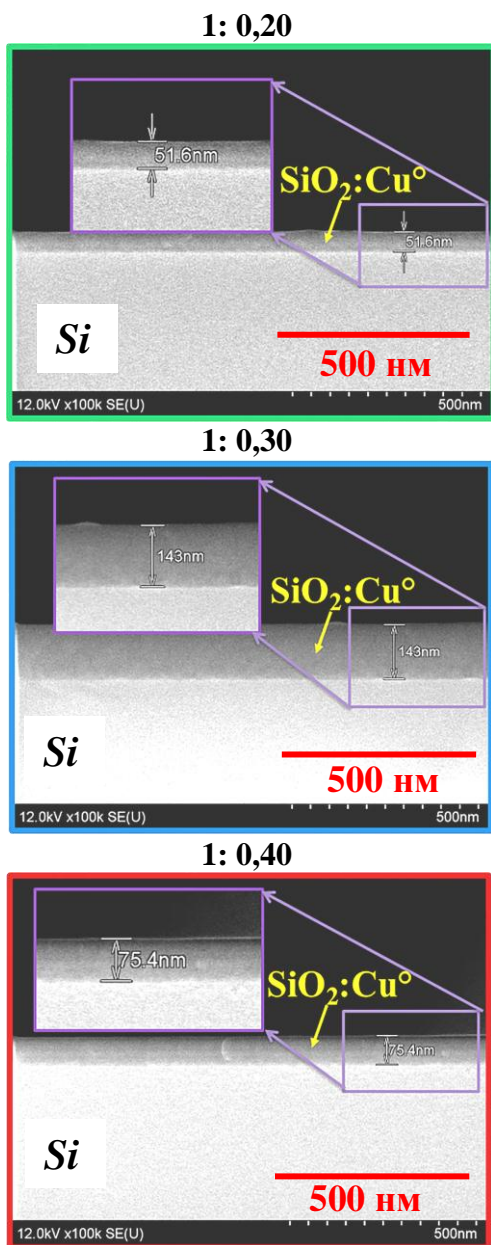
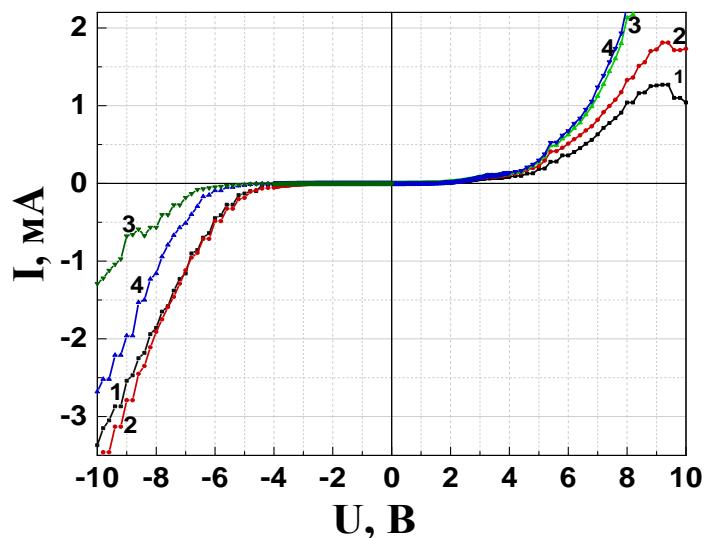


Рисунок 7 – СЭМ-изображение скола пленки, $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$

Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ изменяется от 2,5 до 3,3 эВ в зависимости от концентрации меди. Полученные результаты указывают на снижение проводимости пленок и находятся в хорошем соответствии с результатами определения электрических свойств. Мы предполагаем, что увеличение концентрации ионов меди в матрице может приводить к формированию в пленке наночастиц меди, что приводит к росту поглощения в диапазоне 590–650 нм.

Консолидация частиц меди в частицы уменьшает между ними расстояния, увеличивая проводимость. В пользу такого предположения говорит тот факт, что на спектрах пропускания пленок с высокой концентрацией (рисунок 9) появляется полоса поглощения в интервале 590–650 нм, свидетельствующая о плазмонном эффекте, связанном с появлением наночастиц Cu° сферической



1– SiO_2 , 2– (1 : 0,20), 3– (1 : 0,30), 4 – (1 : 0,40)
Рисунок 8 – Вольт-амперные характеристики для SiO_2 , $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ пленок

Установлено, что в спектральном диапазоне от 590–650 нм для пленок, полученных при распылении мишеней с высокой концентрацией меди ($\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ – 1 : 0,40), наблюдается увеличение поглощения, свидетельствующее о появлении эффекта плазмонного поглощения (рисунок 9). Отсутствие поглощения в этой области спектра при более низкой концентрации меди, возможно, связано с недостаточностью количества меди для формирования частиц и нахождении меди в атомарном состоянии; это подтверждается и данными по зависимости емкости от концентрации меди.

формы. Подтверждением этого вывода являются результаты анализа характера распределения ионов меди в объеме пленки, полученные с использованием данных масс-спектрометрии твердотельных образцов.

Это позволило получить химический профиль по глубине пленки и построить трехмерную химическую топографию распределения меди в структуре SiO_2 пленки (рисунок 10).

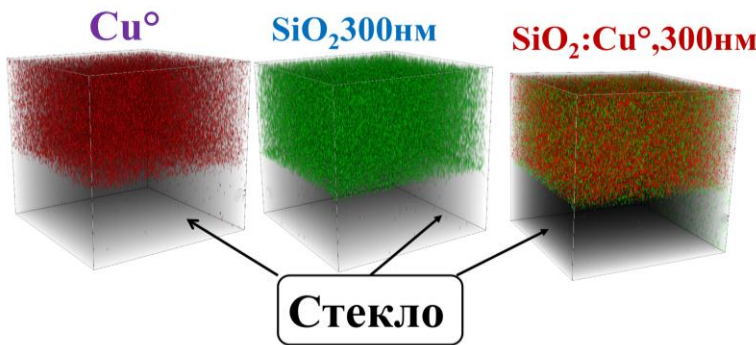
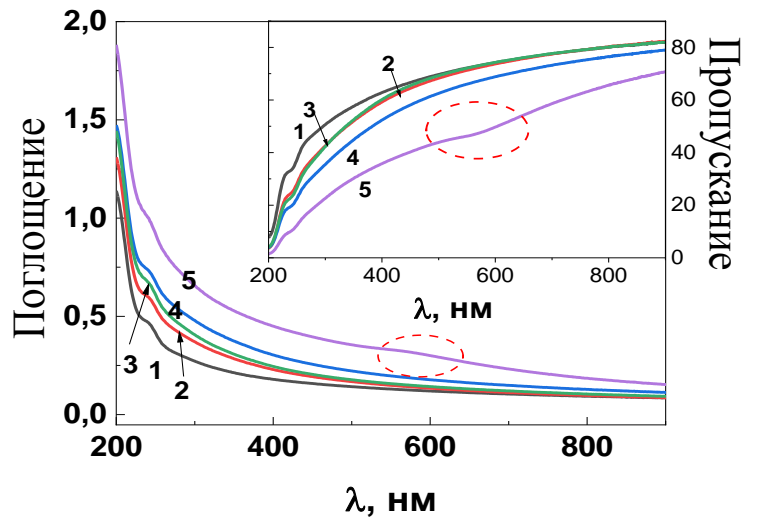


Рисунок 10 – 3D модель распределения Cu^+ в структуре SiO_2 пленки

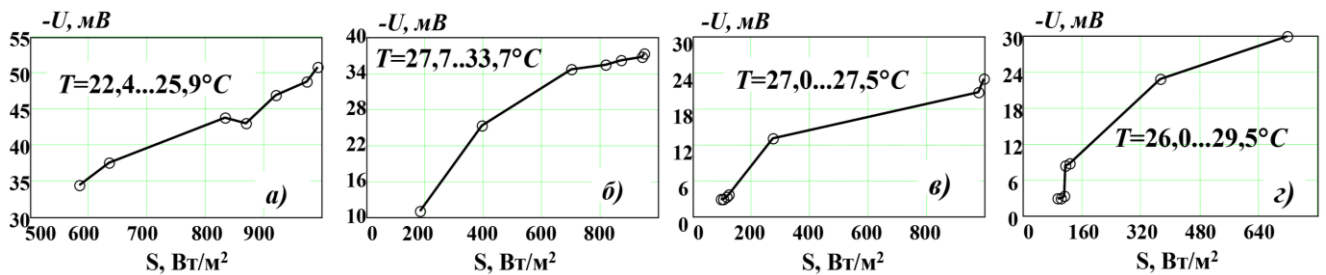


1 – подложка, 2 – SiO_2 , 3 – (1 : 0,20), 4 – (1 : 0,30), 5 – (1 : 0,40)

Рисунок 9 – Спектры пропускания и поглощения пленок SiO_2 , $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^+$

В пятой главе приводится технология получения мишеней на основе матрицы диоксида кремния, импрегнированной ионами переходных металлов (Cu , Ni , Zn , $\text{Cu} + \text{Zn}$, $\text{Cu} + \text{Ni}$ и др.) и тонких высококремнеземистых пленок с использованием методов ионно-лучевого

распыления и импульсного лазерного распыления. По результатам анализа зависимости ВАХ пленок от интенсивности солнечного света позволяет рекомендовать использовать образцы пленок $\text{Si} / \text{Ni} / \text{SiO}_2 : \text{CuO} / \text{Ni}$, $\text{Si} / \text{Ni} / \text{SiO}_2 : \text{NiO} / \text{Ni}$, $\text{Si} / \text{Ni} / \text{SiO}_2 : \text{Cu}^+ / \text{Ni}$, $\text{Si} / \text{Ni} / \text{SiO}_2 : \text{Cu}^+ : \text{Zn}^+ / \text{Ni}$ в качестве датчиков интенсивности солнечного излучения (рисунок 11).



а – структура $\text{Si} / \text{Ni} / \text{SiO}_2 : \text{Cu}^+ / \text{Ni}$, б – структура $\text{Si} / \text{Ni} / \text{SiO}_2 : \text{Cu}^+ : \text{Zn}^+ / \text{Ni}$, в – структура $\text{Si} / \text{Ni} / \text{SiO}_2 : \text{NiO} / \text{Ni}$, з – структура $\text{Si} / \text{Ni} / \text{SiO}_2 : \text{CuO} / \text{Ni}$

Рисунок 11 – Зависимости изменения напряжения от интенсивности солнечного излучения

Результаты работы внедрены в учебный процесс, разработана методика получения высококремнеземистых мишеней, легированных ионами переходных металлов (Cu, Ni, Zn, Cu + Zn, Cu + Ni и др.) и технологические режимы формирования тонких высококремнеземистых пленок методами ионно-лучевого распыления и импульсного лазерного распыления. Показано, что антибактериальная активность формируемых SiO₂-ксерогелей, допированных Cu⁰, позволяет предложить их в качестве биологически активных антимикробных агентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработана методика формирования композиционных микропорошков золь-гель методом состава SiO₂ : CuO и SiO₂ : Cu⁰, содержащих медь в атомном отношении Si : Cu = от 1 : 0,10; до 1 : 0,50 для получения таблетированных мишеней, предназначенных для высокоэнергетического распыления, в том числе мишеней, содержащих ионы Ni, Zn, комбинации Cu, Ni, Zn, что позволило формировать материалы заданного стехиометрического состава [2, 3, 5, 10, 13, 19, 20, 24, 29].

2. Разработана методика, позволяющая гомогенно распределять вещества-допанты в структуре SiO₂-матрицы (путем ее размола до состояния микродисперсных порошков), а также методы формирования композиционных заготовок заданной геометрической формы и состава. Установлен механизм распределения соединений меди в структуре формируемых ксерогелей, включающий условия сушки и последующей термообработки SiO₂-матрицы в контролируемой газовой среде, что позволило перераспределять концентрацию вводимой меди по объему ксерогельной заготовки. Показано, что фазовый состав композита сохраняет SiO₂-матрицу в аморфном состоянии, а CuO и Cu⁰ представляют соответствующие кристаллические модификации [1, 3, 4, 11, 12, 16, 17, 22, 23].

3. Определены структурные и оптические свойства тонких пленок (толщиной ~ 100 нм), сформированных ионно-лучевым распылением мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезема, содержащих соединения меди. Морфология поверхности пленки в целом показывает интегральную однородность и фактически не зависит от состава газовой среды, при этом наблюдается некоторая «зернистость» поверхности покрытия, что характерно для распыления пористых мишеней, состоящих из агломератов или доменных структур [6, 8, 14, 18, 20, 25].

4. Установлено снижение диэлектрической проницаемости пленок SiO₂ : CuO в интервале частот 10 кГц–1 МГц. Основываясь на анализе оптических параметров полученных пленок в зависимости от среды распыления, показано, что в инертной среде в пленке формируется большая

концентрация глобулярного CuO сфероидальной формы; выявлено также восстановление оксида меди до Cu^+ и, возможно, до Cu^0 , о чем свидетельствует изменение ϵ и $\text{tg}\delta$, подтверждающееся увеличением оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ от 3,91 до 3,97 эВ при увеличении содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов [4, 5, 7, 9, 15, 26, 27].

5. Предложена модель распределения ионов меди в структуре высококремнеземистой матрицы и сформированной пленке по результатам комплексных исследований (оптических, структурных и данных масс-спектрометрии твердотельных образцов) и построить трехмерную химическую топографию распределения меди в структуре пленки, объяснить появление в ней эффекта поверхностного плазмонного резонанса, связанного с формированием наночастиц Cu^0 сферической формы [4, 6, 7, 21, 27, 28].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Полученные в работе теоретические и экспериментальные закономерности могут быть использованы в микро- и нанoeлектронике при разработке технологий изготовления перспективного класса функциональных тонких пленок как защитного назначения, так и в качестве эффективных сенсоров интенсивности солнечного излучения. Поскольку полученные пленочные структуры обладают свойствами ограничения по напряжению, то могут быть использованы как элементы в микросхемах в качестве затворов полевых транзисторов. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс ГГТУ имени П.О.Сухого, ГГУ имени Ф.Скорины, БГУИР и рекомендованы для использования ООО «Энергомашиностроительное конструкторское бюро» (Москва).

2. На базе апробированной технологии получения высококремнеземистых мишеней разработана техническая документация на лабораторный технологический процесс приготовления микропорошка, легированного ионами переходных металлов, получены таблетированные мишеней для ионного распыления диаметром от 10 до 80 мм и толщиной от 3 до 10 мм, разработана установка и режимы восстановления оксидов металлов до металлического состояния в потоке водорода в температурном интервале от 300 до 800 °С.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Алексеенко, А. А. Влияние высокотемпературного воздействия водорода на структурные характеристики электрокорундовой керамики разработанного состава /А. А. Алексеенко, Ю. А. Алексеенко, Е. В. Соболев, Г. В. Петришин, Н. Е. Дробышевская, М. Ф. С. Х. Аль-Камали // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2017. – № 4 (71). – С. 84–90.

2. Алексеенко, А. А. Особенности получения наноструктурированных материалов на основе SiO_2 -ксерогелей и тонких пленок, допированных наночастицами благородных металлов / А. А. Алексеенко, М. Ф. С. Х. Аль-Камали, О. Д. Асенчик, Е. Г. Стародубцев // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2018. – № 3 (74). – С. 41–48.

3. Алексеенко, А. А. Синтез и свойства ксерогелей состава $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$, предназначенных для применения в биомедицинских исследованиях / А. А. Алексеенко, М. Ф. С. Х. Аль-Камали, О. А. Титенков // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2020. – № 3/4 (82, 83). – С. 40–47.

4. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Структурообразование SiO_2 -ксерогелей, содержащих соединения меди различного фазового состава / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко, О. А. Титенков // Проблемы физики, математики и техники. – 2020. – № 3 (44). – С. 7–12.

5. AL-Kamali, M. F. S. H. Structural properties of micropowders composition $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ & $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ prepared by sol-gel method / M. F. S. H. AL-Kamali, A. A. Alexeenko, M. H. AL-Buhiri, Y. T. A. AL-Ademi and A. E. Th. Mohammed // Al-Andalus Journal of Applied Sciences. – 2021. – Vol. 8, № 13 (Jan.–Jun.). – P. 99–117. – ISSN 2410-7727. – Made of access: <http://www.andalusuniv.net/AUSTNEW/contentCustom.php?pid=515&menu=showNumM&page=4>. – Date of access: 30.06.2021.

6. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Мишени $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ (Cu°) для нанесения тонких пленок ионно-лучевого распыления, полученные золь-гель методом / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Бойко, Хамдан А. С. Аль-Шаамири // Докл. нац. акад. наук Беларуси. – 2022. – Т. 66, № 3. – С. 348–355.

7. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Электрические свойства тонких пленок $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$, нанесенных методом импульсного лазерного испарения / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, Д. И. Зализный, А. А. Бойко, Н. Н. Федосенко // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 2 (51). – С. 7–11.

8. AL-Kamali, Marwan F. S. H. Evolution of copper ions in high-silica thin films / Marwan F. S. H. AL-Kamali, Andei A. Boika, Dmitry L. Kovalenko, Yahya T. A. AL-Ademi, Natallia E. Drabysheuskaya, Yury A. Alexeenko // Al-Andalus Journal of Applied Sciences. – 2021. – Vol. 9, № 16 (Jul.–Dec.). – P. 7–30. – ISSN 2410-7727 – Made of access: <http://www.andalusuniv.net/AUSTNEW/contentCustom.php?Pid=515&menu=showNumM&page=1>. – Date of access: 03.08.2022.

9. AL-Kamali, Marwan F. S. H. Obtaining high silica powders containing copper ions of a given stoichiometric composition / Marwan F. S. H. AL-Kamali, Andei A. Boika, Yauheni N. Paddenezhny, Yahya T. A. AL-Ademi, Natallia E. Drabysheuskaya, Yury A. Alexeenko // Al-Andalus Journal of Applied Sciences. – 2021. – Vol. 9, 16 (Jul.–Dec.). – P. 31–52. – ISSN 2410-7727. – Made of access: <http://www.andalusuniv.net/AUSTNEW/contentCustom.php?pid=515&menu=showNumM&page=1>. – Date of access: 03.08.2022.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

10. Алексеенко, А. А. Синтез наночастиц металлов и полупроводников в высококремнеземных золь-гель материалах / А. А. Алексеенко, М. Ф. С. Х. Аль-Камали // Современные электрохимические технологии и оборудование – 2017 : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–30 нояб. 2017 г. / М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2017. – С. 194–197.

11. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Моделирование технологического процесса создания сферических лазеров на основе микро- и наночастиц благородных металлов, покрытых диэлектрической SiO_2 -оболочкой / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // РАДІОЕЛЕКТРОНІКА І МОЛОДЬ У ХХІ СТОЛІТТІ – 2018 : Матеріали 22-го міжнародного молодіжного форуму, м. Харків, 17–19 апр. 2018 г. / Харківський національний університет радіоелектроніки. – Харків, 2018 – Т. 1. – С. 9–10.

12. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Микрорезонаторы на основе наночастиц восстановленных металлов, формируемые на поверхности высококремнеземных золь-гель материалов / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Физика конденсированного состояния – 2018 : материалы XXVI Междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 19 апр. 2018 г. / ГрГУ им. Янки Купалы. – Гродно, 2018. – С. 3–4.

13. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Изменение функциональных характеристик золь-гель материалов путем их структурирующей термообработки в контролируемых газовых средах / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Актуальные вопросы физики и техники – 2018 : Материалы VII Респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 25 апр. 2018 г. / ГГУ им. Ф. Скорины. – Гомель, 2018. – Ч. 1. – С. 18–20.

14. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Исследование морфологии поверхности композитных золь-гель материалов методом атомносиловой микроскопии / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления : Материалы XVIII Междунар. науч.-техн. конф., студентов, аспирантов и молодых ученых, Гомель, 26–27 апр. 2018 г. / М-во образования Респ. Беларусь, Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого ; под общ. ред. А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2018. – С. 183–185.

15. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Физико-химические принципы создания модифицированных покрытий, содержащих наночастицы восстановленных металлов / М. Ф. С. Х. Аль-Камали // XX Респ. науч.-практ. конф. молодых ученых, Брест, 10 мая 2018 г. / БрГУ им. А. С. Пушкина. – Брест, 2018. – Ч. 1. – С. 39–40.

16. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Микрочастицы металлов и двухкомпонентные металлооксидные порошки, формируемые с применением золь-гель метода / М.

Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // РАДІОЕЛЕКТРОНІКА І МОЛОДЬ У ХХІ СТОЛІТТІ – 2018 : Матеріали 23-го міжнародного молодіжного форуму, м. Харків, 17–19 апр. 2019 г. / Харківський національний університет радіоелектроніки. – Харків, 2019. – Т. 1. – С. 7–8.

17. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Получение и области применения SiO_2 -ксерогелей и порошков на их основе, содержащих наночастицы восстановленных металлов / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Физика конденсированного состояния – 2019 : материалы XXVII Междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 18 апр. 2019 г. / ГрГУ им. Янки Купалы. – Гродно, 2019. – С. 6–8.

18. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Сорбционная способность чистых SiO_2 -порошков и формирование в их структуре наночастиц восстановленной меди / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Актуальные вопросы физики и техники – 2019 : Материалы VIII Респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 25 апр. 2019 г. / ГГУ им. Ф. Скорины. – Гомель, 2019. – Ч. 2. – С. 4–6.

19. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Морфология поверхности SiO_2 -ксерогелей, содержащих восстановленную медь // Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления : Материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Гомель, 25–26 апр. 2019 г. / М-во образования Респ. Беларусь, Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого ; под общ. ред. А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2019. – С. 71–72.

20. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Синтез таблетированных мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезема, содержащих соединения меди // М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко / Инновационные материалы и технологии – 2020 : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Минск, 9–10 янв. 2020 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2020. – С. 95–97.

21. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Морфология процесса высокотемпературного восстановления оксида меди на поверхности оксида алюминия / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Новые направления развития приборостроения – 2020 : материалы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых и студентов, 15–17 апр. 2020 г. / Белорус. нац. техн. ун-т ; редкол.: О. К. Гусев [и др.]. – Минск, 2020. – С. 206–207.

22. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Мишени для магнетронного распыления, формируемые золь-гель методом и параметры тонких пленок, получаемых на их основе / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Физика конденсированного состояния – 2020 : материалы XXVIII Междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 17 апр. 2020 г. / ГрГУ им. Янки Купалы. – Гродно, 2020. – С. 12–14.

23. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Изучение морфологии поверхности микропорошков на основе аэросила, компактированных методом одноосного прессования / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко / Актуальные вопросы

физики и техники – 2020 : Материалы IX Респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 23 апр. 2020 г. / ГГУ им. Ф. Скорины. – Гомель, 2020. – Ч. 2. – С. 5–7.

24. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Микро- и наночастицы восстановленных металлов, локализованные в порошковых силикатных матрицах / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко, О. А. Титенков // Материалы и структуры современной электроники – 2020 : материалы IX Междунар. науч. конф., Минск, 14–16 окт. 2020 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2020. – С. 269–273.

25. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Микророшки композиционного состава на основе аэросила, предназначенные для изготовления элементов микроэлектроники // М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко, О. А. Титенков / Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения – 2020 : материалы Междунар. науч.-техн. конф. к 85-летию организации инженер. образования в области силикатных материалов Беларуси и кафедры технологии стекла и керамики в рамках инновационной недели, посвященной 90-летию учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», Минск, 3 дек. 2020 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2020. – С. 183–185.

26. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Влияние солнечного излучения на характеристики тонких пленок, легированных наночастицами металлов / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Бойко / Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления – 2022 : Материалы XXII Междунар. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Гомель, 28–29 апр. 2022 г. / М-во образования Респ. Беларусь, Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого ; под общ. ред. А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2022. – С. 71–72.

Тезисы докладов на научных конференциях

27. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Биологически активные микророшки состава $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$, формируемые золь-гель методом / М. Ф. С. Х. Аль-Камали // Физико-химическая биология как основа современной медицины – 2019 : Междунар. науч. конф., Минск, 24 мая 2019 г. / Белорус. гос. мед. ун-т. – Минск, 2019. – Ч. 1. – С. 26–27.

28. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Процессы восстановления благородных металлов на поверхности пирогенного кремнезема / Технические средства защиты информации – 2020 : тез. докл. XVIII Белорус.-рос. науч.-техн. конф., Минск, 9 июня. 2020 г. / Белорус. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники. – Минск, 2020. – С. 11–12.

29. Алексеенко, А. А. Объемные материалы типа полупроводник-диэлектрик и металл-диэлектрик, формируемые на основе микророшков ксерогелей разработанного состава / А. А. Алексеенко, М. Ф. С. Х. Аль-Камали, О. А.

Титенков // Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем – SOL-GEL 2020 : Междунар. конф. стран СНГ, Самарканд, 11–15 окт. 2021 г. – Самарканд, 2021. – С. 269–273.



РЭЗІЮМЭ

Аль-Камалі Марван Фархан Саіф Хасан

Фармаванне высакакрэмнезімістых мішэняў з наначасткамі пераходных металаў і стварэнне на іх аснове нанаструктураваных плянок

Ключавыя словы: золь-гель метада, мішэнь, тонкія плёнкі, наначасціц, іёны медзі, структура, імпульснае лазернае выпарэнне, электронна-прамянёвае выпарэнне, электрычныя ўласцівасці, аптычныя параметры.

Мэта працы устанаўленне фізіка-хімічных заканамернасцей фарміравання золь-гель метадам высокакрэмнезімістых мішэняў, якія змяшчаюць наначасціц медзі і яе аксід, якія прымяняюцца для атрымання нанаструктураваных плёнак на падкладках з крэмнія і кварцавага шкла, вызначэнне іх характарыстык для фотаэлектрычных элементаў, у тым ліку для датчыкаў інтэнсіўнасці.

Метады даследавання і апаратура: электронная мікраскапія, рэнтгенафазавы аналіз, УФ-, бачная і Раманаўская спектраскапія, БЭТ аналіз, стандартныя метадыкі даследавання электрычных уласцівасцяў, мас-спектраскапія цвёрдацельных узораў і інш.

Атрыманя вынікі і іх навізна: Распрацавана метадыка фарміравання кампазіцыйных мікрапарашкаў золь-гель метадам складу $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ і $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$. Вызначаны структурныя і аптычныя ўласцівасці тонкіх плёнак (таўшчыняй ~ 100 нм), сфарміраваных іённа-прамянёвым распыленнем мішэняў на аснове мікрапарашок пірагеннага крэмнезёму, якія змяшчаюць злучэнні медзі. Устаноўлена зніжэнне дыэлектрычнай пранікальнасці плёнак $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ у інтэрвале частот 10 кГц– 1 МГц. Грунтуючыся на аналізе аптычных параметраў атрыманых плёнак у залежнасці ад асяроддзя распылення, абгрунтавана здагадка, што ў інэртным асяроддзі ў плёнцы фармуецца вялікая канцэнтрацыя глабулярнага CuO сфераідальнай формы; выяўлена таксама аднаўленне аксіды медзі да Cu^+ і, магчыма, да Cu^0 . Прапанавана мадэль размеркавання іёнаў медзі ў структуры высокакрэмнезімістай матрыцы і сфармаванай плёнцы па выніках аптычных, структурных і дадзеных мас-спектраметрыі цвёрдацельных узораў, якая дазволіла пабудаваць трохмерную хімічную тапаграфію размеркавання медзі ў структуры плёнкі і растлумачыць з'яўленне ў ёй плазмоннага эфекту.

Ступень выкарыстання: вынікі дысертацыйнай работы ўкаранены ў навучальным працэсе ГДТУ ім. П.О.Сухого; ГДУ ім. Ф.Скарыны і выкарыстоўваюцца фірмай ТАА «Энергамашынабудаўнічае канструктарскае бюро» (Масква).

Галіна прымянення: мікраэлектроніка, нанафатоніка, фотаэлектроніка.

РЕЗЮМЕ

Аль-Камали Марван Фархан Саиф Хассан

Формирование высококремнеземистых мишеней с наночастицами переходных металлов и создание на их основе наноструктурированных пленок

Ключевые слова: золь-гель метод, мишень, тонкие пленки, наночастица, ионы меди, структура, импульсное лазерное испарение, электронно-лучевое испарение, электрические свойства, оптические параметры.

Цель работы установление физико-химических закономерностей формирования золь-гель методом высококремнеземистых мишеней, содержащих наночастицы меди и ее оксида, применяемых для получения наноструктурированных пленок на подложках из кремния и кварцевого стекла, определение их характеристик для фотоэлектрических элементов, в том числе для датчиков интенсивности солнечного излучения.

Методы исследования и аппаратура: электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, УФ-, видимая и Рамановская спектроскопии, БЭТ анализ, стандартные методики исследования электрических свойств, масс-спектрометрия твердотельных образцов и др.

Полученные результаты и их новизна: Разработана методика формирования композиционных микропорошков золь-гель методом состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$. Определены структурные и оптические свойства тонких пленок (толщиной ~ 100 нм), сформированных ионно-лучевым распылением мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезёма, содержащих соединения меди. Установлено снижение диэлектрической проницаемости пленок $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ в интервале частот 10 кГц–1 МГц. Основываясь на анализе оптических параметров полученных пленок в зависимости от среды распыления, обосновано предположение, что в инертной среде в пленке формируется большая концентрация глобулярного CuO сфероидальной формы; выявлено также восстановление оксида меди до Cu^+ и, возможно, до Cu^0 . Предложена модель распределения ионов меди в структуре высококремнеземистой матрицы и сформированной пленке по результатам оптических, структурных и данных масс-спектрометрии твердотельных образцов, позволившая построить трехмерную химическую топографию распределения меди в структуре пленки и объяснить появление в ней плазмонного эффекта, связанного с наночастицами Cu^0 сферической формы.

Степень использования: результаты диссертационной работы внедрены в учебном процессе ГГТУ им. П.О.Сухого; ГГУ им. Ф.Скорины и используются фирмой ООО «Энергомашиностроительное конструкторское бюро» (Москва).

Область применения: микроэлектроника, нанофотоника, фотоэлектроника.

SUMMARY

AL-Kamali Marwan Farhan Saif Hassan

Formation of high-silica targets with transition metal nanoparticles and creation of nanostructured films based on them

Keywords: sol-gel method, target, thin films, nanoparticle, copper ions, structure, pulsed laser evaporation, electron beam evaporation, electrical properties, optical parameters.

Aim of the work Establishment of the physicochemical regularities of the sol-gel formation by the method of high-silica targets containing nanoparticles of copper and its oxide, used to obtain nanostructured films on silicon and quartz glass substrates, determination of their characteristics for photovoltaic cells, including solar radiation intensity sensors.

Research methods and equipment: electron microscopy, X-ray phase analysis, UV, visible and Raman spectroscopy, BET analysis, standard methods for studying electrical properties, mass spectroscopy of solid samples, etc.

The obtained results and their novelty: A technique has been developed for the formation of composite micropowders by the sol-gel method by the composition of $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ and $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$. The structural and optical properties of thin films (~100 nm thick) formed by ion-beam sputtering of targets based on pyrogenic silica micropowders containing copper compounds are determined. A decrease in the dielectric constant of $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ films in the frequency range 10 kHz–1 MHz has been established. Based on the analysis of the optical parameters of the obtained films depending on the sputtering medium, the assumption is substantiated that a large concentration of globular spheroidal CuO is formed in the film in an inert medium; the reduction of copper oxide to Cu^+ and, possibly, to Cu° was also revealed. A model for the distribution of copper ions in the structure of a high-silica matrix and the formed film based on the results of optical, structural, and mass spectrometry data of solid-state samples is proposed, which makes it possible to construct a three-dimensional chemical topography of the distribution of copper in the film structure and explain the appearance of a plasmon effect in it associated with spherical Cu° nanoparticles.

Extent of usage: the results of the dissertation work are implemented in the educational process of P.O. Sukhoi GSTU; F.Skorina GSU and are used in limited liability company «Power design engineering bureau» (Moscow).

Application area: microelectronics, nanophotonics, photoelectronics.

Научное издание

Аль-Камали Марван Фархан Саиф Хассан

**ФОРМИРОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ МИШЕНЕЙ
С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ И ЕЕ ОКСИДА ДЛЯ СОЗДАНИЯ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

Подписано в печать 31.10.2022. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 1,86. Уч. изд. л. 1,7. Тираж 60 экз. Заказ 194.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/238 от 24.03.2014,
№ 2/113 от 07.04.2014, № 3/615 от 07.04.2014.
ЛП № 02330/264 от 14.04.2014.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск,

