

УДК 538.9; 666.3.017

А. В. СТАНЧИК¹, В. Ф. ГРЕМЕНОК¹, В. В. ХОРОШКО²,
С. М. БАРАЙШУК³, С. Х. СУЛЕЙМАНОВ⁴, В. Г. ДЫСКИН⁴,
М. У. ДЖАНКЛИЧ⁴, Н. А. КУЛАГИНА⁴

МИКРОСТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $MgAl_2O_4$, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ НАПЫЛЕНИЕМ

¹Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

³Белорусский государственный аграрный технический университет

⁴Институт материаловедения Научно-производственного объединения
«Физика – Солнце» Академии наук Республики Узбекистан

(Поступила в редакцию 08.04.2021)

В данной работе описана микроструктура и оптические характеристики тонких пленок оксида магния-алюминия ($MgAl_2O_4$), полученных методом термического осаждения на кремниевых (Si) подложках при температуре 300 °С. Осажденные пленки характеризовались с помощью рентгеновской дифракции и демонстрировали поликристаллическую по своей природе ромбическую структуру. Определены фазовый состав, размер кристаллитов и постоянные элементарной ячейки. Морфология поверхности тонких пленок исследовалась методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Оптические свойства пленок $MgAl_2O_4$ исследованы с использованием спектров отражения. Установлено, что энергия оптической ширины запрещенной зоны находится в диапазоне от 5,30 до 5,43 эВ, что связано с микроструктурными свойствами.

Введение. Оксидные соединения с общей химической формулой AB_2O_4 со структурой шпинели широко используются в различных областях, таких как катализ, газовые сенсоры, биомедицина, электролюминесцентные дисплеи, датчики влажности, а также в качестве буферных слоев для выращивания оксидных сверхпроводников, благодаря их каталитическим, физическим, электронным и оптическим свойствам [1–5]. Особое место среди оптически прозрачных материалов занимает керамика из алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ (АМШ), обладающая высокотемпературной стойкостью [4–7]. Высокая отражающая способность АМШ для длин волн в УФ-области делает их перспективными для использования в качестве отражающих оптических покрытий для аэрокосмической отрасли, а также в качестве прозрачных оконных материалов с высоким коэффициентом пропускания в ИК и видимом диапазонах длин волн [8; 9]. $MgAl_2O_4$ можно использовать в качестве материала для ламп и лазеров [10] и термостой-

кой прозрачной керамики [11]. Помимо этого, он обладает сильной коррозионной стойкостью, высоким сопротивлением, отличными механическими и оптоэлектронными свойствами при комнатной и более высоких температурах [12].

Хорошо известно, что оптические и электрические свойства керамических материалов строго связаны с их микроструктурными характеристиками. Модификация микроструктуры и химического состава керамических материалов путем изменения параметров технологического процесса позволяет оптимизировать характеристики устройств на их основе.

Развитие технологий осаждения керамики является важным для создания приборов на их основе. Последние тенденции в производстве сенсоров направлены на микрообработку кремния и технологию интеграции на кристалле. В настоящее время существуют химические и физические технологии нанесения керамических пленок: реакция в твердом состоянии, золь-гель, аэрозольный метод, синтез полимерных предшественников, пиролиз, импульсное лазерное осаждение и искровое плазменное спекание [2–5]. В отличие от перечисленных выше технологий, термическое напыление – это простой и недорогой метод изготовления пленок.

В известной на сегодняшний день литературе отсутствуют систематические исследования физических свойств пленок $MgAl_2O_4$, полученных вакуумным методом напыления. В настоящей работе представлены результаты исследования микроструктурных характеристик тонких пленок $MgAl_2O_4$, сформированных вакуумным термическим осаждением на кремниевых подложках. Также исследуется и обсуждается влияние микроструктуры на их оптические свойства.

Методика эксперимента. *Получение тонких пленок $MgAl_2O_4$.* Для получения пленок был выбран метод вакуумного термического испарения. Нанесение покрытий на Si (100) подложки проводилось в вакуумной установке УВН-71П-3, в которой предусмотрены ионная очистка подложек, их нагрев и напуск реактивного газа. Испаритель и подложка помещаются в тубус диаметром 10 см на расстоянии 25 см друг от друга. В качестве испаряемого материала использовался особо чистый порошок $MgAl_2O_4$, синтез которого проводился путем плавления исходной шихты на установке радиационного нагрева УРАН-1 при плотности лучистого потока не менее 800 Вт/см^2 и на «Большой солнечной печи».

Для оптимизации технологических режимов и получения хорошей воспроизводимости результатов было установлено соответствие массы навески фактической толщине пленки, так как при напылении неизбежны потери вещества навески. С этой целью в вакуумную камеру на держателе рядом с подложками помещается образец-сравнения из стекла. В результате проведенных экспериментов были определены оптимальные условия нанесения пленок $MgAl_2O_4$: ионная очистка (5 мин), вакуум ($6,65 \cdot 10^{-4}$ Па), температура подложки ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) и скорость осаждения ($\sim 2 \text{ нм/с}$).

Методы исследования. Фазовый состав и кристаллическая структура пленок $MgAl_2O_4$ исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) с ис-

пользованием дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS) на CuK_α -излучении ($\lambda = 0,15418$ нм) и многослойным Ni/графитовым монохроматором при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Рентгенограммы измерялись при помощи дифракции в геометрии скользящего падения рентгеновского излучения (GIXRD) с шагом $0,04^\circ$ (в масштабе 2θ) и временем накопления сигнала 5 с. Угол падения первичного пучка составлял $0,5^\circ$. Определение фазового состава пленок осуществлялось путем сопоставления экспериментальных данных со стандартными, опубликованными в Crystallography Open Database (COD), при помощи программы Match. Параметры элементарной ячейки MgAl_2O_4 определялись с помощью программы Material Analysis Using Diffraction (MAUD) (в основе которого заложен полнопрофильный анализ рентгенограмм по методу Ритвельда).

Микрофотографии и химический состав синтезированных тонких пленок MgAl_2O_4 были получены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (PCM), соответственно, на растровом электронном микроскопе серии ZEISS EVO.

Исследования структуры и шероховатости поверхности пленок осуществлялись на атомно-силовом микроскопе NT 206 (Microtestmachines Co., Беларусь) в контактном режиме. Для изучения поверхности было выбрано 5 площадок на каждом образце с областью сканирования размером 10×10 мкм² и 20×20 мкм². По каждой области 10×10 мкм² определялись значения коэффициента асимметрии, максимальной высоты неровности рельефа, средней арифметической и квадратичной шероховатости с помощью программы SurfaceExplorer и Gwyddion, после чего результаты усреднялись.

Спектральные зависимости коэффициента отражения пленок были получены с помощью спектрофотометра PHOTON RT. Измерения проводились в диапазоне от 200 до 2100 нм.

Результаты и их обсуждение. Регистрация характеристического рентгеновского излучения, возбужденного быстрыми электронами, лежит в основе электронного микроанализа пленок. Он используется для качественного и количественного анализа элементного состава в зависимости от толщины исследуемого образца. Главной чертой электронного микроанализа является локализация возбуждения в малой области поверхности образца с помощью остро сфокусированного электронного пучка. Возбужденный электронами объем исследуемого материала имеет размер порядка микрона.

Поскольку толщина полученных пленок MgAl_2O_4 составляла 70–80 нм, был получен их качественный рентгеновский спектр, представленный на рис. 1, который показывает пики, соответствующие элементам магния (Mg), алюминия (Al) и кислорода (O). Другие присутствующие рефлексы соответствуют материалу подложки (Si) и углероду (C), а также молибдену (Mo), содержащемуся в держателе образцов. Элементное картирование поверхности пленок показало равномерное распределение всех (Al, Mg и O) компонент без образования частичной агрегации в области визуализации (не приведены в статье). Концентрация эле-

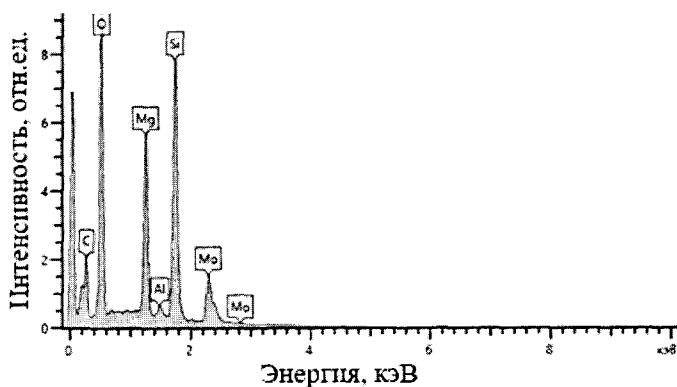


Рис. 1. Рентгеновский спектр тонких пленок MgAl_2O_4

ментарного магния на поверхности была более высокой, по сравнению с концентрацией алюминия. Измерения проводились на образцах размером $1,0 \times 1,0 \text{ см}^2$ и разброс значений по поверхности не превышал 5 %.

Рентгенографические исследования показали, что тонкие пленки MgAl_2O_4 на подложках Si являются поликристаллами (рис. 2). Обнаруженные пики при $2\theta \approx 32,51, 33,92, 36,90, 43,04, 43,92, 53,79$ и $54,92^\circ$ на рентгенограммах указывают на кристаллизацию пленок MgAl_2O_4 в ромбическую структуру (пространственная группа *R3m*) согласно Crystallography Open Database (COD № 1533155) и International Centre for Diffraction Data (ICDD № 00-033-0853). Пики, соответствующие возможным промежуточным фазам, таким как корунд (Al_2O_3) и периклаз (MgO), на рентгенограммах не обнаруживаются. Экспериментальные значения межплоскостного расстояния (d) синтезированных тонких пленок MgAl_2O_4 хорошо согласуются со значениями, представленными в карте ICDD № 00-033-0853 для оксида магния-алюминия (табл. 1). Следует отметить, что в литературе сообщается о тонких пленках MgAl_2O_4 в основном с кубической кристаллической структурой [12–15]. В [13] для синтеза тонких пленок алюмината магния (MgAl_2O_4) был использован метод осаждения Dense Plasma Focus (DPF); синтезируемые пленки обладали гранецентрированной кубической структурой. В [12] тонкие пленки MgAl_2O_4 были получены методом золь-гель-распыления с последующим прокаливанием при 500°C в течение 12–24 ч. В [14] для получения тонких пленок MgAl_2O_4 на подложках ИТО/стекло был также использован золь-гель метод с последующим отжигом при $\sim 500\text{--}700^\circ\text{C}$. В [15] тонкие пленки MgAl_2O_4 были нанесены на подложки Si (100) и кварцевые пластины фотохимическим методом в твердой фазе с использованием пленок β -дикетонатных комплексов в качестве прекурсоров, подвергнутых отжигу при 950 и 1100°C в течение 2 ч. Было установлено, что тонкие пленки содержат наряду с основной кубической фазой MgAl_2O_4 типа шпинели промежуточные фазы Al_2O_3 и MgO . Как видно, в [12; 14; 15] термическая обработка пленок MgAl_2O_4 проводилась при более высоких темпе-

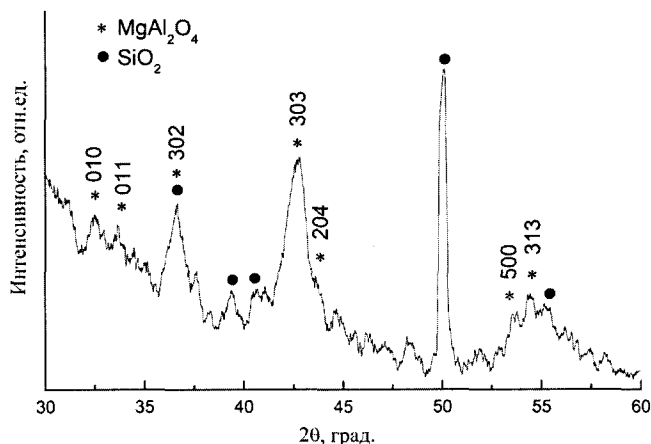


Рис. 2. Типичная рентгенограмма тонких пленок $MgAl_2O_4$, синтезированных на подложках Si

ратурах, чем в настоящей работе (300 °C). С другой стороны, в [16] было сообщено о наноразмерных образцах $MgAl_2O_4$, полученных методом химического осаждения; наночастицы размером ~8 нм имели ромбическую систему. Кроме того, в [17] было сообщено о получении шпинели алюмината магния из системы $MgO-Al_2O_3-Al$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (SHS). Установлено, что в процессе высокоскоростного SHS образуются две модификации $MgAl_2O_4$ (кубическая и ромбическая) и основной фазой являлась шпинель алюмината магния с кубической структурой. Однако в синтезированных тонких пленках также существовали промежуточные фазы $\alpha-Al_2O_3$ и MgO . Авторы обнаружили, что присутствие легкоплавкой соли $NaCl$ в реакционной смеси и ее механическая активация приводят к формированию тонких пленок $MgAl_2O_4$ без оксидных примесей, но содержащих только шпинель кубической структуры.

Т а б л и ц а 1. Сопоставление данных карты International Centre for Diffraction Data (ICDD) и экспериментальных значений, полученных в данной работе для $MgAl_2O_4$

Карта ICDD № 00-033-0853			Экспериментальные данные		Процентное сжатие/расширение кристаллической решетки ($\epsilon^{(hkl)}$)
2θ	d	hkl	2θ	d	
32,75	2,74	010	32,51	2,7523	-0,4469
34,06	2,631	011	33,92	2,6407	-0,3673
37,02	2,428	302	36,90	2,4340	-0,2465
42,98	2,103	303	43,04	2,0999	0,1476
43,95	2,058	204	43,92	2,0598	-0,0874
53,86	1,701	500	53,79	1,7028	-0,1057
55,00	1,668	313	54,92	1,6706	-0,1556

В пионерских работах [18; 19] показано, что сжатая шпинель оксида магния-алюминия разлагается на периклаз и корунд, которые затем образуют другую более плотную фазу $MgAl_2O_4$, чем смесь оксидов при более высоких давлениях. В [20] была предложена гипотеза, согласно которой возможная постшпинельная фаза $MgAl_2O_4$ будет иметь одну из аналогичных орторомбических структур типа $CaTi_2O_4$, $CaFe_2O_4$ или $CaMn_2O_4$ с симметрией пространственной группы *Cmcm*, *Pmcm* (стандартная – *Pnma*) или *Pbcm* соответственно. ϵ -Фаза высокого давления, открытая в [19], имела элементарную ячейку орторомбической структуры, примерно соответствующую выше изложенной гипотезе. Позже был показан переход шпинели $MgAl_2O_4$ в фазу $CaFe_2O_4$ -типа при давлении выше 25 ГПа [21], который, в свою очередь, доказал трансформацию в более симметричную модификацию $CaTi_2O_4$ выше 40 ГПа [22]. В [23] представлено *ab initio* исследование в диапазоне от 0 до 60 ГПа полиморфизма $MgAl_2O_4$ и описываются равновесные давления реакций образования/разложения стабильной при низком давлении фазы *Fd3m* в стабильные при высоком давлении *Cmcm*-типа полиморфы. Из выше сказанного можно предположить, что на кристаллизацию тонких пленок $MgAl_2O_4$ в ромбическую структуру, а не кубическую модификацию могли оказать влияние условия их синтеза.

Ожидается, что во время деформации кристаллической решетки межплоскостное расстояние будет изменяться и, соответственно, результирующая упругой деформации ϵ^{hkl} будет определяться с помощью выражения (1) [24]. Проведенные расчеты по данным для пленок $MgAl_2O_4$ указывают на расширение кристаллической решетки за исключением плоскости с индексами Миллера {303} при $2\theta \approx 43,04^\circ$, вдоль которой происходит, напротив, сжатие (табл. 1). Расширение кристаллической решетки вместе с ее сжатием наблюдали для наночастиц $MgAl_2O_4$ размером ~ 19 нм в [24]:

$$\epsilon^{hkl} = (\Delta d / d) 100 \%, \quad (1)$$

где $\Delta d = d_0 - d$ – изменение межплоскостного расстояния; d_0 – значение межплоскостного расстояния из карты ICDD (или COD); d – экспериментальное значение межплоскостного расстояния синтезированных пленок.

Полученные значения параметров a , b и c элементарной ячейки $MgAl_2O_4$ при помощи программы Material Analysis Using Diffraction (MAUD) находятся в хорошем соответствии со значениями, опубликованными в Crystallography Open Database (COD № 1533155). Рассчитанные параметры элементарной ячейки пленок $MgAl_2O_4$ приведены в табл. 2. Объемное расширение элементарной ячейки по сравнению с теоретическими данными составляет $\sim 0,5$ %.

Т а б л и ц а 2. Теоретические и экспериментальные значения параметров элементарной ячейки $MgAl_2O_4$

Параметр элементарной ячейки	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
Полученные в данной работе	$8,612 \pm 0,019$	$9,485 \pm 0,026$	$2,925 \pm 0,009$	238,928
Карта COD № 1533155	8,565	9,854	2,778	234,462

По полученным данным рентгеновской дифракции для тонких пленок MgAl_2O_4 были рассчитаны следующие структурные характеристики: размер кристаллитов (D), плотность дислокаций (δ), количество кристаллитов на единицу площади (N) и микронапряжение (ϵ) (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Структурные характеристики тонких пленок MgAl_2O_4 на подложках Si

2θ (°)	43,04
FWHM (°)	0,848
Размер кристаллитов (Scherrer) (нм)	10,10
Плотность дислокаций (нм^{-2})	0,010
Количество кристаллитов на единицу площади (нм^{-2})	0,073
Микронапряжение	0,0034
Размер кристаллитов (Williamson–Hall) (нм)	8,74
Плотность дислокаций (нм^{-2})	0,013
Количество кристаллитов на единицу площади (нм^{-2})	0,112
Микронапряжение	-0,0043

Размер кристаллитов пленок MgAl_2O_4 , синтезированных на подложках Si, был оценен с помощью формулы (2) [25]. Расчеты осуществлялись для основного рефлекса при $2\theta \approx 43,04^\circ$ (рис. 2). Размер кристаллитов составил $\sim 10,10$ нм, а плотность дислокаций согласно формуле (3) [26] $\sim 0,010$ нм^{-2} и количество кристаллитов на единицу площади согласно формуле (4) $\sim 0,073$ нм^{-2} [12]:

$$D = k\lambda / B\cos\theta, \quad (2)$$

где k – безразмерная постоянная (0,9); λ – длина волны в нанометрах; B – полная ширина пика на его полувысоте (FWHM) в радианах; θ – угол дифракции в радианах;

$$\delta = 1 / D^2 \quad (3)$$

$$N = t / D^3, \quad (4)$$

где t – толщина слоя MgAl_2O_4 (~ 75 нм).

На структурные характеристики тонкопленочных материалов сильное влияние оказывает деформация, вызванная геометрическим несоответствием между различными кристаллическими решетками пленки. Существование такой деформации приводит к образованию микронапряжения в пленках, которое можно рассчитать по формуле (5) [26]:

$$\epsilon = B\cos\theta / 4. \quad (5)$$

Средний размер кристаллитов и микронапряжение для тонких пленок MgAl_2O_4 также могут быть определены с помощью метода Williamson–Hall (W–H) согласно выражению (6) [12]. По построенному графику зависимости $B\cos\theta$ от $4\sin\theta$ (W–H-график) для всех пиков, присутствующих на рентгенограмме исследуемого образца, можно определить средние значения D и ϵ .

дуремых пленок, микронапряжение и размер кристаллитов определяются по наклону и пересечению с осью ординат аппроксимирующей линии соответственно. Данный метод позволяет получить информацию о характере микронапряжения:

$$B\cos\theta = (k\lambda / D) + 4\epsilon\sin\theta. \quad (6)$$

Построенный W–H-график для пленок MgAl_2O_4 с использованием всех присутствующих пиков для основной фазы на рентгенограмме (010, 011, 302, 303, 204, 500 и 313) представлен на рис. 3. Структурные характеристики, полученные с использованием метода W–H, приведены в табл. 2. Размер кристаллитов составил $\sim 8,74$ нм, плотность дислокаций $\sim 0,013$ нм $^{-2}$, количество кристаллитов на единицу площади $\sim 0,043$ нм $^{-2}$ и микронапряжение $\sim 0,0043$. W–H-график указывает на отрицательное микронапряжение в пленках, что связано с усадкой кристаллической решетки MgAl_2O_4 , в частности, параметра b (табл. 3). Полученные значения размера кристаллитов, плотности дислокаций и количества кристаллитов на единицу площади в пленках MgAl_2O_4 обоими методами, Seherrer и Williamson–Hall, незначительно отличаются, что указывает на их достоверность. Полученное значение микронапряжения с помощью метода W–H составляет 0,0043, что близко к значению, рассчитанному с помощью (5). Оцененные значения размера кристаллитов и плотности дислокаций для синтезированных тонких пленок MgAl_2O_4 в данной работе хорошо согласуются с данными, опубликованными в [12], где пленки MgAl_2O_4 были получены методом золь-гель распыления ($D = 9\text{--}14$ нм, $\delta = 1,0\text{--}2,4 \cdot 10^{16}$ м $^{-2}$).

На рис. 4 представлены двух- и трехмерные АСМ-изображения тонких пленок MgAl_2O_4 областью сканирования 20×20 мкм 2 . Наблюдаемая структура поверхности пленок MgAl_2O_4 на изображениях, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), хорошо согласуется с данными СЭМ (рис. 5, а).

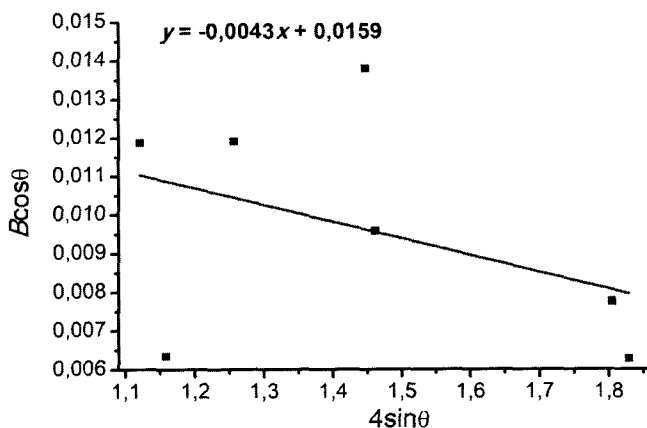


Рис. 3. График Williamson–Hall для тонких пленок MgAl_2O_4 с использованием пиков 010, 011, 302, 303, 204, 500 и 313, обнаруженных на рентгенограммах

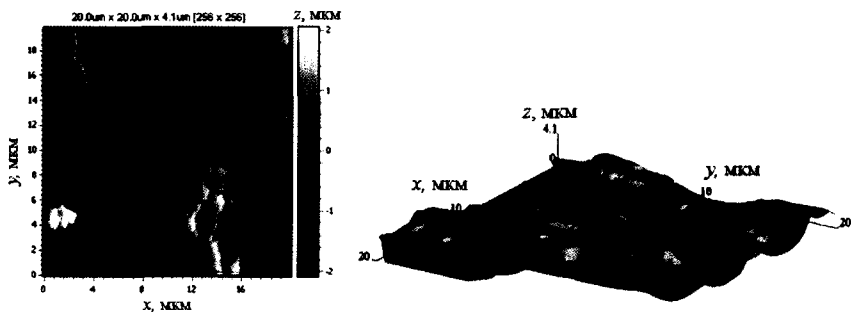


Рис. 4. Двух- и трехмерные АСМ-изображения тонких пленок $MgAl_2O_4$, синтезированных на подложках Si

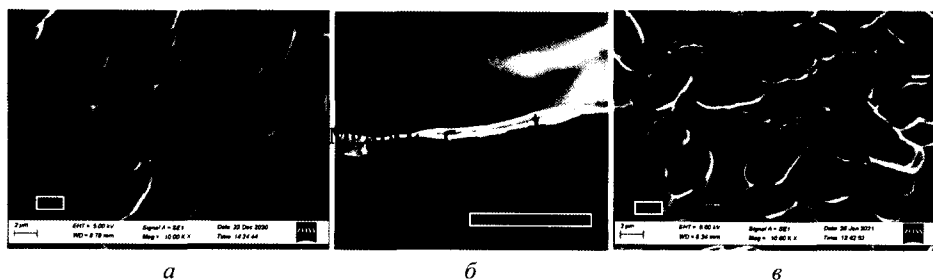


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) тонких пленок $MgAl_2O_4$ и СЭМ-изображение поверхности подложек Si (в)

Согласно микрофотографиям поперечного сечения толщина слоя $MgAl_2O_4$ составляет ~ 75 нм (рис. 5, б), что повлияло на формирование рельефа поверхности самой пленки. При сравнении СЭМ-изображений поверхности слоя $MgAl_2O_4$ (рис. 5, а) и кремниевой подложки (рис. 5, в) видно, что пленка воспроизвела рельеф подложек.

На трехмерном АСМ-изображении пленок $MgAl_2O_4$ (рис. 4) отчетливо видны продолговатые углубления до 3 мкм округлой формы различного размера, длина и ширина которых варьируются в диапазонах от 3 до 8 мкм и от 1 до 3 мкм соответственно. Значения среднеарифметической и среднеквадратичной шероховатости поверхности тонких пленок $MgAl_2O_4$, рассчитанные по АСМ-изображениям областью сканирования 10×10 мкм², составляют 324 и 412 нм соответственно. Положительный коэффициент асимметрии ($R_{sk} = 0,062$) указывает на наличие высоких пиков, выделяющихся на общем фоне, что согласуется с АСМ- и СЭМ-изображениями (рис. 4 и 5, а).

Типичные спектры отражения для синтезированных тонких пленок $MgAl_2O_4$ на кремниевых пластинах представлены на рис. 6. Спектры отражения для двух образцов пленок $MgAl_2O_4$ демонстрируют близкий край поглощения. Широкую полосу при 317 нм в УФ-диапазоне можно отнести к положительно заряженной вакансии кислорода, известной как F^+ -центр [27]. Так в [28] и [29] пики при 284

и 316 нм, соответственно, были отнесены к положительно заряженной вакансии кислорода.

В видимом диапазоне длин волн (400–750 нм) отсутствуют пики и коэффициент отражения составляет $\sim 0,15\text{--}0,01\%$, что указывает на низкую отражательную способность видимого света синтезированных пленок MgAl_2O_4 (рис. 6). Помимо этого, в области спектра от 740 до 1000 нм коэффициент отражения также минимален и составляет $\sim 0,03\%$, но затем незначительно увеличивается до $\sim 0,23\%$ в области спектра начиная с ~ 1050 нм. Тем не менее, это указывает на способность тонких пленок MgAl_2O_4 поглощать даже ближнее инфракрасное излучение (NIR). Полученные результаты исследования спектральной зависимости отражения тонких пленок MgAl_2O_4 , нанесенных на кремниевые подложки, в диапазоне длин волн 200–2100 нм указывают на потенциал их использования в качестве антиотражающих покрытий для солнечных элементов.

Численное значение оптической ширины запрещенной зоны MgAl_2O_4 оценивалось по измеренным спектрам отражения с помощью функции Kubelka–Munk [30]. Выбор данного метода для определения ширины запрещенной зоны обусловлен тем, что непрозрачные подложки в отличие от прозрачных не позволяют регистрировать спектры пропускания исследуемых пленок. Данный метод основан на уравнении (7) и его принцип заключается в построении зависимости $[k / s \cdot hv]^2$ от hv , по которой путем экстраполяции прямолинейного участка до пересечения с осью абсцисс определяется численное значение E_g [30]:

$$F(R) = k / s = (1 - R)^2 / 2R, \quad (7)$$

где R – коэффициент отражения; k – коэффициент поглощения; s – коэффициент рассеяния.

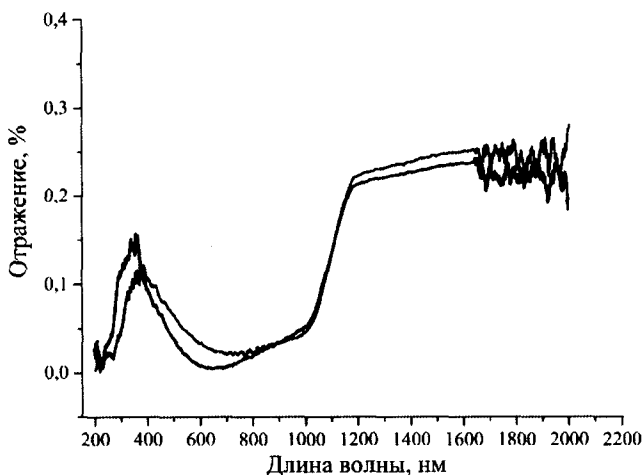


Рис. 6. Типичные спектры отражения синтезированных тонких пленок MgAl_2O_4 на кремниевых подложках

На рис. 7 представлены зависимости $[(k / s \cdot hv)]^2$ от hv для пленок $MgAl_2O_4$. Установлено, что значение оптической ширины запрещенной зоны E_g для тонких пленок $MgAl_2O_4$ составляет 5,3–5,43 эВ.

Согласно литературным данным, теоретическое значение оптической ширины запрещенной зоны $MgAl_2O_4$ составляет 5,36 эВ (ТВ-LMTO) [31], 7,8 эВ (монокристалл, LDA) [32], 5,30 эВ (нанокерамика, GGA) [33], 5,1 эВ (туннельный барьерный материал, GGA) [34], 5,36 эВ (FP-LAPW+LDA) [35], 5,079 эВ (DFT+U) [36] или 7,505 эВ (кристалл, HSE-hybrid functional) [37] в зависимости от метода расчета (указаны в скобках). Следует отметить, что в [31–37] расчеты ширины запрещенной зоны осуществлялись для $MgAl_2O_4$ с кубической кристаллической структурой. В [36] высказано мнение, что отличия значений E_g обусловлены ограничениями DFT, где не учитывается скачок обменно-корреляционного потенциала [38]. Что касается экспериментальных работ, то значения оптической ширины запрещенной зоны для $MgAl_2O_4$ также отличаются. В [28] сообщается, что для порошков $MgAl_2O_4$ E_g изменяется в диапазоне от 3,01 до 5,21 эВ (определена с помощью метода Таус) с увеличением соотношения трехвалентных и двухвалентных катионов из-за эффекта Burstein–Moss [39; 40]. В [41] показано, что наноструктурированные порошки $MgAl_2O_4$ (кубическая кристаллическая структура) обладают сильными светопоглощающими свойствами в УФ и видимой области спектра; ширина запрещенной зоны составляла 2,9–3,4 эВ (рассчитана с помощью формулы Pascual et al.). Также в [42] были получены нанокристаллические порошки $MgAl_2O_4$ (кубическая кристаллическая структура), но с шириной запрещенной зоны 5,85 эВ (определена с помощью метода Kubelka–Munk). В [12] для оценки ширины запрещенной зоны тонких пленок $MgAl_2O_4$ (кубическая кристаллическая структура) использовался метод Таус. Было обнаружено, что численное значение E_g пленок изменяется в диапазоне от 3,11 до 3,33 эВ. Авторы установили, что ширина запрещенной зоны зависит от изменений

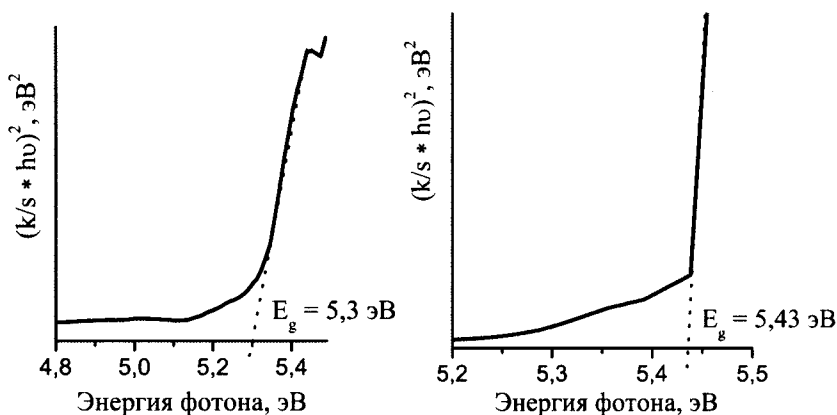


Рис. 7. Зависимости $[(k / s \cdot hv)]^2$ от hv , полученные с помощью функции Kubelka–Munk, для синтезированных тонких пленок $MgAl_2O_4$ на подложках Si

кислородных позиций в кристаллической решетке $MgAl_2O_4$. Увеличение ширины запрещенной зоны происходит с уменьшением содержания кислорода в пленке.

Заключение. Получены результаты исследования микроструктуры и оптических свойств тонких пленок $MgAl_2O_4$, выращенных на кремниевых подложках с помощью вакуумного термического напыления. Данные химического анализа показали равномерное распределение всех элементов по поверхности пленок. Осажденные пленки характеризовались с помощью рентгеновской дифракции и демонстрировали поликристаллическую по своей природе ромбическую структуру. Полученные значения параметров элементарной ячейки $MgAl_2O_4$ находятся в хорошем соответствии с литературными данными. Сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия показали плотно упакованную и без трещин структуру синтезированных слоев оксида магния-алюминия. Рассчитанное численное значение оптической ширины запрещенной зоны пленок $MgAl_2O_4$ по спектрам отражения составляет 5,3–5,43 эВ, что может быть связано с изменением содержания кислорода на поверхности образцов.

Полученные результаты позволяют определить совместимость пленок $MgAl_2O_4$ с подложкой Si, что является важным аспектом для разработки интегрированных газовых датчиков и солнечных фотопреобразователей. Физические характеристики и хорошая адгезия тонких пленок $MgAl_2O_4$ к кремниевым подложкам указывает на их возможность использования в приборах опто- и микроэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T19УЗБГ-002) и Белорусско-Узбекского проекта МРБ-АН-2019-17, финансируемого из бюджета Министерства инновационного развития Республики Узбекистан.

Литература

1. Tzing W. S., Tuan W. H. // J. Mater. Sci. Lett. 1996. Vol. 15, N 16. P. 1395–1396.
2. Качаев А. А., Гращенков Д. В., Лебедева Ю. Е. и др. // Стекло и керамика. 2016. № 4. С. 3–10.
3. Ji-Guang L., Ikegami T., Jong-Heum L. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83, N 11. P. 2866–2868.
4. Ganesh I. // International Materials Reviews. 2013. Vol. 58, N 2. P. 63–112.
5. Сенина М. О., Лемешев Д. О. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, № 7. С. 101–103.
6. Redfern S. A. T., Harrison R. J., O'Neill H. St. C. et al. // Amer. Mineral. 1999. Vol. 84, N 3. P. 299–310.
7. Cynn H., Sharma S. K., Cooney T. F. et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45, N 1. P. 500–502.
8. Sampath S. K., Kanhere D. J., Pandey R. // J. Phys. Condens. Matter. 1999. Vol. 11. P. 3635–3644.
9. Surendran K. P., Bijumon P. V., Mohanan P. et al. // Appl. Phys. A. 2005. Vol. 81, N 4. P. 823–826.
10. Gilde G., Patel P., Patterson P. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88, N 10. P. 2747–2751.
11. Li J. G., Ikegami T., Lee J. H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83, N 11. P. 2866–2868.
12. Valanarasu S., Dhanasekaran V., Karunakaran M. et al. // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2015. Vol. 10, N 2. P. 643–654.
13. Ahmad S. M., Hussain T., Ahmad R. et al. // Mater. Res. Express. 2018. Vol. 5. P. 016415 (1–9).
14. Hsu C. H., Lin J. S., Yang H. W. // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 216. P. 514–517.

15. *Cabello G., Lillo L., Caro C. et al.* // *Materials Research Bulletin*. 2016. Vol. 77. P. 212–220.
16. *Siby K., Shajo S., Jose M. et al.* // *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 2004. Vol. 42. P. 926–933.
17. *Radishevskaya N. I., Nazarova A. Yu., Lvov O. V. et al.* // *Journal of Physics: Conf. Series*. 2019. Vol. 1214. P. 012019 (1–6).
18. *Liu L.* // *Geophysical Research Letters*. 1975. Vol. 2, N 1. P. 9–15.
19. *Liu L.* // *Earth and Planetary Science Letters*. 1978. Vol. 41, N 4. P. 398–404.
20. *Reid A. F., Ringwood A. E.* // *Earth and Planetary Science Letters*. 1969. Vol. 6, N 3. P. 205–211.
21. *Irifune T., Fujino K., Ohtani E.* // *Nature*. 1991. Vol. 349. P. 409–411.
22. *Funamori N., Jeanloz R., Nguyen J. H. et al.* // *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. 1998. Vol. 103. P. 20813–20818.
23. *Catti M.* // *Phys. Chem. Minerals*. 2001. Vol. 28. P. 729–736.
24. *George K. C., Kurien S., Mathew J.* // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2007. Vol. 7. P. 2016–2019.
25. *Patterson A.* // *Physical Review*. 1939. Vol. 56. P. 978–982.
26. *Henry J., Mohanraj K., Sivakumar G.* // *Vacuum*. 2018. Vol. 156. P. 172–180.
27. *Jiang S., Lu T., Long Y. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. P. 043516 (1–7).
28. *Halder R., Bandyopadhyay S.* // *Mater. Res. Express*. 2020. Vol. 7. P. 015065 (1–8).
29. *Dlamini C., Mhlongo M. R., Koao L. F. et al.* // *Applied Physics A*. 2020. Vol. 126. P. 75 (1–11).
30. *Kubelka P.* // *Journal of the Optical Society of America*. 1948. Vol. 38, N 5. P. 448–457.
31. *Sampath S. K., Kanhere D. G., Pandey R.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. Vol. 11. P. 3635–3644.
32. *Bortz M. L., French R. H., Jones D. J. et al.* // *Phys. Scr*. 1990. Vol. 41. P. 537–541.
33. *Jiang S., Lu T., Zhang J. et al.* // *Solid State Commun.* 2011. Vol. 151. P. 29–32.
34. *Zhang D., Xu X., Wang W. et al.* // *Rare Metals*. 2012. Vol. 31, N 2. P. 112–116.
35. *Khenata R., Sahnoun M., Baltache H. et al.* // *Phys. Lett. A*. 2005. Vol. 344, N 2. P. 271–279.
36. *Xiang C., Zhang J., Lu Y. et al.* // *Materiali in tehnologije / Materials and technology*. 2017. Vol. 51, N 5. P. 735–743.
37. *Xin Qian, Bo Li, Hui-ying Mu et al.* // *Inorg. Chem. Front*. 2017. Vol. 4. P. 1832–1840.
38. *Perdew J. P., Levy M.* // *Phys. Rev. Lett*. 1983. Vol. 51, N 20. P. 1884–1887.
39. *Burstein E.* // *Phys. Rev*. 1954. Vol. 93, N 3. P. 632–633.
40. *Moss T. S.* // *Proc. Phys. Soc. B*. 1954. Vol. 67. P. 775–782.
41. *Parvarinezhad S., Salehi M., Kademinia S.* // *Int. J. Nano Dimens*. 2019. Vol. 10, N 1. P. 89–104.
42. *Tabaza W. A. I.* // *Synthesis and characterization of MgAl₂O₄ and (Mg_xZn_{1-x})Al₂O₄ mixed spinel phosphors: diss. doctor of philosophy. Bloemfontein, 2014. – 192 p.*

*A. V. STANCHIK, V. F. GREMENOK, V. V. KHOROSHKO, S. M. BARAJSHUK,
S. X. SULEYMANOV, V. G. DYSKIN, M. U. DJANKLICH, N. A. KULAGINA*

MICROSTRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF MgAl₂O₄ FILMS PREPARED BY THERMAL SPUTTERING

Summary

This paper describes microstructure and optical characteristics of magnesium aluminum oxide (MgAl₂O₄) thin films prepared by thermal deposition method on silicon (Si) substrates at the temperature of 300 °C. The as-deposited films were characterized using X-ray diffraction and were polycrystalline in nature orthorhombic structure. The phase composition, crystallite size, lattice constants were determined. The surface morphologies of thin films were examined by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The optical properties of MgAl₂O₄ thin films are studied using reflectance spectra. It was found that the energy of the optical band gap is in the range from 5.30 to 5.43 eV, which is associated with microstructural properties.