МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО РОССИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Материалы VIII Международной научно-технической конференции

30 мая − 4 июня 2016 г.

НАЛЬЧИК 2016

УДК 621: 531.91
ББК 31.21
М 33

Редакционная коллегия

А. М. Кармоков (ответственный редактор)
О. А. Молоканов (ответственный секретарь)

Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VIII Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2016. — 442 с.

Публикуются материалы докладов, представленных на VIII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета 30 мая − 4 июня 2016 г.

Материалы докладов даны в авторской редакции.

ISBN 978-5-93680-959-0

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады Микро- и нанотехнологии в электронике 9

Применение металлооксидных пленок в преобразователях солнечной энергии. *Рембеза С.И., Рембеза Е.С.* 11

Создание упорядоченных структур оксида алюминия электрохимическим способом. *Казаркин Б.А., Степанов А.А., Смирнов А.Г., Жилинский В.В., Черник А.А., Безбородов В.С., Козак Г.В., Данилович С.В.* 16

Особенности эффекта холла в $AgSbTe_2$ и $AgSbSe_2$. *Рагимов С.С., Бабаева А.Э., Саддинова А.А., Алиева А.И.* 20

Использование листовых стекол в качестве подложек в микроэлектронике. *Старцев Ю.К.* 25

Исследование электромассопереноса в специальных стеклах электронной техники. *Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В., Емкужев Т.Г., Усаев А.А.* 37

Секция 1 Физика и химия материалов и структур микро- и наноэлектроники 43

О динамике изменения параметров манжеты в процессе коалесценции наночастиц золота и меди. *Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С.* 45

Исследование влияния кислорода на процессы фотохимического образования нанокластеров соединений урана переменной валентности в растворах уранилперхлората в ацетоне. *Комяк А.И., Вилейшикова Н.П., Зажогин А.П.* 50

Исследование влияния расфокусировки на процессы образования радикалов AlO в плазме при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на алюминий в атмосфере воздуха. *Воропай Е.С., Фадаиян А.Р., Баззал Ходор* 54

Синтез нанокластеров оксидов цинка легированных железом и медью из их гидроксидов, осажденных в пористых образцах, при лазерной абляции. *Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Булойчик Ж.И.* 58

К теории локальных спиновых возбуждений в гексагональных ферромагнитных полупроводниковых нанопроволоках. *Танрывердиев В.А., Тагиев В.С., Керимова Г.Г.* 62

Край собственного поглощения монокристаллов $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ ($0 \le x \le 0{,}025$). *Матиев А.Х., Костоева Х.Я.* 67

Механизм токопереноса в металлсодержащих кремний-углеродных пленках. *Баринов А.Д., Воронцов В.А., Попов А.И., Пресняков М.Ю., Шупегин М.Л.* 72

Измерение краевого угла смачивания свинцом поверхности оксида железа и реакторной стали ЭИ-852. *Дышекова А.Х., Кармоков А.М.* 77

О роли формы нанокристалла при изучении размерных зависимостей параметров плавления. *Магомедов М.Н.* 81

Тепло-электропроводность сталей ЭК-181, ЧС-139 при высоких температурах. *Гаджиев Г.Г., Билалов А.Р., Абдуллаев Х.Х.* 87

Смачивание расплавом свинец – никель подложек из никеля. *Елекоева К.М., Коротков П.К., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х.* 92

Модель поляризации в системе металл-диэлектрик при низкочастотном воздействии. *Соцков В.А., Жекамухов З.А.* 99

Исследование эффекта возникновения периодических структур в бинарных расплавах микрогетерогенных систем. *Забавин А.Н., Соцков В.А.* 103

Исследование низкочастотной релаксации в композите диэлектрик-полупроволник. *Соцков В.А., Забавин А.Н.* 107

Излучение наночастицы при поступательном движении в радиационном вакуумном фоне. *Набитов А.А., Ашхотов А.А.* 111

Исследование морфологии и физических характеристик технологических пластин кремния. *Архестов А.А., Набитов А.А., Кунтишев М.М.* ... 114

Сила Ван-дер-Ваальсова трения наночастицы, движущейся вблизи гладкой диэлектрической поверхности. *Ашхотов А.А., Архестов И.Р.* 117

Изучение влияния фуллерена C_{60} на структуру и свойства полиэтилена. *Курбонов Н.Б., Туйчиев Ш.Т.* 120

Спектральные зависимости комбинационного рассеяния и поглощения пленок $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ различной толщины. *Гаджиев Т.М., Алиев М.А., Каллаев С.Н., Гаджиева Р.М., Алиев З.А., Черненко В.Г., Исмаилов А.М., Рабаданов К.Ш., Кармоков А.М., Тешев Р.Ш., Шомахов З.В.* ... 126

Растекание расплава по поверхности подложки переменного состава системы Pb-Bi. *Ахкубеков А.А., Багов А.М., Тамаев Т.Х., Тежаев А.Х.* 132

Влияние электропереноса на переходную зону в контакте твердых тел при температуре ниже температуры плавления более низкоплавкого тела. *Ахкубеков А.А., Багов А.М.* 137

Сегрегация в межфазном слое расплава алюминия с кавитационными пузырьками. *Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М.* 142

Экспериментальное исследование температурной зависимости термо-ЭДС системы $PbTe_{1-x}CdSe_x$. *Калмыков Р.М.* 147

Рентгенографическое исследование и концентрационная зависимость термо-ЭДС системы $PbTe_{1-x}CdSe_x$. *Калмыков Р.М.* 151

Исследование поверхностей сплавов бинарных систем In-Pb и Sn-Pb методом РФЭС. *Калажоков Х.Х., Калажоков З.Х., Хацукова Р.И., Мамаев Р.М.* 155

Адсорбция компонентов сплавов бинарных систем Pb-Na, In-Na и Sn-Na в твердом состоянии. *Белгороков М.А., Дзугурова Л.С., Жангериева З.В., Темирчиева А.Р., Барагунова З.В., Калажоков З.Х.* 159

Гальваномагнитные свойства разбавленного магнитного полупроводника CdSb + 0,06 % MnSb при высоком давлении. *Джамамедов Р.Г., Моллаев А.Ю., Кочура А.В., Маренкин С.Ф.* 162

Магнитотранспортные явления в гранулированной структуре Cd_3As_2+MnAs (30%) при высоком давлении. *Алибеков А.Г., Габибов С.Ф., Моллаев А.Ю., Сайпуллаева Л.А.* 167

Воздействие высокого давления на транспортнео поведение монокристаллического $CuCr_2Se_4$. *Арсланов Т.Р., Хохлачев П.П., Chatterji T.* 172

Некоторые особенности электрохромного эффекта в сложных оксидах переходных металлов. *Хуболов Б.М., Подлинов В.П.* 176

Распределение легирующей примеси в структуре Si – SiO_2. *Кармоков А.М., Люев В.К.* 181

Секция 2 Функциональные и конструкционные материалы микро- и наноэлектроники 187

Коалесценция металлов как механизм нанопайки: поиск стабильных конфигураций. *Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Мясниченко В.С., Богданов С.С., Богатов А.А.* 189

Влияние теллура на электрофизичекие свойства FeSe. *Рагимов С.С., Курбанов Ш.Дж.* 194

Электропроводность и термоэдс FeTe. *Рагимов С.С., Курбанов Ш.Дж., Рагимов Р.Ш.* 198

Влияние рентгеновского облучения на распределение примеси по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника. *Калмыков Ш.А.* 201

Исследование влияния рентгеновского излучения на оптические и электричесие свойства ионно-имплантированного слоя кремния. *Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х.* 206

Композиционные материалы на основе порошков магнитомягкого класса для защиты приборных комплексов и персонала от электромагнитного излучения. *Каширина А.А., Орыщенко А.С.* 211

Легированные пленки поликристаллического кремния. *Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г.* 216

Гибридный термостойкий магнитный материал на основе полифеноксазина и наночастиц кобальта. *Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Жиляева Н.А.* 218

Мультифункциональный гибридный наноматериал на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина и наночастиц Fe_3O_4, закрепленных на одностенных углеродных нанотрубках. *Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Жиляева Н.А.* 227

Полимер-углеродный нанокомпозитный материал на основе полидифениламин-2-карбоновой кислоты и одностенных углеродных нанотрубок. *Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Иванов А.О.* 236

Определение вида носителей тока в стеклообразных диэлектриках, применяемых в микроэлектронике и нанотехнологии. *Старцев Ю.К., Пронкин А.А.* 243

Электропроводящие свойства полимерных композиционных материалов на основе мелкодисперсных полупроводников. *Бешалиев М.Х., Локьяева З.А., Молоканов Г.О.* 253

Синтез легированных кремнием наноалмазов и карбида кремния при кавитации. *Воропаев С.А., Душенко Н.В., Пономарева Е.А., Шкинев В.М., Галимов Э.М.* 257

Особенности удельного сопротивления композита на основе углеродных многостенных нанотрубок в области высоких температур. *Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А., Фрейдин А.Б., Филиппов Р.А., Филиппов А.К.* 262

Получение, морфология, структура пленок $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ различной толщины. *Алиев М.А., Гаджиев Т.М., Каллаев С.Н., Асваров А.Ш., Гаджиева Р.М., Палчаева Ф.Д., Исмаилов А.М., Билалов Б.А., Гитикчиев М.А., Кармоков А.М., Тешев Р.Ш., Шомахов З.В.* 267

Исследование массопереноса в свинцово-силикатном стекле С87-2 под действием электрического тока. *Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В.* 272

Стабилизация электрических свойств стекол вакуумной электроники. *Кармоков А.М., Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В.* 278

Транспортные и магнитные свойства ферромагнитного композита $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$ + 10 % MnAs с самоорганизующимися магнитными кластерами при высоком давлении. *Арсланов Р.К., Моллаев А.Ю., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З., Хохлачев П.П., Федорченко И.В.* 287

Влияние наночастиц примесей на термоэлектрическую добротность теллура. *Абакаров С.А., Абакарова Н.С.* 293

Секция 3 Приборы и устройства микро- и наноэлектроники, микросистемная техника 299

Резистивные газовые сенсоры на основе нанокристаллических пленок окислов олова с аддитивами тербия и сурьмы. *Гуляев А.М., Сарач О.Б., Котов В.А., Ванин А.А., Ануфриев Ю.В., Коновалов А.В.* 301

Радиационностойкие КМОП-БИС. *Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г.* 307

Влияние хлористого водорода на параметры МОП-структур. *Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г.* 310

Варикапная структура с высоким коэффициентом перекрытия на основе пористого кремния. *Гаев Д.С., Бойко А.Н., Тимошенков С.П., Ибрагим А.С.* 312

Распределение напряженности электрического поля в планарном автокатоде из графена на карбиде кремния. *Житяев И.Л., Агеев О.А., Светличный А.М., Спиридонов О.Б., Терещенко В.В.* 317

Невжигаемые омические контакты Cr/Pt/Au к слоям GaN. *Желаннов А.В., ФёдоровД.Г., Селезнев Б.И.* 322

Разработка методов регулирования фотоэлектрических параметров нанокристаллических фоторезисторов на основе PbS для импульсных оптикоэлектронный систем. *Мирошников Б.Н., Мирошникова И.Н., Варлашов И.Б., Popov I.A.* 326

Исследование свойств электролюминесцентных пленок на основе ZnS:Cu. *Козырев Е.Н., Малдзигати А.И., Аскеров Р.О., Бекаури Э.Р., Филоненко В.И., Беляева Т.Н.* 331

Повышение уровня эксплуатационных характеристик гибких источников оптического излучения. *Гончаров И.Н., Малдзигати А.И., Кабышев А.М., Кодзасова Т.Л., Еманова Ю.С.* 334

Сейсмоприемник для регистрации сейсмоколебаний на основе объемного резонатора СВЧ. *Заалишвили В.Б., Козырев Е.Н., Симакин А.Г., Фетисенко К.И.* 337

Стабильность и точность технологии производства изделий микроэлектроники. *Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г.* 341

Совершенствование технологии изготовления изделий микроэлектроники. *Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г.* 344

Использование нанотрубок из нитрида бора в технологии струйно-капельной пропитки обмоток. *Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.* 347

О возможности применения нанотрубок из нитрида бора в технологии изолирования пазов микродвигателей. *Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.* 352

О возможности применения нанотрубок из нитрида бора в технологии эмалирования проводов. *Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.* 357

Применение полевого транзистора с нижним расположением затвора в качестве датчика газов. *Овсянников С.В., Буслов В.А., Рембеза Е.С., Рембеза С.И.* 362

Синтез и свойства многокомпонентных металлооксидов для применения в конструкции прозрачного полевого транзистора. *Плотникова Е.Ю., Рембеза С.И., Свистова Т.В., Кошелева Н.Н., Белоусов С.А., Носов А.А.* 367

Синтез и свойства полупроводникового соединения Zn_2SnO_4. *Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Кошелева Н.Н., Свистова Т.В., Белоусов С.А., Носов А.А., Кошелев В.А.* 372

Улучшение газосенсорных характеристик SnO_2 +1 % Si с помощью катализаторов и оптического воздействия. *Рембеза С.И., Свистова Т.В., Буслов В.А., Кошелева Н.Н., Перепечина Т.А.* 376

Исследование влияния метода нелинейного подмешивания на параметры полезного сигнала на выходе ведомой системы. *Пирогов В.В.* 381

Датчики давления на основе пленок композитов полимерных углеродных многослойных нанотрубок. *Бабаев А.А., Арсланов Т.Р., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* 386

Секция 4 Информационные технологии в микро- и наноэлектронике 391

Моделирование планарной многоострийной автоэмиссионной структуры на основе пленки графена на SiC. *Житяев И.Л., Агеев О.А., Светличный А.М., Спиридонов О.Б., Кузьменко А.Н.* 393

Моделирование термодинамических и структурных характеристик наносплавов золото-медь со структурой типа «ядро-оболочка». *Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю.* 398

Моделирование характеристик дискретного тонкопленочного транзистора в САПР Tanner EDA версии 16.0. *Плотникова Е.Ю., Арсеньев А.В., Винокуров А.А.* 403

Modeling of radiation absorption by solar cell with particulate active layer of silicon particles. *Miskevich A.A., Loiko V.A.* 409

Использование базы данных по свойствам стекол SciGlass при решении задач микроэлектроники. *Старцев Ю.К.* 414

Математическое моделирование некоторых операций робота типа «Кука». *Ошхунов М.М., Хатукаев Х.М., Бесланеева Л.Ю.* 422

Программный модуль расчета поверхностного натяжения по данным ЭОС. *Бжихатлов К.Ч., Хачетлов Р.А., Таашев А.О.* 426

Отказоустойчивые функционально-дифференциальные архитектуры в системах на базе ПЛИС класса FPGA. *Савкин Л.В.* 431

Указатели 437

Авторский указатель 437

Указатель организаций 439

Указатель городов 440

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

УКД 621.383.51

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ПЛЕНОК В ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Рембеза С.И.[1], Рембеза Е.С.[2]

[1]Воронежский государственный технический университет, Воронеж
[2]Воронежский государственный университет, Воронеж

В статье рассмотрено современное состояние и перспективы развития солнечной энергетики с использованием полупроводниковых p-n переходов. Оцениваются возможности более широкого применения металлооксидных пленок в солнечной энергетике.

Энергетические потребности человечества составляют примерно 10^{10} тонн условного топлива в год [1]. Сейчас эти потребности удовлетворяются в основном за счет сжигания каменного угля и углеводородов, что привело к росту средней температуры на планете на 1°С за последнее столетие. Продолжение сжигания углеводородов приведет к дальнейшему росту температуры на планете и может привести к экологической катастрофе.

Если энергию, поставляемую Солнцем на Землю за год, перевести в условное топливо, то она составит 10^{14} тонн, что в 10^4 раза больше энергетической потребности человечества. Если бы человечество смогло использовать для своего потребления хотя бы 0,1% солнечной энергии, то это десятикратно превысило бы годовые энергетические потребности.

Существующие в настоящие время солнечные элементы на основе кремния имеют коэффициент полезного действия (КПД) в диапазоне 12÷18%. Это обусловлено, в частности тем, что ширина запрещенной зоны кремния составляет 1эв и эти элементы работают в основном за счет поглощения красной части спектра солнечного излучения. При этом зеленая, синяя и фиолетовая части спектра в генерации неравновесных носителей зарядов практически не участвует.

Для повышения эффективности использования всех частей солнечного спектра используются структуры преобразователей с гетеропереходами, в основном на базе соединений $A^{III}B^{V}$. В настоящее время наибольший КПД солнечной элементов на гетеропереходах составляет 40% [1]. Однако использование гетеропереходов из соединений $A^{III}B^{V}$ требует специального технологического оборудования и значительно удорожает стоимость солнечных элементов.

Среди методов повышения КПД кремниевых солнечных элементов можно отметить нанесение на их поверхность просветляющих пленочных покрытий из пористого кремния [2], полимеров [3], а также полимерных матриц с наполнением наночастицами металлов [4]. Одно из требований к просветляющим покрытиям – это более низкое, чем у кремния (n=3,5) значение коэффициента преломления просветляющей пленки. За счет про-

светляющего покрытия можно увеличить КПД солнечного элемента почта на 5% [5].

В качестве просветляющих покрытий уже давно используются тонкие пленки таких металлооксидов, как SnO_2 и TiO_2, коэффициент преломления которых меньше, чем у кремния. Если просветляющее покрытие имеет высокую электропроводность, как, например, ITO (In_2O_3+SnO_2), то оно может также использоваться как электропроводящий прозрачный слой. Такие покрытия (ITO) позволяют отказаться от металлических токосъёмных контактов на лицевой стороне кремниевого солнечного элемента и увеличивают его полезную площадь.

Металлооксидные пленки как просветляющие покрытия выполняют еще одну важную функцию. Ширина запрещенной зоны большинства металлооксидов имеет значение около 3 эв, что означает их прозрачность в видимом диапазоне спектра. Собственное поглощение света этих пленок лежит в области синего и фиолетового света, поэтому их нанесение на поверхность кремниевого солнечного элемента расширяет диапазон эффективно используемого солнечного спектра в синюю область. Таким образом, металлооксидные пленки на поверхности кремния представляют собой оптическое окно в гетероструктуре и повышают КПД преобразователя солнечной энергии.

Для изготовления солнечного элемента из металооксидных пленок необходимо иметь материалы как n-типа, так и p-типа проводимости. однако все вышеперечисленные металлооксиды при синтезе разными методами обладают электронным типом проводимости вследствие дефицита кислорода, или избытка ионов металла.

В то же время оксиды ряда переходных металлов имеют дырочный тип проводимости, например, Cu_2O, CuO, PdO, PtO, Ag_2O [6] и некоторые другие. Представляется заманчивой идея изготовить солнечный элемент из двух металлооксидов разного типа проводимости. Большинство металлооксидов намного дешевле полупроводниковых материалов, могут быть синтезированы различными недорогими, хорошо отработанными физическими и химическими методами, металлооксиды экологически менее вредны, чем халькогены и не являются редкими и дефицитными материалам.

Наиболее изученным металлооксидом p-типа проводимости является закись меди Cu_2O с шириной запрещенной зоны около 2эв, на основе которой еще в 30-х годах XX века изготавливались купроксные выпрямители термическим окислением меди на воздухе. В последнее время были предприняты успешные попытки изготовления преобразователей солнечной энергии с p-n гетеропереходами p- Cu_2O/n- ZnO [7], p- Cu_2O/n- SnO_2 [8], p- Cu_2O/n- ITO [9], а также p- Cu_2O/n- TiO_2 [10].

Пленка Cu_2O наносилась электрохимическим методом, а другие металлооксиды синтезировались золь-гель технологией, электрохимически и другими способами. Электрические параметры металлооксидных солнеч-

ных элементов пока уступают кремниевым фотовольтаическим преобразователям, но следует помнить, что первая солнечная батарея, изготовленная в Физико-техническом институте под руководством А.Ф. Иоффе, имела КПД менее 1%. Исследования металлооксидных гетероструктур продолжаются.

Кроме вышеперечисленных примеров природных металлооксидов p-типа, имеется возможность изготовить легированные порошки и пленки на основе самых распространенных металлооксидов типа ZnO, SnO_2, In_2O_3 и другие. Задача легирования осложняется тем, что донорные кислородные вакансии в этих оксидах n-типа проводимости достигают высоких концентраций 10^{18} – 10^{20} $см^{-3}$, поэтому концентрация легирующей примеси должна превышать указанный предел. Принципы легирования такие же, как и у обычных полупроводников. Например, для SnO_2 все элементы III и II групп периодической таблицы являются акцепторами, а элементы V и VI групп – донорами, если примесь в кристалле SnO_2 размещается в узлах кристаллической решетки. Имеются примеры успешного получения материалов p-типа с помощью легирования SnO_2 примесями B и Al при синтезе, либо методом ионной имплантации [11].

Пленки ITO (In_2O_3 + SnO_2) – пример легирования In_2O_3 для получения прозрачных проводящих покрытий, изготавливаются добавлением в In_2O_3 примеси SnO_2 в количестве 10 % ат., что соответствует ~ 3 % ат. олова. Достоверных сведений о синтезе p-In_2O_3 в доступных источниках обнаружено не было.

Легированием ZnO примесью Al в количестве нескольких атомных процентов удается получить низкоомные образцы ZnO [12], однако поведение других примесей в оксиде цинка не столь однозначно. При вхождении в решетку металлооксида примесей IV, V и VI групп периодической таблицы образуется сложный дефект с участием вакансий кислорода и исходный n-ZnO обретает при легировании As и Sb дырочный тип проводимости [13]. При замещении примесью атомов цинка в кристаллической решетке ZnO элементы V группы должны проявлять себя как многозарядные доноры. Однако, в результате легирования образцы ZnO приобретают p0тип проводимости из-за образования сложного комплексного дефекта с участием вакансий кислорода [13].

С помощью многокомпонентных металлооксидов можно синтезировать высоко прозрачные (T ~ 80 %) пленки p-типа проводимости. В качестве примеров можно указать пленки $CuAlO_2$ [14] и пленки $CuGaO_2$ [15] с шириной запрещенной зоны ΔE_g ~ 3,5 эВ и концентрацией дырок p = 10^{18} – 10^{19} $см^{-3}$. Имеются также сведения об успешных экспериментах по синтезу многокомпонентных пленок на основе других металлооксидов p-типа (AgO, NiO, CoO и других).

Металлооксидные пленки p-типа дают возможность разрабатывать и изготавливать не только преобразователи солнечной энергии, но и другие изделия прозрачной электроники такие как выпрямительные диоды, свето-

излучающие структуры, полевые транзисторы с p-каналом, фотоприёмники ультрафиолетового излучения и многое другое.

Широкое разнообразие металлооксидных материалов с различными электрофизическими свойствами и значениями ширины запрещенной зоны, охватывающими весь диапазон солнечного спектра дает возможность изготовления многослойных пленочных гетероструктур для наиболее эффективного использования излучения Солнца. Имеются технологии нанесения металлооксидных пленок на большие площади и гибкие подложки, простые и доступные методы химического осаждения из дешевых исходных материалов. Число экспериментальных исследований нарастает и в ближайшем будущем можно ожидать появления новых металлооксидных солнечных элементов и модулей с рекордно низкой стоимостью 1кВт выработанной электрической энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания министерства науки и образования грант № 3.574.2014/K на выполнение научно-исследовательской работы в сфере научной деятельности.

Литература

1. http://www. Solar-ct.com/articles/4Б
2. Panes P., Lipinski M., Pane P., Bielanska E., Weglowska J., Czternastek H. Porous silicon layer as antireflection coating in solar cells, Optoelectronics review, № 8(4), 2000, p 410-420
3. Лучников П.А., Рогачев А.А., Лучников А.П. Наноструктурные и морфологические свойства вакуумных фторполимерных пленок на кремнии, Нано- и микросистемная техника, 2007, № 10, с. 6-11
4. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Рогачев А.В., Лучников А.П., Горбачев Д.Л., Тонкопленочные композиты на основе полиэтилена с включением наночастиц меди, Известия высших учебных заведений. Физика. 2013, т-56, № 1-2, с. 147-150
5. Киселева В.В., Бондина В.П., Исследование эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую, Материалы Международной научно-технической конференции, Intermatic-2015, МИРЭА часть 4, с. 158-163
6. Лазарев В.Б., Красов В.Т., Шаплыгин И.С., Электропроводность окисных систем и пленочных структур, М., Наука, 1979, 168 с.
7. Izaki M., Shinagawa J., Mizuno K., Ida Y., Inaba M., Tesaka A., Electnchemically constructed p-Cu2O/n-ZnO heterojunction diode far photovoltaic device, J. of Physics D: Applied Physics, v. 40, 2007, pp3326-3330
8. Panadimitrious L., Economou N.A., Trivich D. Heterojunction solar cells on cuprous oxide, Solar cells., v.3,1981. pp 73-80
9. Georgieva V., Ristov M., Elecrodeposited cuprous oxide on Indium Tin Oxide for solar Application, Solar Energy Materials and Solar cells, v 73, 2002, pp 67-73

10. Zainun A.R., Sakamoto T., Noor U.M., Rusop M., Ichimura M., New approach for generation Cu2O/ZnO composite films for solar cells application, Materials Letters, v. 66, 2012, pp 254-256
11. M.M. Bagheri – Mohagheri, M. Shookooh – Saremi, at al, J. Phys. D: Appl. Phys, v.37, p. 1248 (2004)
12. S.P. Shrestha at al, properties of ZnO : Al prepared by spiu coating of agid precursor solution, 112 Bul. Korean Chem. Soc., v. 31, №1 (2010)
13. U. Wahl at all, Direct evidence for Sb as a Zn site impurity in ZnO Appl. Phys, Lett. 94, 261901 (2009)
14. H. Yanagi at al «Electronic structure and optoelectronics properties of transparent p-type concealing CuAlO2», J. Phys. Appl. Phys, v. 88, p. 4159-4163 (2000)
15. K. Ueda at al «Electronic growth of transparent p-type concealing CuCaO2 thin films on sapphive (001) substrates by pulsed laser deposition», J. Phys. Appl. Phys v. 89, h 1790-1793

APPLICATION OF METALOXIDE FILMS IN SOLAR CELLS

Rembeza S.I.[1], Rembeza E.S.[2]

[1]Voronezh state technical University
[2]Voronezh state University

Modern state and perspective of development solar cells based on semiconductor p-n-junction are reported in this article. Possibilities of wider using metaloxide films for solar cells are estimated.

УДК 544.6.5: 544.4:661

СОЗДАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Казаркин Б.А.[1], Степанов А.А.[1], Смирнов А.Г.[1], Жилинский В.В.[2], Черник А.А.[2], Безбородов В.С.[2], Козак Г.В.[3], Данилович С.В.[3]

[1]Белорусский Государственный Университет Информатики и Радиоэлектроники, Минск
[2]Белорусский Государственный Технологический Университет, Минск
[3]Научно-производственное унитарное предприятие "Дисплей", Минск

Исследовано влияние поверхностно-активных веществ в качестве структурообразователей для формирования слоев оксида алюминия методом электрохимического анодирования алюминия.

В настоящее время качество изображения, формируемое приборами на основе жидкокристаллических материалов стало гораздо выше и данные устройства полностью вытеснили электронно-лучевые трубки. Наилучшее сочетание электропроводности, оптического пропускания и технологичности обработки с помощью физико-химических методов травления демонстрирует пленка смешанного оксида системы In_2O_3–SnO_2 с содержанием второго оксида около 10 %. Однако, разведанные мировые запасы индия весьма ограничены и в ближайшие несколько лет промышленность неизбежно столкнется с его существенным дефицитом. Поэтому поиск новых альтернативных материалов с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками, а также экономическими параметрами, является актуальной и практически важной задачей [1-4]. Целью данной работы является исследование процесса электрохимического формирования и роста структурно-ориентированного пористого оксида алюминия в присутствии анизотропных добавок и поверхностно-активных веществ.

Нанопористый оксид алюминия формировали в щавелевокислом электролите с добавлением поверхностно-активных веществ. В качестве структурообразователей использовались анизотропные соли аммония: 3-(4-гексилфенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммония хлорид (A_1) и 3-(4-метоксифенил)-N,N,-диметил-3-оксопропанаммония хлорид (A_2), триметилдодециламмоний бромид (A_3) и диметилбензилдодециламмоний бромид (A_4) в количестве от 0,1 г/л до 0,7 г/л. Катодом являлась нержавеющая сталь.

Образцы представляли собой стеклянную подложку со слоем алюминия толщиной 1 мкм, нанесенного методом вакуумного напыления. Размеры подложек 20 х 10 мм. На подложку наносился слой химически стойкого лака, который отделял непосредственную поверхность анодирования и место фиксации пластины.

Для получения анодированных образцов применяли источник постоянного тока марки МНИПИ Б5-78/7. Для контроля значения температуры

использовали магнитную мешалку с подогревом DRAGONLAB MS7-H550-Pro. Цифровая регистрация хроноамперограмм производилась с помощью мультиметра APPA 107. Микрофотографии поверхности анодированного алюминия выполнены на приборе AFFRI-MVDM8 при увеличениях x400. Морфологию покрытия исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Измерения оптического пропускания образцов проводились с использованием спектрофотометра СФ-26.

Хроноамперограммы анодирования алюминия приведены на рисунке 1.

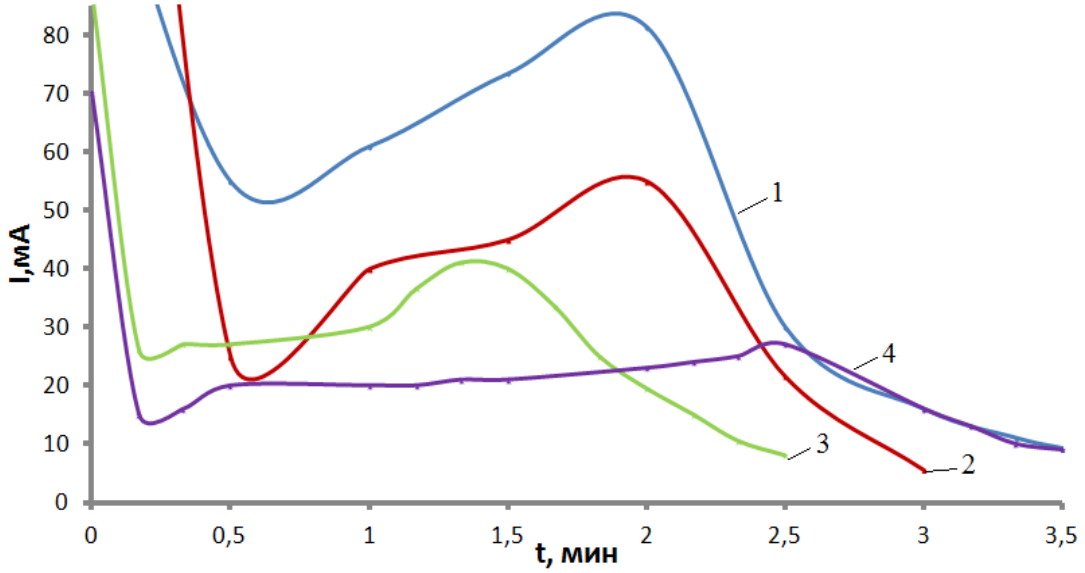


Рис. 1. Хроноамперограммы анодирования алюминия при U=50 В в 0,5 М щавелевой кислоты с добавлением структурообразователей: 1 – A_1; 2 – A_2; 3 – A_3; 4 – A_4

Представленные хроноамперограммы имеют классический вид. При наложении постоянного напряжения начинается рост барьерного анодного слоя, создающего значительное сопротивление, что приводит к падению тока в начальное время анодирования.

Вследствие наличия в электролите щавелевой кислоты происходит разрыхление плотного слоя и зарождение пористой структуры, что проявляется на хроноамперограмме в виде увеличения анодного тока. Дальнейшее падение тока свидетельствует о полной трансформации алюминия в анодный оксид алюминия.

В исследованных электролитах диаметр пор на поверхности оксида алюминия находился в интервале от 0,4 до 0,9 мкм.

С ростом концентрации структурообразователей наблюдается увеличение размера пор.

Оптически прозрачные пленки оксида алюминия с коэффициентом пропускания 50-55% в интервале длин волн 450-650 нм получаются при введение в электролит добавок A_1. Применение A_2 снижает коэффициент

светопропускания на 10 %. О большей прозрачности образцов свидетельствует более высокий коэффициент пропускания для образцов с A_1.

Введение в электролит A_3 и A_4 позволяет получать пленки оксида алюминия со степенью пропускания 40 и 35% соответственно. При этом следует отметить, что увеличение концентрации добавок в электролите в интервале значений 0,1 – 0,5 г/л приводит к снижению степени пропускания света для электролита с добавкой A_3 и увеличению с добавкой A_4.

Дополнительно при анодировании алюминия в в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при температуре от 4 до 20°С и напряжении 30–80В в течение 3 – 420 минут под воздействием ИК излучения нами было установлено, что образование мелкопористой структуры анодооксидной пленки наблюдается только при повышенных температурах, что связано с увеличением скорости химической реакции травления оксида алюминия при нагревании.

Данные по исследованию микропрофиля поверхности показывают, что в среднем на образцах с мелкими порами параметры шероховатости Ra=0,015 мкм, Rz=0,0706 мкм, Rmax=0,1009 мкм. Максимальная глубина поры составляет 0,03 мкм

Зависимость оптической плотности от длины волны для образца С (анодирование при 60 В, 10°С) после его инфракрасного облучения 10 000 Лм/м^2 представлена на рисунке 2.

Из Рисунка 2 видно, что чем дольше образец подвергался воздействию ИК излучения, тем больше возрастала его оптическая плотность в видимом спектре света. Для восстановления пропускающей способность образец выдерживался в темноте 5 минут и восстанавливался до обычного состояния. Данный факт указывает на протекание побочных реакций окисления оставшегося алюминия при термостимуляции.

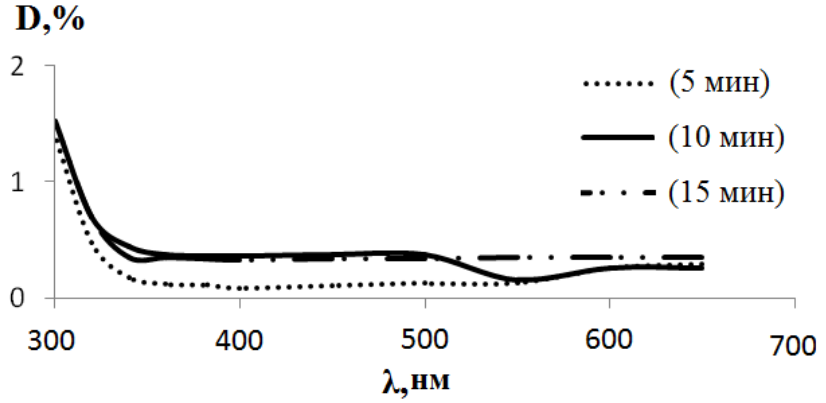


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от длины волны для образца анодированного алюминия (анодирование при 60 В, 10°С) после его инфракрасного облучения 10 000 Лм/м^2 в течение 5, 10, 15 мин

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение раствора щавелевой кислоты позволяет получать наиболее упорядоченные, воспроизводимые и однородные по всей анодируемой площади наносетчатые алюминиевые пленки. При этом варьирование добавками и

их концентрациями позволяет изменять соотношение размеров наносетки и пор наносетчатых алюминиевых пленок; что полученные методом самоорганизованного роста пористого анодного оксида алюминия прозрачные наноструктурированные слои алюминия имеют параметры шероховатости Ra=0,015 мкм, Rz=0,0706 мкм, Rmax=0,1009 мкм и характеризуются повышенной химической активностью при ИК нагреве. Данные пленки могут использоваться в качестве самозатемняющихся стекол в ИК оптике, дисплейной техники различного назначения.

Литература

1. Tony Fu-Lai Yu, 5 Technological catching-up in East Asia / Tony Fu-Lai Yu, Yuen Wai-Kee, Diana S. Kwan // International Economic Development: Leading Issues and Challenges. – 2014.
2. Hubarevich A., Marus M., Stsiapanau A., Smirnov A., Zhao J., Fan W., Wang H., Sun X. W.Transparent conductive nanoporous aluminium mesh prepared by electrochemical anodizing./ *Physica Status Solidi* A **212** pp 2174-2178. – 2015.
3. Самарин, А.В. Жидкокристаллические дисплеи: схемотехника, конструкция, применение / А.В. Самарин. – М., 2002. – 310с.
4. Carter, C.E. Modification of indium-tin oxide surfaces: enhancement of solution electron transfer rates and efficiencies of organic thin-layer devices: dis. degree of doc. of phil. / C.E. Carter.– 2006. – № 6 – P. 324

FABRICATION OF SELF ORDERING ALUMINA STRUCTURES BY ELECTROCHEMICAL METHODE

B.A. Kazarkin[1], A.A. Stsiapanau[1], A.G. Smirnov[1], V.V. Zhilinski[2], A.A. Chernik[2], V.S. Bezborodov[2], G.V. Kozak[3], S.V. Danilovich[3]

[1]Belorussian State University of Informatics and Radioelectronics ,Minsk
[2]Belarusian State Technological University, Minsk
[3]Scientific Production Unitary Enterprise "Display", Minsk

Investigated influence of surfactants as nucleators for forming aluminum oxide layers by electrochemical anodization of aluminum.

УДК 538.93

ОСОБЕННОСТИ ЭФФЕКТА ХОЛЛА В $AgSbTe_2$ И $AgSbSe_2$

Рагимов С.С., Бабаева А.Э., Саддинова А.А., Алиева А.И.
Институт Физики НАН Азербайджана, Баку
sadiyar@mail.ru

Проведено исследования коэффициента Холла для серий образцов состава $AgSbTe_2$ в температурном интервале 4,2-450К и $AgSbSe_2$ в температурном интервале 100-350К. Обнаружено, что температурная зависимость коэффициента Холла исследованных образцов проходят через максимум. Проведены расчеты согласно теории двухфазных систем и получены удовлетворительные согласия с экспериментом

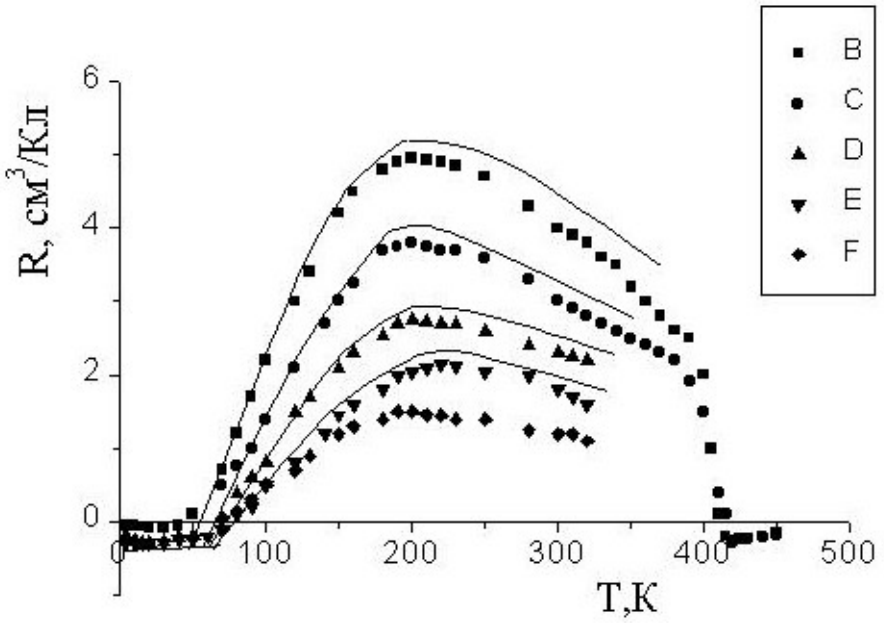
Тройные соединения $AgSbTe_2$ и $AgSbSe_2$, получаемые из Sb_2Te_3, Sb_2Se_3 и Ag_2Te, известны как термоэлектрические материалы с очень низкой теплопроводностью [1]. Несмотря на меньшую по сравнению с Bi_2Te_3 термоэлектрическую добротность, они могут быть рекомендованы в качестве чувствительного материала для различных термоэлектрических преобразователей. В частности, вследствие высокого значения отношения S/k (S- коэффициент термоэдс и k-коэффициент теплопроводности), они могут быть использованы в термоэлектрических приемниках теплового излучения [2,3].

Исследование фазовой диаграммы Ag_2Te и Sb_2Te_3 показало, что $AgSbTe_2$ при комнатной температуре попадает в двухфазную область [4]. Согласно [5], монофазный состав системы Ag-Sb-Te получается при соотношении 41% Ag_2Te + 59% Sb_2Te_3, что соответствует соединению с индексами $Ag_{19}Sb_{29}Te_{52}$. Наличие второй фазы приводит к некоторым аномальным зависимостям электрофизических параметров. В [6] было обнаружено, что в образцах с исходным составом $AgSbTe_2$ в интервале температур 80-300 К знаки термоэдс (S>0) и коэффициента Холла (R<0) различаются, причем с понижением Т до 180 К R возрастает, затем проходит через максимум. Предполагалось, что данное явление обусловлено двухфазностью полученных образцов (основная матрица $AgSbTe_2$, вторая фаза Ag_2Te). При исследовании эффекта Холла $AgSbTe_2$ в более широком температурном интервале [3] обнаружена двойная инверсия знака коэффициента Холла (R) при положительном знаке коэффициента термоэдс и прохождение R через максимум в области 180-200К.

$AgSbSe_2$ при температурах ниже комнатной, является по сравнению с $AgSbTe_2$, более высокоомной. Скорее всего, из-за этого данные по исследовании $AgSbSe_2$ при низких температурах практически отсутствуют. В основные исследования проводились выше комнатной температуры. Температурные зависимости эффекта Холла не проводились.

В данной работе представлены результаты исследований температурных зависимостей эффекта Холла как в $AgSbTe_2$, так и $AgSbSe_2$.

На первом рисунке представлены температурные зависимости коэффициента Холла для различных образцов состава $AgSbTe_2$. Как видно из рисунка, температурные зависимости коэффициента Холла проходят через максимум для всех исследованных образцов. Эти образцы отличаются различными температурами охлаждения (B-3K/c, C-5K/c, D-10K/c, E-20K/c, F-30K/c). Рентгеноструктурный анализ всех образцов показали на присутствие Ag_2Te фазы. Действительно, полученные образцы во всех случаях двухфазны, но матрицей является не $AgSbTe_2$, а состав $Ag_{19}Sb_{29}Te_{52}$, вторая фаза- p-Ag_2Te. В зависимости от скорости охлаждения доля второй фазы в образце меняется. При больших скоростях кристаллизации линейные размеры основной $Ag_{19}Sb_{29}Te_{52}$ фазы уменьшаются, и увеличивается общая поверхность границы фаз. На них и может происходить диффузное рассеяние или зеркальное отражение носителей тока. Возможно также и ограничение длины свободного пробега носителей тока границами фаз, если размеры ячеек фаз станут соизмеримыми с длиной свободного пробега. Длина свободного пробега определяет величину подвижности носителей тока. Поэтому в первую очередь будет ограничена подвижность наиболее легких носителей.



При T>40 K имеет место смена знака постоянного Холла от положительного к отрицательному, с последующим переходом через максимум. Наблюдается и температурное смещение максимума на кривой зависимости $R_X(T)$ образцов с ростом содержания второй фазы. Измерения зависимости термоэдс S(T) указывают на p-тип проводимости во всем исследованном интервале температур. Интересным фактом является то, что знаки

термоэдс и коэффициента Холла не совпадают в широком интервале температур (в области максимума коэффициента Холла).

С учетом вышеуказанных характерных особенностей проведен количественный расчет температурных зависимостей $R_X(T)$ двухфазных образцов согласно теории кинетических явлений, развитой для двухфазных систем [7], в соответствии с которой

$$R = \frac{<\sigma^2 R>}{<\sigma>^2}\left\{1 + \frac{2}{3}\sum_{i=1,2} X_i \left[\frac{(\sigma_i - <\sigma>)^2}{<\sigma>^2} - \frac{(\sigma_i^2 R_i - <\sigma^2 R>)(\sigma_i - <\sigma>)}{<\sigma^2 R><\sigma>}\right]\right\}, \qquad (1)$$

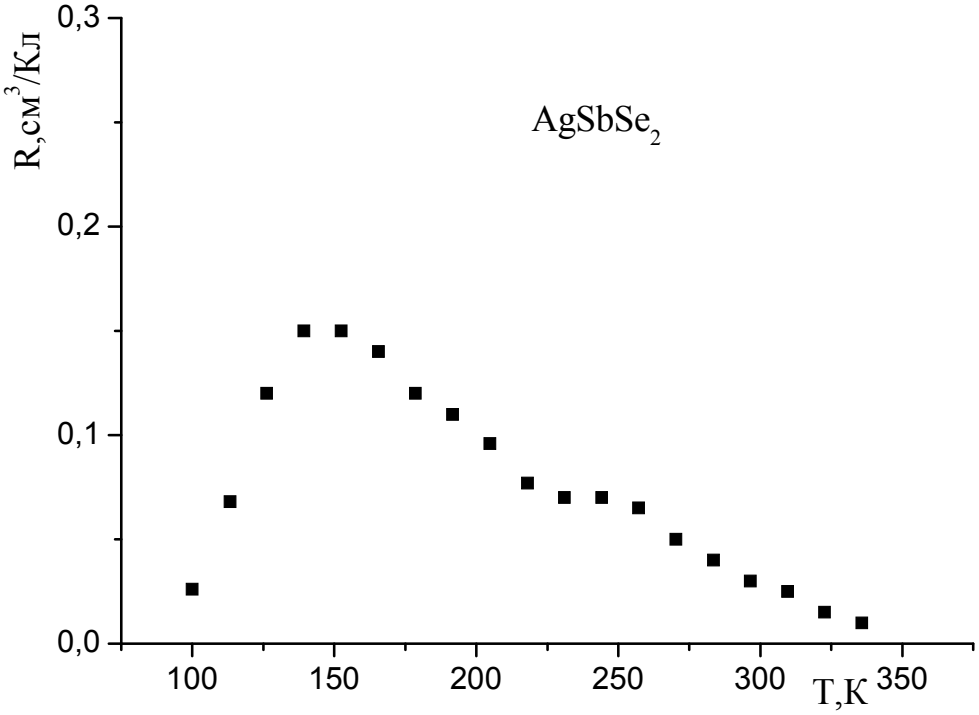
где свойства P усредненное значение каждого коэффициента <P> (P=σ, ρ, $\sigma^2 R_X$ и т.д.) определяется как

$$<P_i> = X_1 P_1 + X_2 P_2 , \qquad (2)$$

P_1 и P_2 – свойства отдельных фаз, X_1 и X_2 – объемное содержание фаз. При расчете в качестве основной фазы использованы данные для $Ag_{19}Sb_{29}Te_{52}$, и данные для второй фазы – p-Ag_2Te [3].

Результаты расчета для коэффициента $R_X(T)$ приведены на рис.1 в виде сплошных линий. Как видно, расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными. Хорошее совпадение расчетных значений с экспериментальными свидетельствует, во-первых, о правильно найденных средних составах матричной и дополнительной фаз, и, во-вторых, о пренебрежимо малом влиянии фактора ограничения длины свободного пробега носителей тока в этих кристаллах. Также наблюдается незначительное отклонение расчета от экспериментальных данных. Расхождение экспериментальных и расчетных результатов можно объяснить искажением движения (рассеянием) носителей тока на границах матричной и дополнительной фаз и возрастанием сильно неоднородной второй фазы с ростом скорости кристаллизации. Неправильное усреднение состава дополнительной фазы может дать как завышенное, так и заниженное значение удельного сопротивления, причем ошибка будет постоянной во всем интервале температур.

На втором рисунке приведено температурная зависимость коэффициента Холла в $AgSbSe_2$. Измерения проводились на установке HL-5500 Hall Measurement System фирмы Nanometric, которые позволяет провести исследования на высокоомных образцах в Инновационном секторе Института Физики НАН Азербайджана.



Концентрация носителей заряда была определена по данным коэффициента Холла, в предположении значения холловского фактора A=1. Исследованный образец имел n-тип проводимости с концентрацией носителей заряда $n=5{,}6.10^{17}$см$^{-3}$. На температурной зависимости коэффициента Холла наблюдается максимум в области 150К. В области 80-150К с ростом температуры коэффициент Холла возрастает, далее проходя через максимум, уменьшается. Наблюдается тенденция инверсию знака коэффициента Холла при понижении температуры. Как видно, температурные зависимости коэффициента Холла для обоих исследованных составов $AgSbSe_2$ и $AgSbTe_2$ практически имеют одинаковую картину. Отличительная особенность заключается только в значении и температуры перехода через максимум. При этом уместно отметить, что значение электропроводности в $AgSbTe_2$ гораздо выше, чем в $AgSbSe_2$. Следовательно, в случае $AgSbSe_2$ при меньших значениях содержания дополнительной фазы Ag_2Te, будет наблюдаться максимум на температурной зависимости коэффициента Холла.

Литература

1. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala. Crystal structure, electronic and transport properties of AgSbSe2 and AgSbTe2. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69 (2008) 2748-2755.
2. Рагимов С.С., Алиев С.А., Араслы Д.Г. Термоэлектрический материал для создания прибора для обнаружения движущегося источника тепла, Прикладная физика, 2007, №4, с.144-145

3. С.С.Рагимов, С.А.Алиев, Характер α→β перехода Ag2Te в сплаве системы Ag-Sb-Te, отвечающем составу AgSbTe2, Неорганические материалы, 43 №11 (2007) 1321-1323.
4. Armstrong R.W., Faust J.W., Tiller W.A. A structural study of the compound AgSbTe2 // J. of Appl. Phys., 1960, v.31, №11, p.1954-1959
5. Stegger A., Wald F. and Eskerlin P. Uber eine ternare phase in system Ag-Sb-Te // Z.Naturforsh, 1961, №16a, p.130-131
6. Wolfe E., Wernick J.H., Hasko S.K. Anomalous Hall effect in AgSbTe2 // J. of Appl. Phys., 1960, v.31, №11, p.1159-1164
7. Herring C. Effect of random inhomogeneities on electrical and galvanomagnetic measurements // J. of Applied Physics, 1960, v.31, №11, p.1939-1953

THE PECULIARITIES OF HALL EFFECT OF $AgSbTe_2$ AND $AgSbSe_2$

Ragimov S.S., Babayeva A.E., Saddinova A.A., Aliyeva A.I.

Institute of Physics NAS of Azerbaijan, Baku

It was carry out the Hall coefficient investigation of several $AgSbTe_2$ in 4,2-450K temperature interval and of the $AgSbSe_2$ in 100-350K. It was observed, that the temperature dependence of Hall coefficient passes through maximum for all investigated samples. The calculation on the basic of two phase system give agreement fit with experiment.

УДК 666.11.01: 532.13.72

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ В КАЧЕСТВЕ ПОДЛОЖЕК В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Старцев Ю.К.[1,2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации
[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт

В последние годы бытует мнение, что новый качественный технологический прорыв в микроэлектронике будет связан исключительно с наноматериалами и нанотехнологиями. Вряд ли создание новых датчиков, элементов памяти, контроллеров и мониторов обойдется без применения тех или иных подложек. В кратком обзоре приведен анализ успешного применения стеклянных подложек, на которых прогресс в указанных направлениях может реализоваться с большей вероятностью.

Ключевые слова*: стеклянные подложки, подложки в микроэлектронике*

«…возможно, сверхмалые механизмы
следовало бы изготовлять из аморфных веществ,
обладающих высокооднородной структурой
(типа пластиков или стекол)».
Фейнман Р. Там, внизу, полно места!

Введение

Стекло так повсеместно вошло в нашу жизнь, что уже никого не удивляет его применение и в элементах памяти, и во всевозможных датчиках, и в ПЗС-матрицах, и в логических интегральных схемах, не говоря о разнообразных мониторах. Такое распространение стекла стало следствием большого числа исследований его электрических, физических и химических свойств, выполненных в «золотой век» работ по стеклам, равно технологических и конструктивных усилий, направленных на снижение стоимости стекла. Спрос на стекла продолжает расти, поскольку теперь оно уже выступает не только в роли подложки, но и становится функциональным элементом, одним из которых до недавнего времени успешно занимались в Кабардино-Балкарском госуниверситете и Владикавказском технологичес-ком центре БАСПИК: микроканальные пластины [1, 2].

Материалы, используемые для изготовления подложек, должны иметь однородный состав, гладкую поверхность, обладать высокой электрической и механической прочностью, быть химически инертными, обладать высокой теплостойкостью и теплопроводностью, величины коэффициентов термического расширения материала подложки и осаждаемой пленки или соединяемого с подложкой слоя иного материала должны быть близкими. Вполне понятно, что практически почти невозможно подобрать

материалы для подложек, которые в равной степени удовлетворяли бы всем перечисленным требованиям.

В качестве подложек используют ситаллы, фотоситаллы, высокоглиноземистую и бериллиевую керамику, полиимид, а также металлы, покрытые диэлектрическими пленками. Предметом обсуждения в данной статье будут особенности подложек из стекла.

Требования к подложкам из стекла

К моменту формирования новых требований к стеклу как материалу подложек для мониторов в технологии уже существовало несколько способов получения плоского стекла: методы вертикального вытягивания стекла Фурко, Либби-Оуэнса, а также флоат- и фьюжен-процессы. Рассмотрим особенности каждого из этих технологических приемов применительно к использованию их в качестве подложек.

Вертикальное вытягивание из расплава непрерывной ленты стекла постоянной ширины совершило истинный переворот в стекольной индустрии; широкое применение эта технология, предложенная Фурко, нашла лишь в 1914 году. Окончательное торжество идеи Фурко наступило лишь после смерти этого талантливого инженера. Новый метод обошел всю Европу, и очень скоро по всей ее территории выросли десятки заводов, работавших по этому методу и сделавших, наконец, листовое стекло дешевым, доступным материалом.

Меняя основные параметры процесса можно получать стекло различной толщины. Ширина ленты обычно колеблется от 1.2 до 3.0 м. Вытягивание стекла в машинах Фурко производится не на открытом воздухе, а в вертикальном железном кожухе, снабженном хорошей тепловой изоляцией и носящем название «шахта Фурко». В шахте поддерживается постоянный температурный режим, необходимый для хорошего отжига медленно поднимающейся стеклянной ленты. На уровне второго этажа здания шахта оканчивается, и охлажденная лента стекла выходит наружу. Отжиг к этому моменту уже успевает завершиться, стекло свободно от внутренних натяжений, и остается только снять его с машины. Эта процедура заключается в нанесении на ленте стальным роликом поперечных надрезов на расстоянии 1.5—2.0 м один от другого с последующим отламыванием листов.

Другой вариант решения проблемы вытягивания листового стекла принадлежит американцу Кольберну из компании Либби-Оуэнс и был найден приблизительно одновременно с поступлением предложения Фурко. Однако Кольберн шел самостоятельным путем и решил задачу вытягивания листового стекла принципиально иначе, отказавшись от использования лодочки. Этот метода можно назвать методом «безлодочного вытягивания». Вторая особенность машины Кольберна — горизонтальное направление вытягиваемой ленты. Стеклянная лента лишь на очень небольшом протяжении от поверхности расплавленного стекла сохраняет верти-

кальное направление, после чего перегибается на 90° вокруг огнестойкого металлического валика и продолжает вытягиваться уже горизонтально, что имеет ряд удобств при проведении термической и механической обработки движущейся ленты, но требует значительно большей площади.

Метод Кольберна получил широкое распространение только в Америке. В нашей же стране и во всей Европе тонкое листовое стекло производят на машинах Фурко. Так сложилось исторически. В техническом и экономическом отношениях, а также и в отношении качества выпускаемой продукции оба метода более или менее равноценны. Но стекла, производимые этими методами, могут применяться для подложек только после дополнительной тонкой шлифовки и полировки, что сильно удорожает производство.

Революцию в производстве высококачественного стекла совершил английский изобретатель Аластиром Пилкингтоном из компании "Пилкингтон бразерс Лтд." в 1959 году, предложивший после семи лет попыток технологию, сочетающую в себе высокие оптические качества полированного стекла и экономичность метода Фурко. Это - флоат-метод или метод плавающей ленты. Более 90% мирового производства плоского стекла производится именно этим методом. Расплав стекла вытекает в ванну с инертной атмосферой на поверхность расплавленного олова, где он выравнивается за счет сил поверхностного натяжения и полируется снизу расплавом олова, а сверху - нагретым газом. Огромным преимуществом флоат-метода, по сравнению со всеми предыдущими, является, кроме всего прочего, более высокая производительность, стабильная толщина и высокое качество поверхности.

Наибольший размер получаемого стекла, как правило, достигает 6*3.2 $м^2$, при этом толщина листа может быть даже около 2 мм. Именно такой толщины стекло оказывается наиболее приемлемым для подложек. Однако, следует иметь в виду, что поверхности флоат-стекла разные: одна формировалась в газовой восстановительной среде, а другая – находилась в контакте с расплавом олова, что при температуре формования листа стекла сопровождалось диффузией олова в его тонкий поверхностный слой.

Массовое применение перечисленных выше стекол для целей микроэлектроники пока ограничено. Одним из препятствий является высокая концентрация оксидов натрия и/или калия в этих стеклах (до 14 мол%!) и вполне реальное загрязнение наносимого на такую подложку субстрата ионами этих оксидов и изменение его характера проводимости. В частности, это недопустимо при формировании на поверхности подложки слоя кристаллического кремния, получаемого путем восстановления напыленного оксида кремния в водородной среде.

Используя несколько измененную флоат-технологию, компании Шотт в Европе и Азахи в Азии удалось разработать технологию производства тонкого (от 100 мкм и выше) бесщелочного боросиликатного стекла. Оно имеет хорошую химическую устойчивость и однородность. Высокое

качество его поверхностей и прозрачность могут оказаться решающими при выборе материалов подложек для датчиков и промежуточных сенсорных подложек дисплеев. Единственное препятствие для широкого применения этого стекла в мониторах – ширина его ленты пока лишь слегка превышает 1 м.

Более перспективно применение для подложек стекла, получаемого в процессе, названном в англоязычной литературе словом **fusion**, которое переводится как сплавление; синтез, слияние; сращение, интеграция; объединение и даже «стиль, соединяющий джаз и рок-музыку» … (и термоядерный синтез – это тоже фьюжен процесс!). К сожалению, ни один из приведенных русскоязычных эквивалентов не дает такого представления о процессе, как это имеет место, например, при использовании вместо английской кальки «флоат» русских слов «плавающей ленты». Так что пока будем пользоваться аналогичной калькой «фьюжен» и для названия технологического процесса, которым сейчас производится более половины мирового производства стекол для подложек.

Этот процесс был изобретен и запатентован [3] (см. рис. 1) сотрудниками Корнинга Стюартом Докерти и Клинтом Шеем еще в 1964 г..

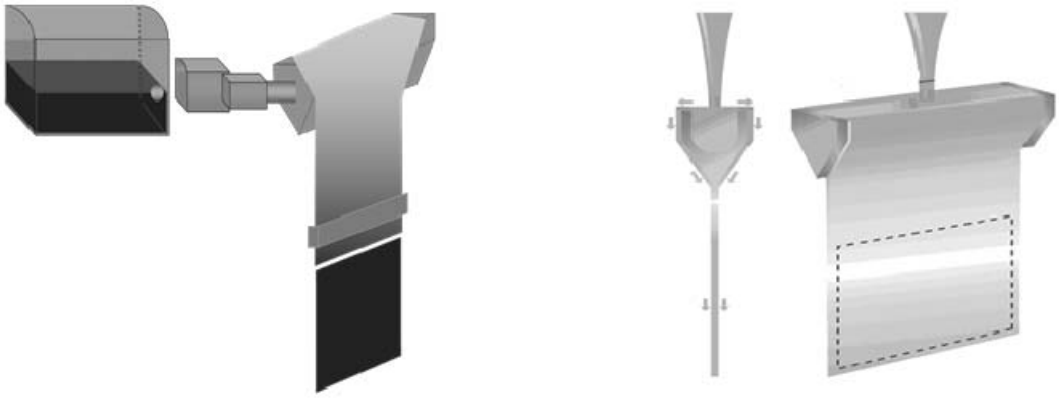


Рис. 1. Схема фьюжен-процесса (слева) и конструкция распределительной трубы из высококачественного огнеупорного материала типа циркониевой керамики, стабилизированной оксидом иттрия (справа)

Первоначально стекло, произведенное по этой технологии, предполагалось использовать при производстве многослойных ветровых стекол автомобилей, но очень скоро не выдержало конкуренции с появившимся примерно в то же время флоат стеклом, стоимость которого в несколько раз ниже. И долгих 20 лет эта технология была лишь хорошей идеей. Затем фьюжен процесс был изменен довольно сильно, значительно возросла культура его производства и основательно снизилась себестоимость производства, хотя она и осталась слишком высокой, чтобы полностью удовлетворять требованиям производителей мониторов.

Варку стекол для подложек, производимых по этой технологии, ведут в платиновых ваннах, поскольку эти стекла относятся к тугоплавким (см. ниже табл. 1). Учитывая особенности варки тугоплавких стекол вбли-

зи температуры плавления платины, стекло для вытяжки поступает в виде блоков, наплавленных в специализированных варочных цехах. Расплав из блока подается к коническому корыту, которое логично назвать распределительной трубой (isopipe) в таком объеме, чтобы расплав, переполнив корыто, равномерно перетекал по боковым стенкам, образующим клин, вниз, под корыто (см. рис. 1). Здесь слои соединяются, образуя лист нужной толщины. Толщина стекла во фьюжен-процессе определяется главным образом количеством расплава, поступающим в распределительную трубу и, разумеется, вязкостью и температурой расплава.

Поскольку стекло полностью формуется на воздухе, не касаясь нигде каких бы то ни было опор, стенок, роликов и т.п., его поверхности оказываются бездефектными, очень гладкими, не требующими никакой дополнительной обработки. Для снижения влияния сил поверхностного натяжения, стремящегося сократить ширину листа, толщина краев листа стекла в 2 – 3 раза больше толщины его в срединной части. Непрерывная вытяжка ленты стекла идет с достаточно большой скоростью в условиях естественного охлаждения.

Устройство линии, начиная от участка разрезания ленты на форматы, очень напоминает аналогичный участок машины Фурко, но имеет принципиальное отличие: здесь полностью отсутствует участок линии, где лист стекла мог бы пройти хотя бы минимальный отжиг.

Как будет показано ниже, целый ряд проблем, с которыми сталкиваются производители дисплейного стекла по этой технологии, мог бы исчезнуть или как минимум значительно упроститься, введи разработчики на стадии конструирования машины вытяжки отжиг ленты. Этот недостаток явился следствием принципиально неверного предположения разработчиков технологического оборудования об отсутствии напряжений в закаленной пластине стекла по причине ее малой толщины. Такое предположение было вполне логично для тех, кто накопил практический опыте на перетяжке преформ в оптическое стекловолокно, в котором действительно до поры до времени можно было не обращать внимание на имеющие место распределения напряжений по сечению волокна, замороженных при его вытяжке.

При малой толщине листа стекла, как и в тонком оптоволокне, уровень таких закалочных напряжений действительно невысок. Однако, отличается от плоского листа уже тем, что при малой толщине листа в нем могут образовываться мембранные напряжения. Причина их появления кроется в особенностях теплофизических свойств воздуха (плохая теплопроводность, образование вихрей даже при небольшой разности температур и т.п.) и стекломассы (большая доля в теплопередаче радиационой составляющей, градиент температуры по толщине листа и др.) Уже при малой величине изгибающего момента эти напряжения могут заметно деформировать лист как в плоскости, так и вне ее, превращая плоскость в криволинейную поверхность. Причиной появления изгибающего момента может

быть как асимметричное охлаждение листа, приводящее к асимметрии закалочных напряжений, так и температурные градиенты, практически всегда имеющие место в плохо проводящей воздушной среде, окружающей формуемый лист стекла.

Типичные составы стекол (в мол%), выбранные из SciGlass [5] по критерию близости к применяемым сейчас составам, приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, они представляют алюмо-боросиликатную основу, в которую введены щелочноземельные оксиды. Впервые они были запатентованы в 1985 г. Франклином и Мадерой [6] сначала от имени американского филиала компании Шотт, Германия. Позже были получены патенты на стекла близких составов и в других странах.

Резка стекла для конкретных размеров подложек на первый взгляд не зависит от способа получения листа стекла, но имеет свои нюансы.

Процесс резки начинается с нанесения царапины (краевого надреза) твердосплавным резцом (роликом). Глубина краевого надреза по ширине ленты стекла при неизменном усилии на резец зависит от распределения на поверхности ленты перпендикулярных к плоскости надреза технологических напряжений, представляющих сумму толщинных и плоскостных напряжений. Развитие краевой трещины находится в зависимости от действующих нагрузок, в качестве которых выступают толщинные (закалочные, остаточные) напряжения, распределенные по толщине ленты по параболическому закону, плоскостные (мембранные, распределенные случайным образом) напряжения, и внешние приложенные изгибающие усилия (в частности, в момент отлома).

Существенным недостатком такого способа раскроя является то, что даже при оптимально подобранных конфигурации режущего тела и условиях резания (скорости ролика и приложенного к нему усилию) очень трудно избавиться от мельчайших осколков стекла, возникающих при отламывании с той стороны стекла, где находился режущий инструмент. В момент отделения эти осколки имеют очень высокую активность и способны прилипать к поверхности стекла, образуя трудно удаляемые дефекты.

При раскрое листового строительного стекла уже давно было замечено, что вырезанные из большого листа куски стекла могут быть деформированы в той или иной степени как в плоскости листа (тогда наблюдалось отклонение от прямоугольности формата), так и искривление поверхности формата (депланация). Причины такого поведения лежат в несимметричных условиях охлаждения стекла при его формовании: в меньшей степени для стекла вертикального вытягивания и в большей степени для флоат-стекла.

Таблица 1. Составы (в мол%) и величины КТР (ppm/K) примерно 100 стекол, составы которых наиболее близки к стеклу Eagle 2000 (выборка сделана из стекол, помещенных в информационную базу SciGlass [4])

Автор	Год	CaO	MgO	SrO	BaO	Al_2O_3	B_2O_3	As_2O_3	SiO_2	КТР измер.
Chacon L.C.	2000	8.50-9.80	0.15-0.80	0.5-1.0	-	9.77-10.55	9.50-10.55	0.30-0.40	68.27-70.57	3.02-3.47
Dumbaugh W.	1994	3.72-8.10	1.22-2.44	0.06-1.27	2.42-4.33	9.55-11.67	8.26-9.70	-	66.66-69.35	3.58-4.20
Kato Y.	1999	5.43	1.68	2.61	2.43	8.95	9.71	-	69.20	3.75
Kato Y.	1999	8.30	-	2.89	0.22	11.09	6.69	-	70.82	3.48
Kohli J.T.	1998	5.22-11.02	0-4.81	0-1.29	0-4.32	10.48-11.98	7.79-11.51	-	67.97-68.28	3.10-3.78
Kuznetsova T.	1988	14.00	-	-	-	11.00	10.00	-	65.00	3.80
Machishita H.	1997	5.13	1.91	0.74	4.53	11.42	8.16	0.39	67.71	3.80
Nishizawa M.	1997-2003	4.98-11.20	1.21-3.00	1.50	0.40-4.30	9.50-12.50	6.80-10.49	-	65.35-73.00	2.96-4.10
Orlov A.D.	1991	4.00-14.00	0-4.00	-	0-4.00	11.00	10.00	-	65.00-67.00	3.76-3.80
Peuchert U.	2001	6.93-8.06	6.57-6.75	2.19	-	10.16-10.20	9.30-7.61	-	64.67-65.37	3.64-3.76
Sagara H.	1992	5.70	2.70	1.90	2.30	11.40	10.90	0.40	64.70	3.70

Особенности раскроя стекла на подложки заданных размеров этим не исчерпываются. По меньшей мере, необходимо учитывать два обстоятельства, связанные с картиной распределения остаточных мембранных напряжений на поверхности стекла, заложенной при его производстве. С одной стороны, для большинства, если не для всех, подложек нужно, чтобы стекло имело минимальные отклонения от плоскости (см., например, [5]). С другой стороны, при малой толщине стекла и достаточно большом линейном размере подложки, кроить лист на форматы будущих подложек нужно с учетом имеющихся в данном листе стекла остаточных напряжений. Пренебрежение последним часто приводит к появлению трудно удаляемых осколков, о чем сказано выше.

Подобные фьюжен-процессу попытки выработки тонких листовых стекол делались и в нашей стране. Такие стекла получали перетяжкой толстых пластин листового стекла подобно тому, как из круглого стеклянного штабика вытягивают стеловолокно. Заказчиками таких тонких стеклянных пластин в 60ые годы прошлого века были, в частности, производители мощных генераторных СВЧ приборов, где необходимо было сделать емкостную развязку между сеткой и анодом как можно ближе к анодному промежутку. Позже интерес к таким стеклам проявляли те, кто делали стекла типа триплекса для иллюминаторов летательных аппаратов и подложки-носители для винчестеров. Определенный успех в этом направлении был достигнут в Государственном институте стекла в Москве и НИИ ГИРИКОНД в Ленинграде, но объемы производства тонких стекол этими центрами были невелики. Может быть, просто не успели…

Составы и свойства стекол для подложек

Поиск стекольщиками новых составов, пригодных для производства стекол взамен или в дополнение к существующим, не прекращается уже многие десятки лет. Он стал наиболее широким в последние годы прошлого века в связи с тем, что экологические запреты на производство стекол, содержащих тяжелые металлы, вынудили специалистов искать для осветительных приборов такие составы, которые имели бы примерно такую же температурную зависимость вязкости и хорошо спаивались с платинитом (КТР ~60-70*10^{-7} K^{-1}), а для столовой посуды, кроме вязкостной кривой, имели бы и показатель преломления ок. 1.535, и хорошую химическую устойчивость. Потребность в подложках и расширение рынка стеклянных подложек (прогноз потребности таких стекол иллюстрируют диаграммы в [5]) возродил интерес к разработке бесщелочных многокомпонентных стекол, некоторая часть которых приведена ниже в табл. 2.

Таблица 2. Физические свойства некоторых стекол для подложек (главным образом по [6]). Через $\mathbf{T}_{14.5}$, $\mathbf{T}_{13}$ и $\mathbf{T}_{11}$ обозначены температуры (в °C), при которых величина логарифма вязкости стекла равна log (η, дПа*с) = 14.5, 13 и 11 соответственно*

Компания производ.	®	Тип стекла	$T_{14.5}$	T_{13}	T_{11}	КТР, $*10^7$ K^{-1}	Плотность, г/см^3
Asahi	AS	Щелоче-кальциевосиликатное	511	554	740	81	2.49
Corning	0211	Щелочеборосиликатное с цинком	508	550	720	74	2.57
Corning	7740	Щелочеборосиликатное	510	560	821	32.5	2.23
Asahi	AX	Щелочеборосиликатное	530	566	780	49.7	2.42
NEG	BLC	Натриевоборосиликатное	535	575	775	51	2.36
Corning	7059	Алюмоборосиликатное со щелочноземельными оксидами	593	639	844	46	2.76
Hoya	NA45	Алюмоборосиликатное со щелочноземельными оксидами	610	649	843	47	2.76
Schott	AF45	такое же	627	663	881	46	2.72
Corning	1729	такое же	799	855	1107	33.4	2.56
Corning	1733	такое же	640	689	928	36.5	2.48
Corning	1737	такое же	666	721	975	37.6	2.54
Asahi	AN	такое же	643	685	900	48.3	2.76
NEG	OA2	такое же	650	700	919	47	2.74
Hoya	NA40	Алюмосиликатное с оксидами щелочноземельных металлов и цинка	655	708	895	43	2.87
Corning	Jade	Алюмосиликатное с оксидами щелочноземельных металлов без церия	732	786	875	37.4	2.63
Corning	7913	96% SiO_2(Vycor^R)	890	1020	1530	7.5	2.18
Corning	7940	Кварцевое стекло	990	1094	1580	5.5	2.20
Asahi	AQ	Кварцевое стекло	1000	1120	1600	6	2.20

Как уже отмечалось выше, вначале были попытки использовать кварцевое стекло (а именно Корнинг #7940) в качестве подложек для дисплеев. Единственное свойство, по которому такие подложки приемлемы – это плотность, т.к. это стекло легчайшее из всех силикатных стекол, его плотность 2200 кГ/м^3. По всем остальным свойствам кварцевое стекло

подходит для подложек массового применения, пожалуй, в наименьшей степени для из-за очень низкого теплового расширение, что приводит к высоким значениям механических напряжений, контактирующих с ним веществ и материалов.

Одним из первых стекол, использованных при производстве дисплеев, было стекло Корнинг #7059. Оно совершенно не содержало щелочей и имело необычно высокую температуру стеклования для листового стекла толщиной 1.2 мм [1]. Вскоре после этого Корнинг заказал ООО «ТЕРМЭКС» (г. С.-Петербург), обладавшему соответствующим опытом и материальной базой, исследования температурных зависимостей вязкости, теплового расширения, а также определения параметров структурной и механической релаксации. Поскольку вскоре Корнинг сократил значительную часть своих лабораторий по исследованию свойств, все полученные в ООО «ТЕРМЭКС» результаты были впоследствии внесены в соответствующих информационные материалы. Они могли бы послужить основой для того моделирования свойств стекол для подложек, примеры которых для двух стекол приведены в [7, 8]. Более позднее использование этих данных для расчетов режимов термообработки автору не известно.

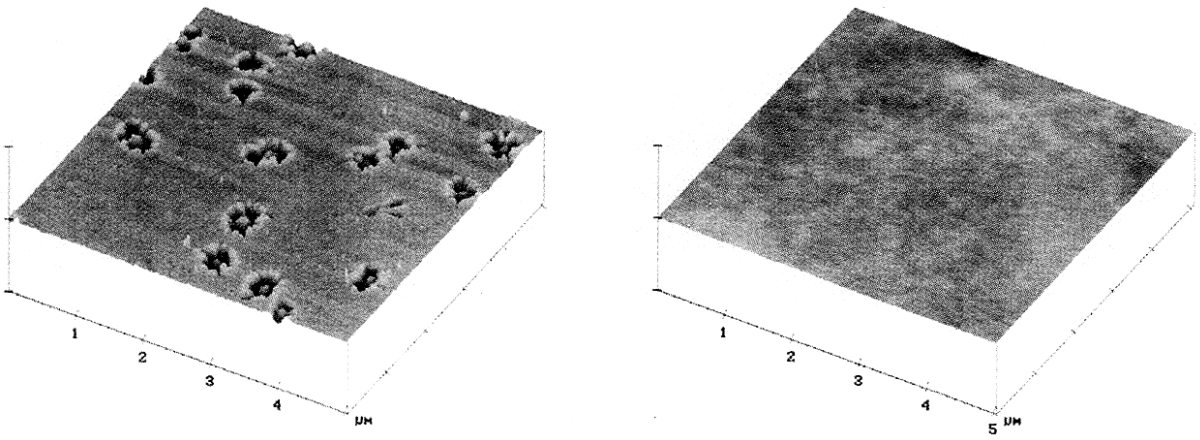
С начала двухтысячных наилучшим стеклом в качестве подложек для монокристаллического кремния считалось стекло EAGLE 2000. В начале 2008 г. Корнинг объявил о переходе в мобильных устройствах к подложкам из стекла, названном Jade™, о свойствах которого данных пока нет.

Изучение поверхностных свойств стекол, произведенных по флоат-технологии и по фьюжен-процессу показало, что качество поверхности второго значительно выше (рис. 2).

Кроме Корнинга разработкой новых составов стекол для подложек активно занимаются в японских компаниях Nippon Sheet Glass, Asahi Glass Company, Nippon Electric Glass и на Шотте (Mainz, Germany). Стекло AF-45 (Шотт, Germany) также было предоставлено ООО «ТЕРМЭКС» для изучения свойств и параметров, необходимых для моделирования. Практические результаты применения моделирования и для этого стекла неизвестны, что несколько неожиданно и огорчительно, поскольку в [9] была разработана уникальная по своей сложности и техническому оснащению установка для измерения усадки этого стекла.

---

[1] Такой же толщины было когда-то стекло для фотопластинок, вырабатывавшееся в г. Гусь-Хрустальный, Владимирской обл., перетяжкой из более толстой пластины стекла Фурко. Несколько десятилетий именно отмытые от эмульсии фотопластинки были наилучшими подложками для многих исследований в нашей стране.



Float Glass Surface Fusion Draw Glass Surface

Рис. 2. Сравнение некоторых свойств стекол для подложек, полученных во флоат-процессе и фьюжен методом, разработанным фирмой Корнинг

В рекламном сообщении подчеркивается, что в составе стекла Jade™ полностью отсутствуют оксиды тяжелых металлов. В предыдущие стекла для подложек они вводились с целью ускорения выделения из расплава стекла растворенных газов. Это очень важный для Европы момент, где уже в течение нескольких лет запрещено использование каких-либо материалов со свинцом, сурьмой, церием, мышьяком и некоторыми другими тяжелыми металлами, в особенности сильно влияющими на экологию. Этот запрет связан не столько с применением изделий, включающих компоненты, в состав которых входят такие металлы, сколько с технологией производства этих компонентов, когда уменьшить летучесть невозможно, а фильтрация выбросов - несовершенна. Разумеется, для стекла это все особенно важно, поскольку при его высокотемпературной варке летучесть перечисленных выше металлов неизбежна.

Заключение

При всем широчайшем интересе к развитию нано технологии и созданию нано устройств вряд ли стоит игнорировать развитие технологии стеклянных подложек различного назначения. Как видно из профессионального исследования рынка подложек в [5], рост его в ближайшие 2-3 года будет опережать ход известного закона Мура для полупроводников и, следовательно, не может быть игнорирован.

Литература

1. Кулов С.К. Микроканальные пластины. Владикавказ: Северо-Кавказский технологический университет, 2001. - 86 с.
2. Кулов С.К., Кармоков А.М., Молоканов О.А. Наноразмерные неоднородности на поверхности свинцово-силикатного стекла для МКП // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. - Т. 73, № 11.-С. 1649-1651.

3. Dockerty, S.M. et al. Downflow Sheet Drawing Method and Apparatus (detail). U.Su Patent 3,149,949. 1964.
4. SciGlass (Glass Property Information System), version 4.0. Lexington. SciVision -Acad. Press. 2000.
5. Pizzagalli A. Glass Substrates for Semiconductor Manufacturing, from the report of Yole Développement. – www.yole.fr (дата обращения 13.04.2016).
6. Lapp, J. C, Bocko, P. L., Nelson, J. W., Advanced glass substrates for flat panel displays // SPIE Proceedings (SPIE, Bellingham, Washington). - 1994. - Vol. 2174. - P. 129. Franklin, B., Mader, K.-H., US Patent No.4554259 Cl 4 C 03 C 3/08, Off.Gazette, 1985, vol. 1060, No. 3. Franklin, B., Mader, K.-H., GB Patent No.2158431 Cl 4 C 03 C 3/108, Abstr. Pat. Specif., 1985, No. 45. Franklin, B., Mader, K.-H., DE Patent No.3516020 Cl 4 C 03 C 3/093, 4/00, G 03 F 1/00, H 01 L 21/32, Auszuge Offenlegungsschr.Pat., 1985, No. 46. Franklin, B., Mader, K. H., JP Patent No.60239342 Int.Cl C 03 C 3/091, 3/095, 4/00, G 03 F 1/00, H 01 L 21/316, http://ep.espacenet.com/ , 1985.
7. Старцев Ю.К. Стекла в дисплеях. Требования, особенности технологии, моделирование свойств. Изд. СПбГТИ(ТУ). 2008. 134 с.
8. Startsev Yu.K. Modeling of linear shrinkage of display glass substrates. Proc. XVIII Advanced Display Technol. Intern. Symp. Sept.-Oct. 2010. St.-Petersburg. P. 252 – 255.
9. Fotheringham, U., Garsche-Andres, M., Hőtzel, E. Low temperature relaxation effects: measurement with a double-microscope and relevance for glasses for display panels – in: Proc. 6th Intern. Conf. “Advances in Fusion and Processing of Glass”, Ulm (Germany). 2000. p. 400 – 409.

THE USE OF SHEET GLASS AS SUBSTRATES IN MICROELECTRONICS

Yury K. Startsev

St.-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)
Saint-Petersburg State University of Civil Aviation, St.-Petersburg, Russia.

In recent years, there is a perception that the new qualitative technological breakthrough in microelectronics will be associated exclusively with nanomaterials and nanotechnology. It is unlikely that the new sensors, memory elements, controllers and monitors without the use of certain substrates. In brief review, the analysis of successful application of glass substrates, on which progress in these areas can be realized with higher probability.

УДК 621.383.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОСА В СПЕЦИАЛЬНЫХ СТЕКЛАХ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В., Емкужев Т.Г., Усаев А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Представлены результаты исследования влияния нагрева и изотермической выдержки на проводимость в специальных стеклах С87-2, С78-4 (свинцово-силикатные) и С78-5 (боратно-бариевое), применяемых в электронной технике.

Результаты элементного и рентгенофазового анализа, стекол С87-2, С78-4, С78-5 показывают, что при температурах от 400 до 550 °С в стеклах образуются кристаллические фазы, размеры и скорости роста которых зависят от температуры и времени изотермической выдержки образцов [1-3].

Анализ результатов свидетельствует о том, что в объеме свинцово-силикатных стекол образуются наноразмерные кристаллические фазы SiO_2 и в незначительных количествах Pb и Pb_2O, причем дифракционные максимумы соответствующие Pb и Pb_2O плохо разрешаются из-за совпадения их параметров решетки. С повышением температуры отжига размеры кристаллофаз возрастают монотонно, и эта зависимость насыщается со временем.

Фазовые изменения на поверхности и в объеме стекол оказывают существенное влияние на электропроводность и диэлектрические свойства стекол. На рисунках 1-3 представлены зависимости логарифма электропроводности исследуемых стекол в процессе нагрева от комнатной температуры до 450 °С и дальнейшего отжига при этой температуре в течение 5 часов. С повышением температуры, как и следует ожидать, электропроводность возрастает, причем энергия активации электропроводности принимает два разных значения в низкотемпературной и высокотемпературной областях зависимости. Излом при непрерывном пропускании тока наблюдается при температурах 75, 200 и 290 °С для стекол С87-2, С78-4 и С78-5, соответственно. А при знакопеременном токе – при температурах 110, 235 и 328 °С для стекол С87-2, С78-4 и С78-5, соответственно. Очевидно, энергия активации в низкотемпературной области ответственна за стабильность работы стекла в составе изделия, то есть, чем меньше энергия активации электропроводности, тем выше стабильность работы прибора. Температура излома характеристики сильно зависит от величины пропущенного заряда. Для свинцово-силикатных стекол С78-5 и С78-4 температура излома при постоянном пропускании электрического тока значительно меньше, чем при пропускании знакопеременного тока.

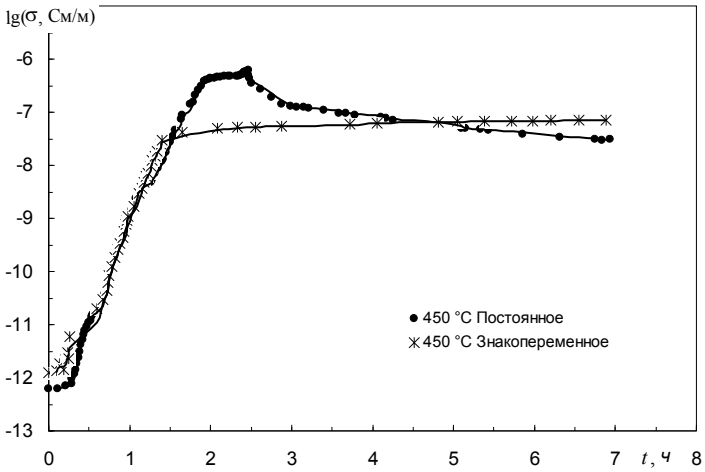


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2 от времени в процессе нагрева и изотермической выдержке при температуре 450 °С)

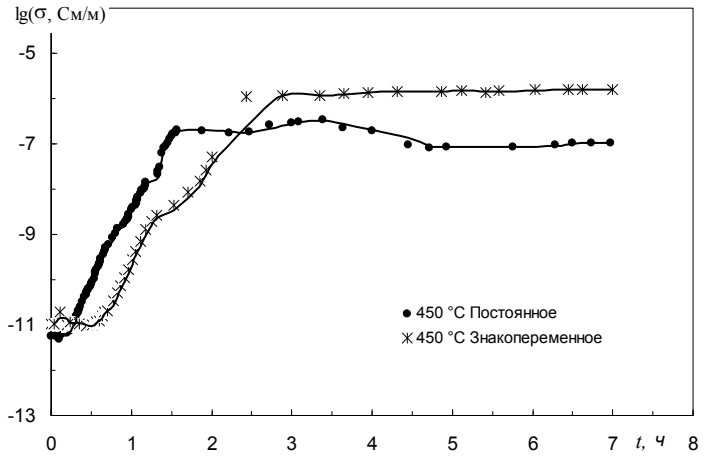


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности свинцово-силикатного стекла С78-4 от времени в процессе нагрева и изотермической выдержке при температуре 450 °С)

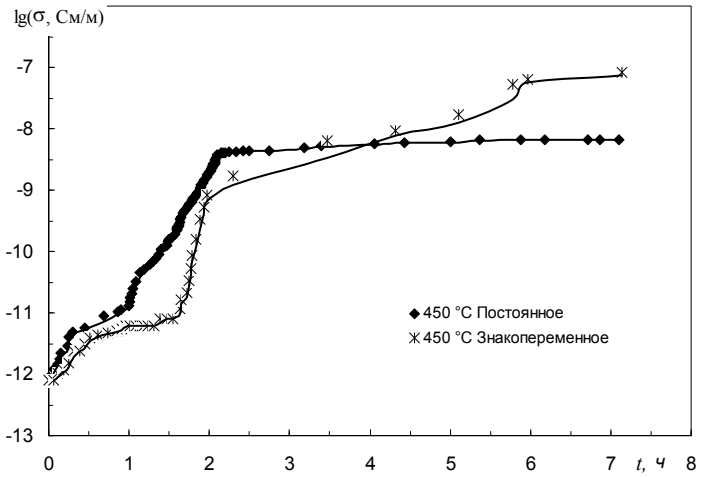


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности борат-но-бариевого стекла С78-5 от времени в процессе нагрева и изотермической выдержке при температуре 450 °С)

Изотермический отжиг образцов приводит к изменению электропроводности стекла [5]. В свинцово-силикатных стеклах электропроводность уменьшается со временем. По-видимому, это связано с образованием и ростом наноразмерных кристаллических фаз. Причем во время экспериментов через образец пропускался электрический заряд ~ 0,01÷1 Кл, что усиливает массоперенос и стимулирует рост новых фаз, так как при высоких температурах в стеклах имеет место преобладание ионной проводимости. Электропроводность монотонно уменьшается со временем и через 4÷5 часов зависимость, практически, выполаживается.

Сравнение временного хода электропроводности в процессе нагрева и изотермической выдержки свинцово-силикатных стекол С87-2 и С78-4 (см. рис. 1 и 2, соответственно) показывает совпадение хода до температуры начало отжига. Затем для стекла С87-2, наблюдается повышение электропроводности приблизительно на порядок величины. Дальнейшая изотермическая выдержка при температуре 450 °С приводит к монотонному снижению со временем на 1,5 порядка величины, причем значение электропроводности оказывается ниже на 0,5 порядка величины, чем для знакопеременного тока. На наш взгляд, такое различие проводимости, полученной при постоянном и знакопеременном пропускании тока, связано с тем, что при постоянном пропускании электрического тока помимо образования наноразмерных фаз в стекле происходит электромассоперенос в одном направлении [4]. Очевидно, электропроводности при этом осуществляется щелочным металлом Na (7 масс.% в составе стекла).

Для стекол С78-5 и С78-4 эффект электромассопереноса проявляется меньше. В процессе изотермического отжига в течение 5 часов значение электропроводности практический не изменяется при постоянном пропускании электрического тока. При знакопеременном токе в баратно-бариевом стекле С78-5 проводимость в процессе отжига монотонно возрастает [6], а в свинцово-силикатном стекле С78-4 практический не изменяется. В этих стеклах ионная проводимость, очевидно, осуществляется ионами калия. Его содержание в С78-5 составляет 8,2 масс. %, а в С78-4 – 1,7 масс. % К и 0,5 масс. % Na.

Рост электропроводности стекол при изотермическом отжиге и знакопеременном пропускании тока свидетельствует о структурных изменениях и образовании наноразмерных фаз, что согласуется с результатами рентгеноструктурного и микрозондового анализов поверхности образцов [7-10].

Таким образом, постоянное пропускание электрического тока через образец оказывает существенное влияние на структуру и проводимость исследованных стекол. Отжиг в течение пяти часов приводит к равновесному состоянию, стабилизирует структуру и снижает электропроводность стекла, что важно для приборов применения.

Литература

1. Шомахов З.В., Молоканов О.А, Кулов С.К., Кармоков А.М. Температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатного стекла // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2010. – № 1. – С. 102-108.
2. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х., Нагоев Б.Н. Электропроводность боратно-бариевого стекла в процессе образования и роста нанокристаллов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 3. – С. 107-108.
3. Шомахов З.В., Альмяшев В.И., Кармоков А.М., Тешев Р.Ш., Молоканов О.А. Влияние температуры изотермического отжига на образование нанокристаллов в стекле С78-5 // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 4. – С. 5-7.
4. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М. Электропроводность свинцово-силикатного стекла в процессах нагрева и изотермического отжига // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – №7. – С. 14-17.
5. Кармоков.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В.. Электропроводность боратно-бариевого стекла С78-5 в процессе образования и роста нанокристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 120-123.
6. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В. Исследование электрофизических свойств свинцово-силикатного стекла С87-2 // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. // Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 138-143.
7. КармоковА.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В. Электрофизические свойства специальных стекол электронной техники // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 263-269.
8. Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Шомахов З.В., Усаев А.А. Функциональные материалы для визуализации изображений инфракрасного диапазона / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции. Нальчик: ООО «ТехАвтоматСервис», 2015. – С. 33-44.
9. Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В., Кармоков А.М., Усаев А.А. Физико-химические и электрофизические свойства свинцово-силикатного стекла С87-2 / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции. Нальчик: ООО «ТехАвтоматСервис», 2015. – С. 168-172.

THE STUDY OF ELEKTROMASCHINENBAU IN A SPECIAL GLASS ELECTRONIC ENGINEERING

Karmokov A.M., Molokanov O.A.,
Shomakhov Z.V., Emquies T. G., Usaev A.A.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Presents the results of a study of the effect of heat and isomer-chemical aging on conductivity in a special glass S87-2, S78-4 (lead-silicate) and S78-5 (borate-barium) used in electronic equipment.

СЕКЦИЯ 1

ФИЗИКА И ХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 539.27 : 544.77.052.1

О ДИНАМИКЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МАНЖЕТЫ В ПРОЦЕССЕ КОАЛЕСЦЕНЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И МЕДИ

Колосов А.Ю.[1], Сдобняков Н.Ю.[1], Комаров П.В.[1],
Соколов Д.Н.[1], Мясниченко В.С.[1,2]

[1]Тверской государственный университет, Тверь
[2]АО «Научно-производственная компания «Катрен», Новосибирск
nsdobnyakov@mail.ru

Проведено моделирование процесса коалесценции металлических наночастиц меди и золота методом Монте-Карло. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлено, что в ряде случаев коалесценция наночастиц может происходить при более низкой температуре, чем температура фазового перехода кристалл-жидкость для данного размера наночастиц. Кроме того, при определенных расстояниях между наночастицами в начальной конфигурации коалесценция вообще не происходит.

В данной работе для исследования процесса коалесценции нанокластеров металлов различного размера на примере наночастиц золота и меди (в том числе исследование параметров формирующегося переходного слоя – манжеты), взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [1], был применен метод Монте-Карло. Для того чтобы понять процесс формирования манжеты, авторы [2] предположили, что на ранней стадии, рост манжеты происходит за счет уменьшения химического потенциала в точке контакта частиц (рис. 1).

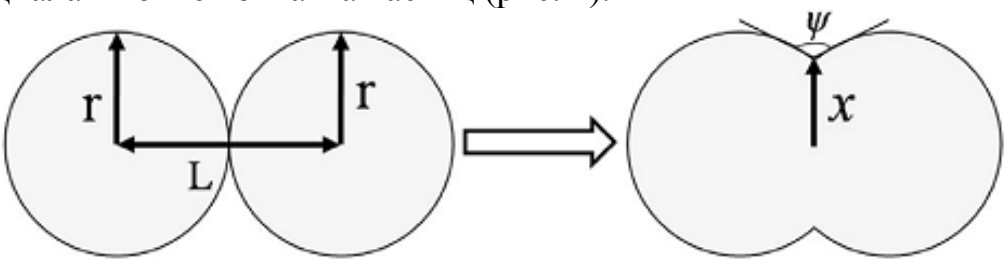


Рис. 1. Схема спекания двух сферических частиц, r – радиус частиц, L – расстояние между центрами, x – радиус манжеты, ψ – двугранный угол.

Измерение двугранного угла манжеты позволяет рассчитывать движущую силу при коалесценции и определяет начало укрупнения частиц. В состоянии равновесия, выражение для двугранного угла имеет вид

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos(\psi/2), \tag{1}$$

где γ_{gb} – энергия границы кристалла, γ_s – поверхностная энергия. Очевидно, что рост манжеты происходит до тех пор, пока $\psi < \psi_{eq}$, тогда как укрупнение при движении границы кристалла будет происходить до тех пор,

пока двугранный угол не достигнет своего равновесного значения, что происходит на последних стадиях спекания. В таблице 1 представлены параметры двух наночастиц Cu_{381} в процессе коалесценции (конфигурации приведены на рис. 2-4). Видно, что с ростом относительного размера манжеты отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается, а при определенном расстоянии между частицами формирование манжеты, как результата коалесценции, не происходит.

Таблица 1. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для двух наночастиц Cu_{381} в окрестности температуры плавления

Величина	$d = 0{,}0$ нм	$d = 0{,}3$ нм	$d = 0{,}6$ нм	$d = 0{,}9$ нм	$d = 1{,}2$ нм
x/r	0,52	0,54	0,43	0,67	-
$\psi,°$	113	115	117	135	-
γ_{gb}/γ_s	1.1	1.07	1.05	0.77	-

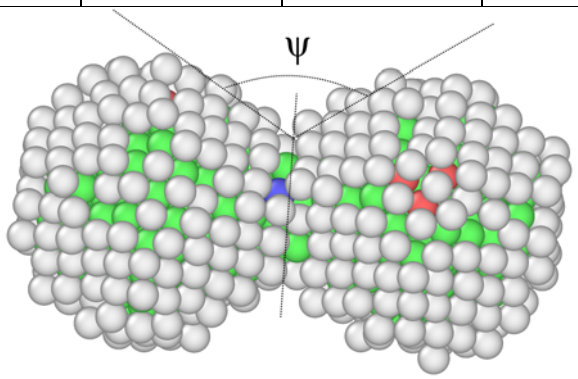


Рис. 2. Мгновенная конфигурация системы двух наночастиц Cu_{381} при температуре 894 К. Двугранный угол $\psi = 113°$, начальное расстояние между частицами 0.0 нм. Зеленые атомы, принадлежащие ГЦК структуре, красные – ГПУ, синие – ОЦК

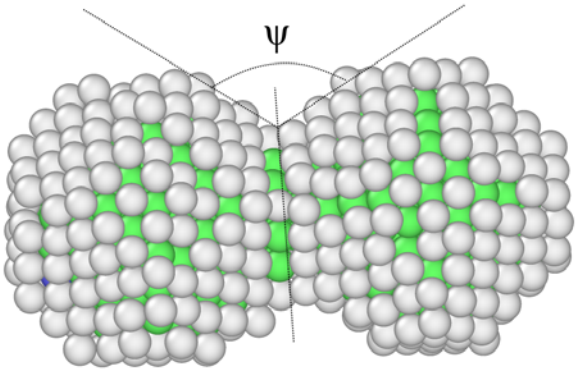


Рис. 3. Мгновенная конфигурация системы двух наночастиц Cu_{381} при температуре 894 К. Двугранный угол $\psi = 115°$, начальное расстояние между частицами 0.3 нм. Зеленые атомы, принадлежащие ГЦК структуре, красные – ГПУ, синие – ОЦК

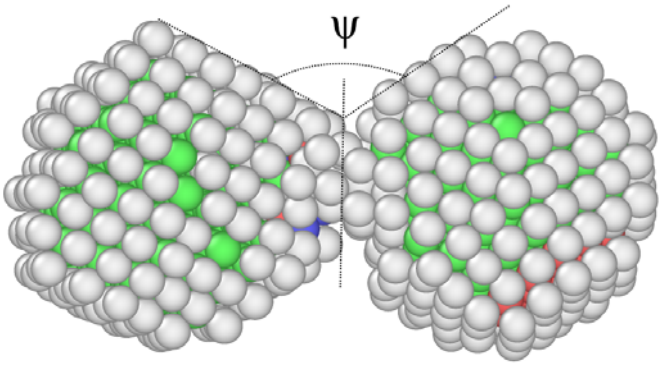


Рис. 4. Мгновенная конфигурация системы двух наночастиц Cu_{381} при температуре 894 К. Двугранный угол $\psi = 117°$, начальное расстояние между частицами 0.6 нм. Зеленые атомы, принадлежащие ГЦК структуре, красные – ГПУ, синие – ОЦК

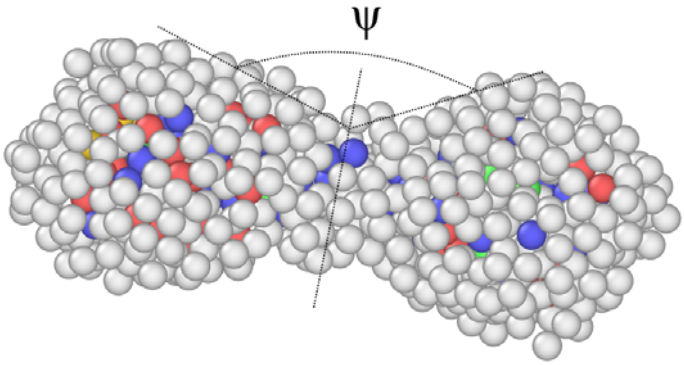


Рис. 5. Мгновенная конфигурация системы двух наночастиц Cu_{381} при температуре 1260 К. Двугранный угол $\psi = 135°$, начальное расстояние между частицами 0.9 нм. Зеленые атомы, принадлежащие ГЦК структуре, красные – ГПУ, синие – ОЦК

В таблице 2 представлены параметры двух наночастиц Au_{381} в процессе коалесценции. Нужно отметить, что система нанокластеров золота ведет себя схожим образом при увеличении начального расстояния между частицами, что и система меди.

Таблица 2. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для двух наночастиц Au_{381} в окрестности температуры плавления

Величина	$d = 0,0$ нм	$d = 0,3$ нм	$d = 0,6$ нм	$d = 0,9$ нм	$d = 1,2$ нм
x/r	0,6	0,61	0,64	0,68	-
ψ,°	118	120	142	144	-
γ_{gb}/γ_s	1,03	0,99	0,65	0,62	-

В качестве примера было проведено моделирование процесса коалесценции для различных по размеру наночастиц золота ($N_1 = 43$, $N_2 = 675$). Значения двугранного угла представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Значения отношения энергии границы кристалла к поверхностной энергии, двугранного угла, полученные в процессе коалесценции различных по размеру наночастиц золота

Величина	$d_1 = 0,0$ нм				$d_2 = 0,3$ нм	
	$T = 410K$	$T = 762K$	$T = 880K$	$T = 1026K$	$T = 938K$	$T = 997K$
ψ,°	139	132	123	173	113	154
γ_{gb}/γ_s	0,70	0,81	0,95	0,12	1,10	0,45

Анализируя мгновенные конфигурации, можно сделать вывод о том, что в случае если первоначальная конфигурация атомов соответствует отсутствию зазора между частицами, то первоначально формируется манжета с двугранным углом $\psi = 139°$. При последующем увеличении температуры происходит «перетекание» вещества частицы с меньшим количеством атомов, двугранный угол, в этом случае, постепенно растет и достигает, по-видимому, своего максимального значения ($\psi = 173°$). При температуре порядка 1140 K и выше, теряется смысл говорить о наличии манжеты между частицами, поскольку фактически произошло полное спекание частиц. Для случая, когда в начальный момент времени конфигурация системы предполагает наличие зазора между наночастицами, манжета формируется при более высокой температуре. «Эффективная длина» манжеты, будет несколько больше, чем в первом случае, а соответственно величина двугранного угла, в момент формирования манжеты, несколько меньше $\psi = 113°$. При этом, спекание частиц происходит при более высокой температуре, порядка 1090 K и предельное значение двугранного угла, для данного случая, имеет значение ниже, чем в первом случае $\psi = 154°$.

Полученные зависимости двугранных углов манжеты от величины расстояния между нанокластерами в начальной конфигурации позволяют оценить размерную зависимость энергии границы нанокластера к поверхностной энергии. С ростом относительного размера манжеты, отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается, а при определенном расстоянии между частицами формирование манжеты, как результата коалесценции, не происходит.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-33-00742-мол-а).

Литература

1. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface. // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – №. 12. – P. 6265-6270.
2. Asoro M.A. Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: *in suti* observation by aberration-corrected HAADF STEM. // Nanotechnology. – 2010. – V. 21. – P. 025701-1-025701-6.

ON THE DYNAMICS OF CHANGE IN THE NECK PARAMETERS DURING COALESCENCE PROCESS FOR GOLD AND COPPER NANOPARTICLES

Kolosov A.Yu.[1], Sdobnyakov N.Yu.[1], Komarov P.V.[1], Sokolov D.N.[1] Myasnichenko V.S.[1,2]

[1]Tver State University, Tver
[2]Scientific Production Company «Katren», Novosibirsk

The simulation of the coalescence process for gold and copper nanoparticles using different initial configuration by Monte-Carlo method was carried out. The interaction between nanoparticles was described by many-body Gupta potential. It was determined that in some cases the nanoparticles coalescence could happen under much lower temperatures than the temperature of crystal-liquid phase transition for the current size of nanoparticles. Moreover, the coalescence doesn't happen at all at certain distances between nanoparticles of an initial configuration. The evolution of the neck formed at the coalescence of different-sized particles was investigated.

УДК 542.42; 546.791

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕССЫ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В РАСТВОРАХ УРАНИЛПЕРХЛОРАТА В АЦЕТОНЕ

Комяк А.И., Вилейшикова Н.П., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск

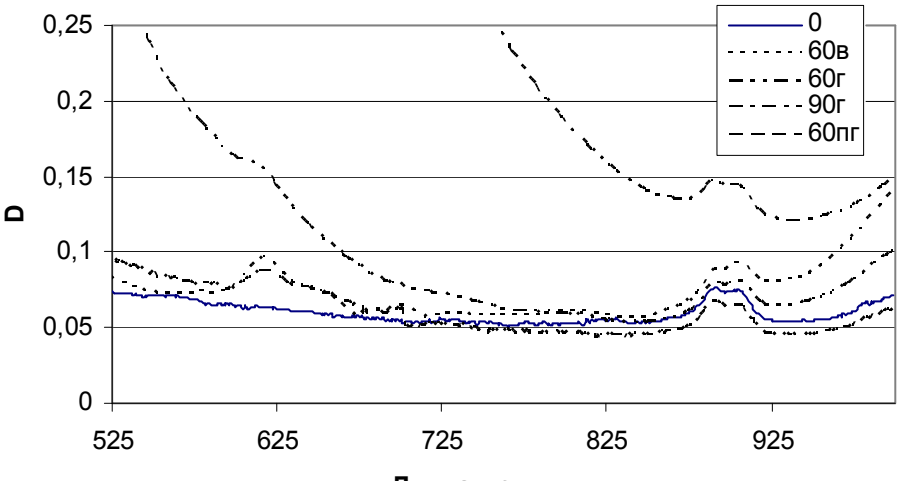
Методом спектроскопии электронного поглощения изучено влияние кислорода воздуха на процессы фотохимического образования нанокластеров соединений урана переменной валентности в растворах уранилперхлората в ацетоне. В системах $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ацетоне с добавлением нитрата кальция в ацетоне при облучении их излучением (область 420-440 нм) в герметичных кюветах происходит фотополимеризация ацетона, а катализатором процесса являются возбужденные комплексы уранила. В спектрах тех же образцов растворов облученных в кюветах с доступом кислорода воздуха наблюдается появление полос, принадлежащих комплексам трех- четырех- и пятивалентного урана.

В работе [1] было показано, что модельные жидкие радиоактивные органические отходы (ЖРОО), содержащие кетонные растворители (ацетон) и уранил могут, при оптическом облучении в области 400-420 нм, переведены в желеобразные, содержащие продукты поликонденсации кетонов и уран в различных валентных состояниях. Ионы уранила могут служить на свету либо окислителями, либо сенсибилизаторами реакции окисления другими окислителями, в частности молекулярным кислородом (автоокисление). В связи с наложением этих двух явлений результаты фотохимических исследований в случае наличия доступа воздуха к системе могут быть разнообразными.

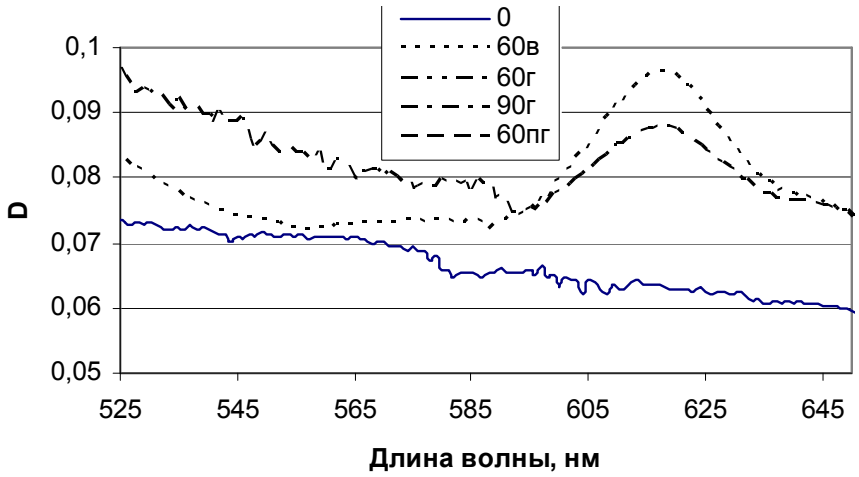
Для исследования влияния кислорода воздуха и физико-химических свойств растворов на процессы фотохимического образования комплексов урана нами были использованы спектры электронного поглощения. В качестве объектов исследования нами были выбраны растворы уранилперхлората в ацетоне с добавлением нитрата кальция (2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл раствора $Ca(NO_3)_2$ (2М) в ацетоне).

Регистрация спектров электронного поглощения в области 335-1000 нм осуществлялась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»).

Облучение проводилось в герметичных кюветах с доступом воздуха (в), с ограниченным доступом воздуха (пг) и без доступа (г). Совместные результаты для сравнения для всех исследованных систем представлены на рис.



а



б

Рис. Спектры поглощения комплексов урана переменной валентности в различных растворах: а - 60в и 60пг – с доступом воздуха; 60г и 90г – без доступа воздуха (время облучения в мин); б – 60в и 60пг в области 625 нм

Сравнение спектров свидетельствует о различии видов образующихся комплексов четырех- и пятивалентного урана и их координационного окружения. Видно, что в системах с доступом кислорода воздуха при облучении в области 625-650 нм появляются новые полосы, принадлежащие комплексам четырех и пятивалентного урана, а около 900 нм обнаруживается поглощение комплексов трехвалентного урана.

В системах без доступа воздуха слабая полоса 625 нм при облучении в течение 60 мин появляется на фоне сильного увеличения поглощения продуктами поликонденсации ацетона. В дальнейшем (90 мин), на фоне сильного поглощения света продуктами поликонденсации, она практически не наблюдается.

Результаты настоящих исследований можно объяснить следующим образом. Характерной особенностью реакций ионов уранила с органическими соединениями на свету является очевидное сочетание процесса прямого фотохимического окисления органических соединений ионами

уранила с сенсибилизированным разложением органического соединения при котором ионы U(VI) остаются без изменений [2, 3]. Можно предположить, что в реакциях такого типа возбужденные светом ионы уранила окисляют одну часть органической молекулы, а затем снова окисляются другой ее частью до U(VI). Таким образом, ионы уранила выступают как катализаторы дисмутации активируемой светом. Реакции обоих типов могут иметь место в отсутствие кислорода. В присутствии же последнего становится возможной реакция третьего типа – сенсибилизированное автоокисление органического восстановителя и сопутствующее восстановление U(VI) до U(V) и U(IV).

При восстановлении UO_2^{2+} в неводных средах, где, как правило, не содержится лабильных протонов, комплекс UO_2^{+} может сохраняться. Так, в [4] на примере уранилнитрата исследованы полярографические характеристики восстановления U(VI) → U(V) и связь их с некоторыми свойствами органических растворителей. Авторами [2] показано, что по величине 2,303 RT/αF (α – число электронов, принимающих участие в электродной реакции, F – число Фарадея, R – газовая постоянная) можно судить о процессе восстановления урана в формамиде и диметилсульфоксиде (ДМСО). В этом случае упомянутая реакция обратима и α = 1, что соответствует одноэлектронному процессу. В других растворителях (ацетонитриле, метаноле, этаноле, ацетоне) величина α несколько меньше 1, что связано с некоторой необратимостью, более отчетливо выраженной для процесса восстановления в ацетоне.

В заключение отметим, что введение небольших содержаний электролитов иной природы, дополнительно к основному электролиту, по-видимому, позволит влиять на изменение фотохимических свойств системы более тонким смещением равновесия в нужном направлении, что, в свою очередь, может отразиться на расширении возможностей утилизации ЖРОО.

Литература

[1] Зажогин А.П., Зажогин А.А., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Фотопреобразование и фотокаталитическая активность уранила в ацетоновых растворах. // Журн. прикл. спектр. – 2007 – Т. 74, № 5. – С. 565–568.

[2] Бучаченко А.Л., Худяков И.В. Фотохимия уранила: спиновая селективность и магнитные эффекты. // Усп. хим. - 1991. - Т. 60 №6. - С. 1105–1127.

[3] Рабинович Е., Белфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М.: Атомиздат. - 1968. - С. 218-316.

[4] Каневский Е.А., Ренгович Е.А., Павловская Г.Р. Полярографическое восстановление урана (VI) в органических растворителях. // Радиохимия. – 1975. – Т. 17, № 4. – С. 534-535.

INVESTIGATION INTO THE EFFECT OF OXYGEN ON THE PHOTOCHEMICAL FORMATION PROCESSES OF NANOCLUSTERS OF THE VARIABLE-VALENCE IURANUIUM COMPONDS IN ACETONE SOLUTIONS OF URANYL PERCVHLORAYE

Komyak A.I., Vileishikova N.P., Zajogin A.P.

Belarusian State University, Minsk, Belarus

Using the electronic absorption spectroscopy method, the effect exerted by the atmospheric oxygen on the processes of the photochemical formation of nanoclusters of the variable-valence uranium compounds in acetone solutions of uranyl perchlorate has been studied. Irradiation of the systems $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ *in acetone with the addition of calcium nitrate in acetone in the region from 420 to 440 nm in a sealed cell leads to photopolymerization of acetone, the excited uranyl complexes being catalysts of the process. At the same time, spectra of the same solutions samples irradiated in cells with free access of oxygen reveal the bands attributed to the complexes of tri-, tetra-, and pentavelent uranium.*

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСФОКУСИРОВКИ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ AlO В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА АЛЮМИНИЙ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е.С., Фадаиян А.Р., Баззал Ходор

Белорусский государственный университет, Минск

Изучено влияние расфокусировки сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Показана возможность увеличения доли радикалов AlO в плазме при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на мишень. Определены условия влияния параметров лазера и процессов на поверхности и в плазме на формирование определенного ионного и молекулярного состава плазмы.

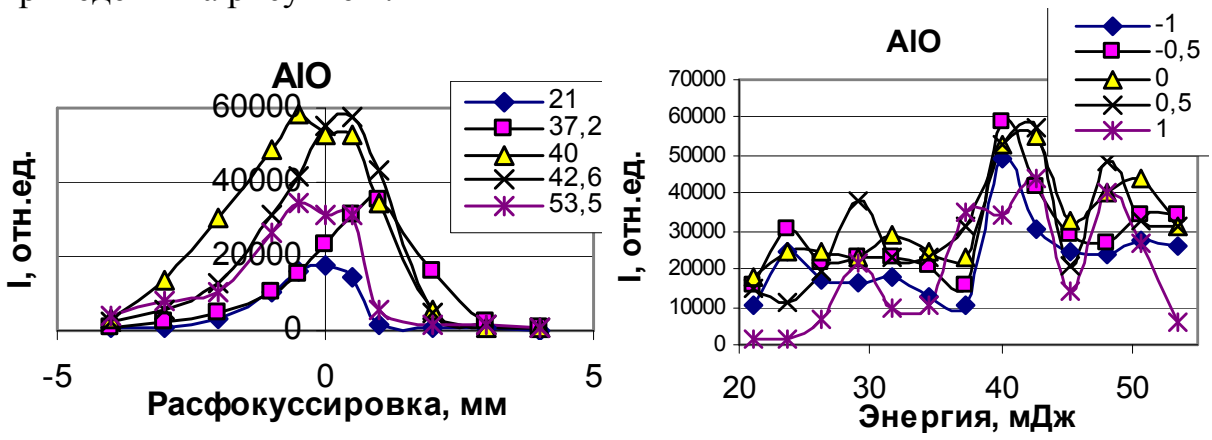
Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [1, 2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров AlO для использования в технологиях получения нанокристаллов и напыления тонких пленок.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). В качестве источника возбуждения плазмы в спектрометре используется двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм.

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала AlO изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в атмосфере воздуха. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах являются полосы с длинами волн 484,21 нм и 486,64 нм.

При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность полос наблюдается для интервала между импульсами 6-12 мкс. С использованием интервала 8 мкс нами проведено исследование процесса образования радикалов AlO от энергии импульсов в зависимости от расфокусировки их. Данные проведенных исследований приведены на рисунке 1.



а б

Рис. 1. Зависимость интенсивность полос AlO (484,21 нм), в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов. В рамке: а - энергия, мДж; б – величина расфокусировки, мм

Как видно из полученных данных процесс образования радикалов AlO с увеличением энергии увеличивается, в то же время зависимость от расфокусировки (плотности мощности) неоднозначна.

На рисунке 2 приведены зависимость интенсивность линий Al II (466,3 нм) и Al III (452,92 нм) в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов.

При сопоставлении рисунков обращает внимание хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос радикалов и существенным уменьшением интенсивности линии Al III (452,92 нм).

Полученный результат может быть объяснён тем, что наибольшее влияние в данном случае оказывает плотность энергии в месте воздействия излучения на поверхность, а также форма кратера (при расфокусировке вглубь пластины). Следует отметить, что с расфокусировкой лазерного излучения интенсивности ионных линий алюминия уменьшаются значительно медленнее, чем интенсивности линий оксида алюминия, что говорит о большей зависимости образования молекулярных соединений в плазме от плотности мощности и геометрии кратера.

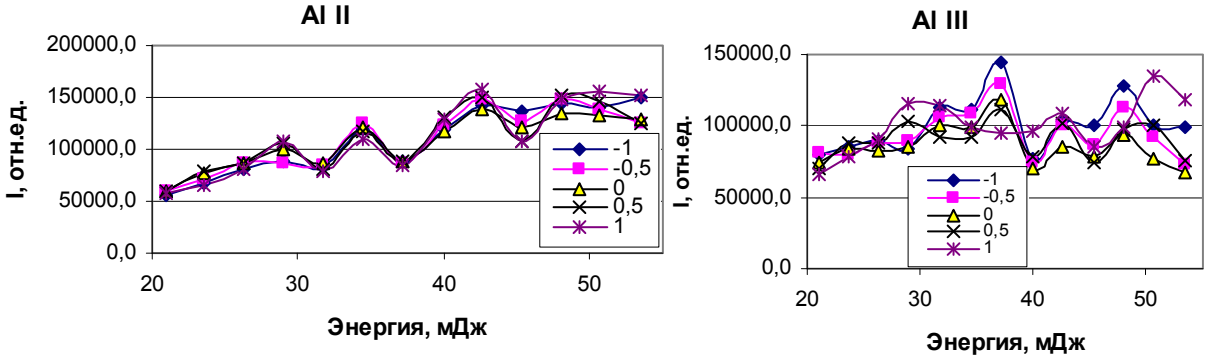


Рис. 2. Зависимость интенсивность линий Al II (466,3 нм) и Al III (452,92 нм) в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов (в рамке величина расфокусировки в мм)

Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов AlO указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала. Картина плазмообразования в воздушной среде существенно усложняется из-за явления последействия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, что вызывается накоплением аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей. При этом воздействие последующего импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкопороговому оптическому пробою воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований. Одним из них является обычный факел лазерной плазмы на аблируемой поверхности и затем на дне формируемого отверстия, а другим – плазменно-пылевое облако, также возникающее на оси лазерного пучка, но отстоящее от поверхности на определенное расстояние. В этом случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности, приводит с одной стороны к дополнительной экранировке, а с другой, по видимому более важной, к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности многокомпонентной мишени, при воздействии на нее двух последовательных импульсов на поверхность показали возможность контроля и управления характеристиками плазмы. Из приведенных результатов видно, что последовательное воздействие на мишень серии сдвоенных лазерных импульсов с временным интервалом между ними 6-10 мкс приводит к существенному увеличению поступления радикалов AlO в плазму.

В целом положительные результаты первых экспериментов следует рассматривать в качестве основы для дальнейшей работы по усовершенствованию процесса безвакуумного лазерного напыления и оптимизации

технологических параметров. Возможно также существенное расширение круга осаждаемых покрытий, включая, например, и такие как нитрид алюминия, получение которых предполагает химическое взаимодействие испаряемых частиц мишени с окружающим газом.

Литература

1. Жерихин А.Н.. Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. - М. ВИНИТИ. 1990. - 107 с.
2. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. - Новосибирск. 1990. – 182 с.
3. Воробьев В.С. Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями. // УФН. – 1993 - Т.163, № 12. – С.51–83.

INVESTIGATION INTO THE INFLUENCE OF THE DEFOCUSING EFFECT ON THE FORMATION OF AlO RADICALS IN THE PLASMA WHEN ALUMINUM IS SUBJECTED TO DOUBLE LASER PULSES IN THE AIR

Voropay E.S., Fadaijan A.P., Bazzal Khoder

Belarusian State University, Minsk

The defocusing effect of double laser pulses on the formation of a specific component and charge composition of the surface laser plasma has been studied by laser spark spectrometry with the use of a LSS-1 spectrometer. The possibility to increase the portion of AlO radicals in the plasma due to gradual exposure of the target to a series of double laser pulses has been demonstrated. The conditions for the influence of laser parameters and of processes at the surface and within the plasma on the formation of a specific ionic and molecular composition of the plasma have been determined.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ ЦИНКА ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ И МЕДЬЮ ИЗ ИХ ГИДРОКСИДОВ, ОСАЖДЕННЫХ В ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦАХ, ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Булойчик Ж.И.

Белорусский государственный университет, Минск

Проведены спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества различных солей цинка, железа и меди, при воздействии на нее двух последовательных лазерных импульсов. Показана возможность развития методов получения нанокластеров оксидов металлов. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количество, так и состав кластеров оксидов металлов.

Оксид цинка является многофункциональным полупроводниковым материалом и привлекает внимание исследователей в связи с обширной сферой возможных применений. Для улучшения его характеристик модифицируют свойства поверхности путем энергетических воздействий, легирования или модификации процесса изготовления. Легирование оксида цинка различными элементами позволяет расширить его функциональные свойства. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами (высокое давление и температура) на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов [1-4].

Для оценки возможности получения нанокластеров ZnO легированных медью и железом нами проведены исследования систем, содержащих указанные металлы осажденных в пористом образце.

Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) пористых мишеней, содержащих нано количества соединений металлов, непосредственно в воздухе.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм.

Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей $CaCl_2$, $FeCl_3$ и $ZnCl_2$ с использованием в качестве анионов-осадителей гидроксидов калия в атмосфере воздуха при энергиях импульсов излучения 35 мДж и временном интервале между сдвоенными импульсами 8 мкс [6].

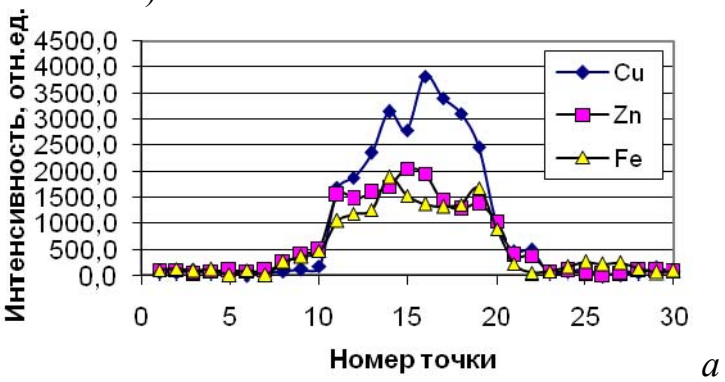
В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов нами выбраны беззольные фильтры — диаметр пор 5-10 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра диаметром 20 мм наклеивался с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносились растворы солей.

Использована следующая методика приготовления образцов. На фильтр наносилось 10 мкл гидроксида калия, затем проводилась сушка при температуре 40 ^{0}С в течении 15-20 мин. Поверх высушенного слоя наносилось 10 мкл раствора соли меди, цинка, железа или их смеси. Анализ по диаметру пробы проводили в 30 точках.

Результаты оценки распределения металлов при образовании гидроксидов цинка, меди и железа приведены на рис. *а*. Наблюдается определенная корреляционная зависимость размера капли от типа и растворимости образующихся гидроксидов элементов. Диаметр пятна тем больше, чем больше растворимость соответствующего гидроксида металла: гидроксид железа > гидроксид цинка > гидроксид меди. Катионы калия в виде растворов хлоридов при этом диффундируют на периферию высыхающей капли.

Полученные результаты на качественном уровне можно объяснить следующим образом. Вблизи поверхности образца с сухим остатком солей, содержащих в качестве компонентов металлы, пробой факела эрозионных металлических атомарных паров и нанокластеров происходит при небольшом превышении интенсивности лазерного излучения над значением, необходимым для образования факела [1, 2]. Общая черта всех моделей, описывающих пробой в аэродисперсных средах, – нагрев и испарение аэрозольных частиц. Большинство авторов рассматривают аэрозольные частицы как фактор, облегчающий повторный пробой за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц [3]. При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, давления ударной волны, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии [4]. Наличие таких частиц приво-

дит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5}–10^{-8} с).



а

б

Рис. Интенсивности линий: *а* - Zn I (λ=334,5 нм), Cu I (λ=324,754 нм), Fe I (λ=384,105 нм) в спектрах смеси солей по диаметру образца 20 мм для гидроксидов калия; *б* – K I (λ=344,67 нм) для гидроксида калия после реакции осаждения меди

Все эти процессы могут проходить и в объеме пористой мишени с ограниченной миграцией оксидов металлов и высокой подвижностью газовых компонентов, в частности хлоридов. Все указанные процессы влияют на время пребывания атомов в объеме плазмы определяющей интенсивность линий.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества различных солей металла, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали возможность развития методов получения нанокластеров металлов малых размеров. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и размерами кластеров оксидов металла. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов металлов, так и композиционного состава.

Двухимпульсный характер метода дает более высокую плотность частиц в факеле и степень ионизации, что позволяет равномернее напылять

пленки малых толщин. Высокая скорость частиц позволяет повысить предел растворимости трудно растворимых компонент в ZnO.

Литература

1. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. - Новосибирск. 1990. – 143 с.
2. Жерихин А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. - М. ВИНИТИ. 1990. - 107 с.
3. Анисимов С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции. // УФН. - 2002. - Т.172, №3. – С.301-333.
4. Воробьев В.С. Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями. // УФН. – 1993 - Т.163, №12. – С.51–83
5. Климентов С.М. Гарнов С.В., Конов В.И., Кононенко Т.В. и др. Роль низкопорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН. – 2004. - Т. 60 – С.13-29.
6. Алексеев В.Н. Количественный анализ. / В.Н. Алексеев. - М.: Химия. 1972. – 274 с.

SYNTHESIS OF NANOCLUSTERS OF ZINC OXIDES DOPED WITH IRON AND COPPER FROM THEIR HYDROXIDES INTRODUCED INTO POROUS SAMPLES AT LASER ABLATION

Zajogin A.P., Trinh Ngok Hoang, Patapovich M.P., Buloichik J.I.

Belarusian State University, Minsk, Belarus

Spectroscopic studies of the surface laser plasma formed close to the porous body containing nanoquantities of different zinc, iron, and copper salts under the effect of two sequential laser pulses have been conducted. The possibility for the development of methods aimed at the production of metal oxide nanoclusters has been shown. The numbers and the compositions of the clusters of metal oxides may be varied depending on the concentration of the starting metals.

УДК 537.611.2.

К ТЕОРИИ ЛОКАЛЬНЫХ СПИНОВЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПРОВОЛОКАХ

Танрывердиев В.А., Тагиев В.С., Керимова Г.Г.

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку
v_tagiyev@yahoo.com

Локальные спиновые возбуждения в ферромагнитных полупроводниковых нанопроволоках были исследованы с помощью метода функции Грина. Нанопроволока смоделирована в виде гексональной структуры в поперечном сечении. Получено дисперсионное уравнение для спиновых возбуждений и температурная зависимость намагниченности нанослоёв. Полученные результаты численно интерпретированы для специально выбранных параметров.

В последние годы синтез магнитных наноматериалов (таких как нанопроволоки, нанотрубки, наночастицы, наноплёнки, наноленты и т.д.) вызвало широкий исследовательский интерес, в плане, как чисто физико-химических свойств данных материалов, так и их применения в техники и быту [1-3]. Материалы, проявляющие, как полупроводниковые, так и магнитные свойства могут играть большую роль в современной электронике, в частности спинтронике. [6, 7].

Теоретически, различные магнитные системы могут быть смоделированы, как специально выбранные упорядоченные формы с заранее установленным числом и конфигурацией упорядоченных спинов, которые могут быть изучены различными современными математическими методами (формализм Гриновой функции, метод Монте Карло, теория усреднённого эффективного поля и т.д.) [8-11]. Изучение спин-волновых процессов в подобных объектах, в частности нанопроволоках (М.Н.П.) представляет большой интерес в плане более глубокого понимания данного типа объектов, которые обладают многими нестандартными свойствами, по сравнению с подобными объёмными материалами [4,5]. Исследования наноструктур показало заметное отличие статических магнитных свойств, а также существенное преимущество наноразмерных структур перед объёмными материалами [6-8].

Рассмотрим гексональную кубическую ферромагнитную полупроводниковую нанопроволоку представленную на рис. 1.

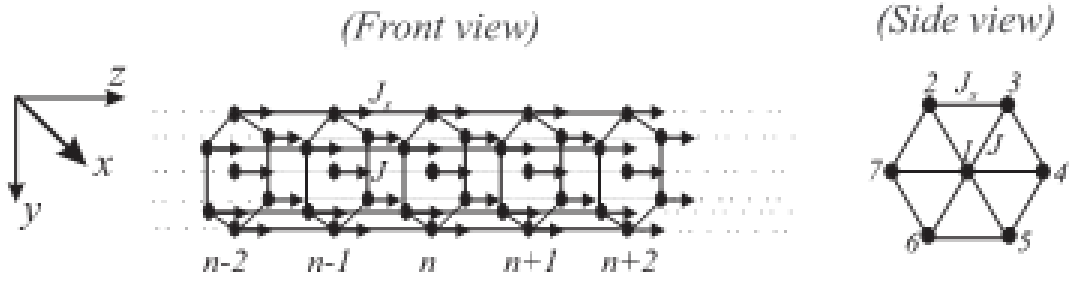


Рис. 1

Гамильтониан, описывающий рассматриваемую систему имеет следующий вид:

$$H_M = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{i,j}\ S_i S_j - g\mu_B H_0 \sum_i S_i^z,\ H_I = -I\sum_i S_i s_i - g_e \mu_B H_0 \sum_i s_i^z \quad (1)$$

есть гейзенберговский гамильтониан для локализованных спинов d и f типов оболочек. H_I гамильтониан, представляющий (s–d) и (s-f) взаимодействия и Зеемановскую энергию проводящих электронов. H_0 – есть внешнее поле, приложенное вдоль рассматриваемой проволоки, J, I – есть энергия соответствующих обменных взаимодействий. Для изучения спиновых возбуждений системы мы введём два типа Гриновских функций:

$$G_{i,j}(t) = \langle\langle S_i^+(t)|S_j^-(0)\rangle\rangle \text{ и } G'_{i,j}(t) = \langle\langle s_i^+(t)|S_j^-(0)\rangle\rangle$$

Комбинированные уравнения движения для трансформированных Гриновских функций в энергетическом представлении и в приближении смешанных фаз (ПСФ) имеет следующий вид [12]:

$$\left\{\omega - g\mu_B H_0 - I\langle s_i^z\rangle - \sum_\delta J_{i,i+\delta}\langle S_{i+\delta}^z\rangle - \frac{I^2\langle S_i^z\rangle\langle s_i^z\rangle}{\omega - g_e\mu_B H_0 - I\langle S_i^z\rangle}\right\} G_{i,j}(\omega)$$
$$+ \langle S_i^z\rangle \sum_\delta J_{i,i+\delta} G_{i,i+\delta}(\omega) = 2\langle S_i^z\rangle \delta_{ij} \quad (2)$$

Необходимо отметить, что в ПСФ предполагается, что локальные спины реагируют только на полное магнитное поле, которое является суммой внешнего и внутренних локальных эффективных полей.

Применяя уравнение (2) в случае с нанопроволокой, приняв во внимание всё вышесказанное, можно получить довольно громоздкую систему из 7 уравнений для ФГ решение, которой позволяет получить спектр магнитных возбуждений для данной системы.

Необходимо также отметить, что система также периодична в z направлении с постоянной решётки равной a. В соответствие с Блоховской теоремой, применяемой для плоских волн имеем[13-14]:

$$G_{n\pm1,m}^{(1,2,3,4,5,6,7),\tau} = \exp[\pm ika]\, G_{n,m}^{(1,2,3,4,5,6,7),\tau}\ . \quad (3)$$

Используя (3), для системы уравнений Гриновской функции получим:

$$G_{n,n}^{1,1}(\omega) = \sum_{l=1}^{2}\left(\frac{a(\omega_{kl}^+)}{\omega - \omega_{kl}^+} + \frac{a(\omega_{kl}^-)}{\omega - \omega_{kl}^-}\right) \quad (4.1)$$

$$G_{n,n}^{2,2}(\omega) = \sum_{l=1}^{2}\left(\frac{b(\omega_{kl}^{+})}{\omega - \omega_{kl}^{+}} + \frac{b(\omega_{kl}^{-})}{\omega - \omega_{kl}^{-}}\right) \qquad (4.2)$$

Здесь n и m есть индексы слоёв, а τ и τ' – индекс позиции спина в слоях n и m пробегающих от 1 до 7, соответственно. Как показано на рис.1 J и J_s есть обменная связь между двумя ближайшими атомами в центре и на поверхности «каркаса» проволоки. Коофициенты $a(\omega_{kl}^{\pm})$ и $b\ (\omega_{kl}^{\pm})$ зависят от средних значений спинов $\langle S^z\rangle$ и $\langle s^z\rangle$, а также от обменных интегралов и частот элементарных спиновых возбуждений.

Для нахождения среднего значения спина определим корреляционную функцию $\langle S^- S^+\rangle$, используя спектральную теорему [14,15]:

$$\langle S_{n,1}^{-} S_{n,1}^{+}\rangle = \frac{2S}{N}\sum_{k}\sum_{l=1}^{2}\left(\frac{a(\omega_{kl}^{+})}{exp(\beta\omega_{kl}^{+}) - 1} + \frac{a(\omega_{kl}^{-})}{exp(\beta\omega_{kl}^{-}) - 1}\right)$$

$$\langle S_{n,\tau}^{-} S_{n,\tau}^{+}\rangle = -\frac{2S}{N}\sum_{k}\sum_{i=1}^{5}\left(\frac{b(\omega_{kl}^{+})}{exp(\beta\omega_{kl}^{+}) - 1} + \frac{b(\omega_{kl}^{-})}{exp(\beta\omega_{kl}^{-}) - 1}\right)\ ;\ \tau = 2,3,..,7 \qquad (5)$$

Согласно с теорией Каллена [16] среднее значение спина может быть вычислено, используя следующее уравнение:

$$\langle S^z\rangle = \frac{(S+1+\Phi)\Phi^{2S+1} + (S-\Phi)(1+\Phi)^{2S+1}}{\Phi^{2S+1} - (1+\Phi)^{2S+1}}, \qquad (6)$$

где $\Phi = \frac{\langle S^- S^+\rangle}{2\langle S^2\rangle}$.

Полное среднее значение спинов одной плоскости нанопроволоки выбранной конфигурации (заданной концентрации) может быть вычислено как:

$$\langle S^z\rangle = \frac{S_1^z + 6S_2^z}{7}. \qquad (7)$$

Уравнение (6) и (7) может быть решено самосогласованно, получив при этом среднее значение спина при некоторой температуре. Если $S = 1/2$, то

$$\langle S^z\rangle = \frac{1}{2} - \langle S^- S^+\rangle.$$

Как показано на рис 2. частотные спин-волновые ветви, построенные в зависимости от *ka* для рассматриваемых нанопроволок.

Как показано, спин-волновые ветви появляются в двух диапазонах малых и больших частот. Обе, как низкие, так и высокие частоты имеют минимум при равенстве нулю волнового вектора.

Спин-волновые частоты увеличиваются с увеличением волнового вектора, констант обменных связей между локализованными спинами, а также между локализованными спинами и спинами электронов проводимости (*sd*) и *(sf)* связи.

Температурная зависимость намагниченности в рассматриваемых нанопроволоках показана на рис. 3.

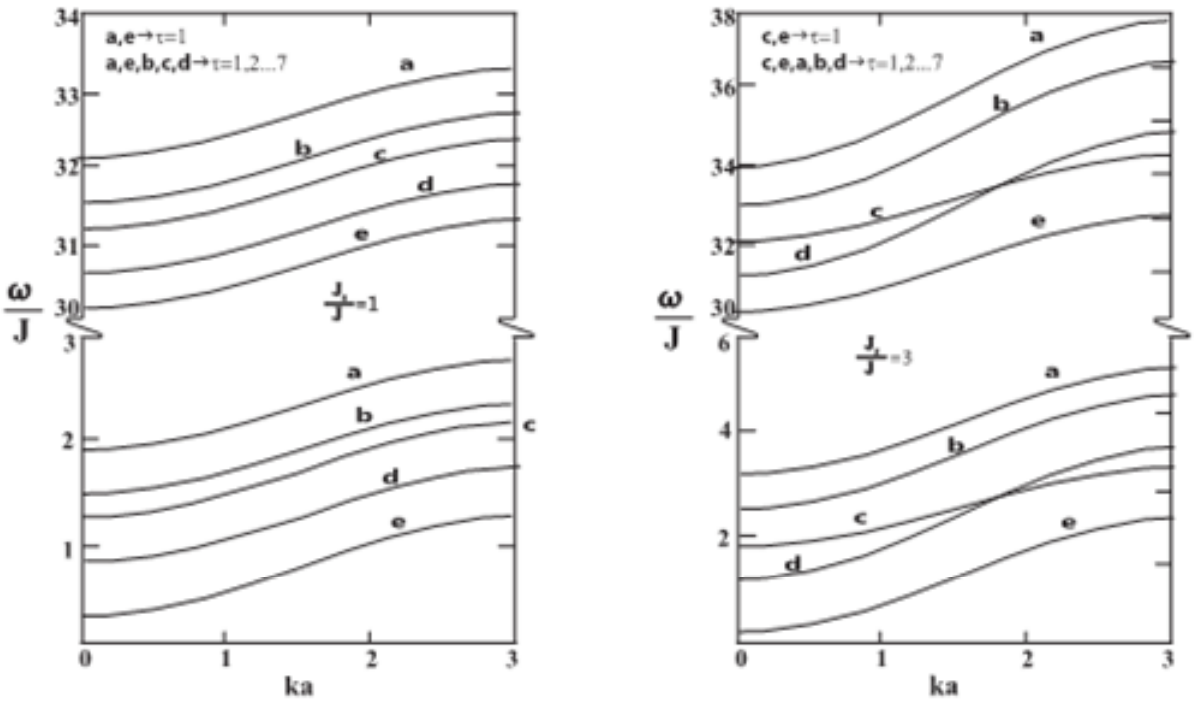


Рис. 2

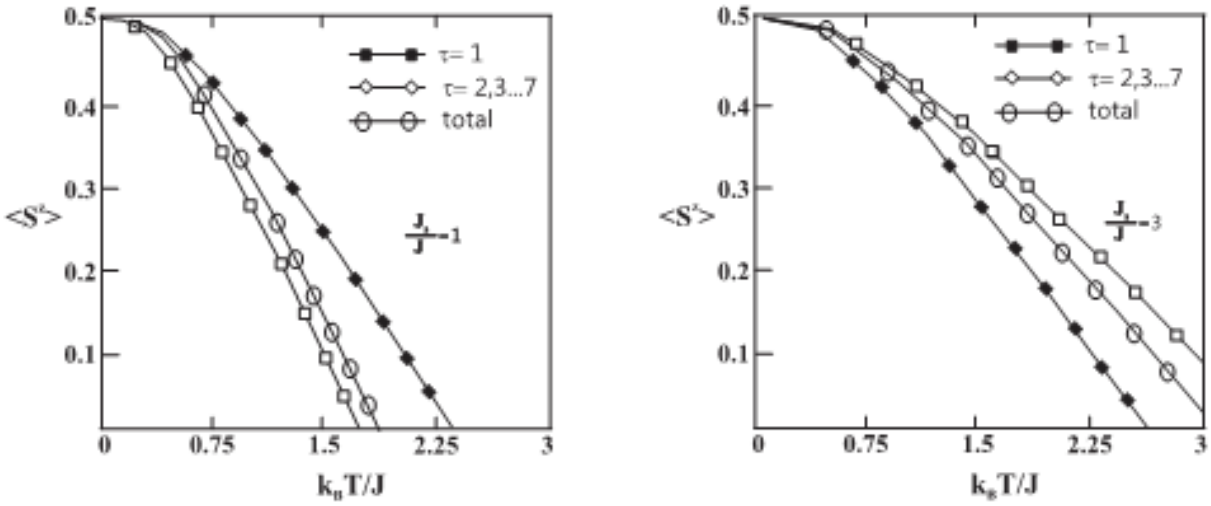


Рис. 3

Спонтанная намагниченность спинов при нулевой температуре, есть $\langle S^z \rangle = 0{,}5$. В случае $J_s = J$ намагниченность внутреннего (центрального) спина (τ=1) нанопроволоки сильнее, чем поверхностных спинов (τ =2,3,....7).

С возрастанием обменного взаимодействия между поверхностными локализованными спинами, их намагниченность значительно сильнее, чем у объемных локализованных спинов рис.3(в). С другой стороны слабое (s-d) и (s-f) взаимодействия, также уменьшают локальную намагниченность, которая стремится к нулю при низких температурах.

Литература

1. Z.Liu, D.Zhang, S. Han, C. Li, B. Lei, W. Lu, J. Fang, C.Zhou, J. Am. Chem. Soc.,127, 6 (2005).
2. R. Skomski, J. Phys.: Condens. Matter. 15, 841 (2003).
3. 3.S. I. Denisov, T.V. Lyutyy, P. Hanggi, and K. N. Trohidou, Phys. Rev. B 74, 104406 (2006)
4. So Takei and V. Galitski Phys. Rev. B 86, 054521 (2012)
5. T.D. Stanescu, R.M. Lutchyn, and S. Das Sarma Phys. Rev. B 84, 144522 (2012)
6. V.S.Tkachenko, V.V. Kruglyak, A.N. Kuchko Phys. Rev. B 81, 024425 (2010)
7. Z. K. Wang, M. H. Kuok, S. C.Ng, D. J. Lockwood, M. G. Cottam, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, Phys. Rev. Lett. V.89, n.2, 027201 (2002)
8. O. A. Tretiakov and Ar. Abanov Phys. Rev. Lett. 105, 157201 (2010)
9. H. Leblond, V. Veerakumar, M.Manna Physical Review B 75, 214413 (2007)
10. T. M. Nguyen and M.G. Cottam Phys. Rev. B 71, 094406 (2005)
11. T. M. Nguyen and M.G. Cottam Journal of Magnetic Materials 272-276, p.1672-1673, (2004)
12. J.M. Wesselinova, E.Kroumova, N. Teofilov, W. Nolting. Phys. Rev. B 57, 11 (1998).
13. V.A. Tanriverdiyev, V.S. Tagiyev, S.M. Seyid- Rzayeva, FNT 12(2003)
14. H.T. Diep Phys.Lett. A.138, 69 (1989)
15. R. Schiller and W. Nolting Phys. Rev. B 60, 462-471(1999)
16. H.B. Callen Phys. Rev. B 130, 890 (1963)

LOCAL SPIN-WAVES EXCITATIONS IN A HEXAGONAL FERROMAGNETIC SEMICONDUCTOR NANOWIRES

Tanriverdiyev V.A., Tagiyev V.S., Kerimova G.Q.

Institute of Physics NAS of Azerbaijan, Baku

Local spin-waves excitations in a ferromagnetic semiconductor nanowires are studied by the Green function method. The nanowire is modeled as having a hexagonal cross section. The dispersion equation for spin excitation and temperature dependence of nanolayer magnetization are obtained. The results are illustrated numerically for a particular choice of parameters.

УДК 535.555

КРАЙ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ ($0 \le x \le 0,025$)

Матиев А.Х., Костоева Х.Я.

Ингушский государственный университет, Магас
matiyev-akhmet@yandex.ru

Изучен край собственной полосы поглощения монокристаллов $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ ($0 \le X \le 0,025$) в температурном интервале 4,2÷300К. Установлено, что смещение края собственной полосы поглощения в монокристаллах $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ ($0 \le X \le 0,025$) обусловлено образованием примесной полосы у потолка валентной зоны.

Пороговые значения энергий непрямых оптических переходов и край полосы поглощения $TlGaSe_2$ и $AgGaSe_2$ соответствуют 2,03 и 1,65 эВ [2,1]. Поэтому можно ожидать, что ширина запрещенной зоны монокристаллов твердых растворов $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ ($0 \le X \le 0,025$) будет уменьшаться.

Монокристаллы $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ ($0 \le X \le 0,025$) выращенные методом Бриджмена-Стокбаргера имеют слоистую структуру типа $TlGaSe_2$ и легко скалываются по плоскостям спайности на зеркальные пластинки пластинки, толщиной 20 мкм и выше и являются говыми образцами для исследований оптических свойств. Измерения проводились в естественном свете с использованием автоматизированного спектрометра СДЛ-2, приспособленного для этих целей Вектор световой волны находился в плоскости спайности кристалла.

На рис. 1 представлены спектры поглощения монокристаллов $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ ($0 \le X \le 0,025$) при T = 293 К и T = 5 К в диапазоне длин волн от 470 нм до 1150 нм (диапазон 750 – 1150 нм на рис. не представлен).

Как видно из графиков, вид спектров поглощения монокристаллов твердых растворов на основе $TlGaSe_2$ совершенно отличаются от спектров $TlGaSe_2$. Так, если для кристалла $TlGaSe_2$ коэффициент поглощения вблизи полосы фундаментального поглощения имеет резко возрастающий характер, то для кристаллов $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ (X=0,01; 0,025) начинает плавно возрастать уже в ближней ИК-области спектра. Следует отметить, что в кристаллах $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ (X=0÷0,025) с понижением температуры край фундаментального поглощения смещается в сторону коротких волн.

Для кристаллов $TlGaSe_2$ форма спектра поглощения с понижением температуры почти сохраняется, а для $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ (X = 0,01; 0,025) наблюдается тенденция сближения к линейному характеру. Спектры поглощения кристаллов $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ при 300 К имеют «горбовой» характер, однако с понижением температуры эти «горбы» заметно выпрямляются.

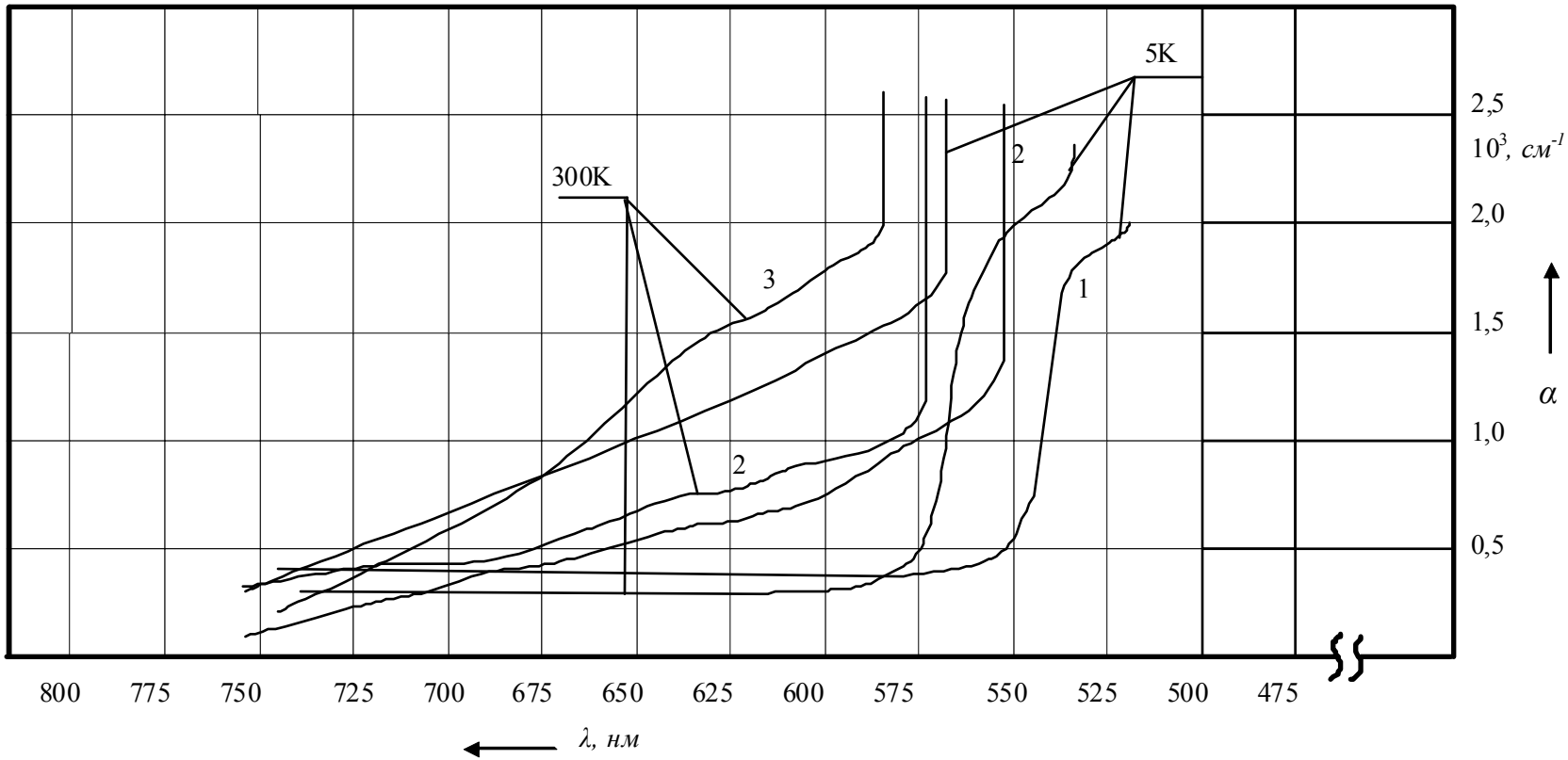


Рис. 1. Спектры поглощения монокристаллов
$Tl_{1-x}Cu_xGaSe_2$ 1-X= 0; 2-X= 0,01 3-X= 0,02.

На спектрах поглощения кристаллов $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ (X=0,01; 0,025), можно выделить два четко выраженных участка. Первый из них, отвечающий наиболее низким значением коэффициента поглощения ($\alpha < 0{,}75\cdot10^3$ см$^{-1}$), отражает длинноволновой участок спектра. На этом участке происходит медленное нарастание коэффициента поглощения. Второй участок ($\alpha > 0{,}75\ 10^3$см$^{-1}$) является более крутым. Здесь происходит резкое возрастание коэффициента поглощения. Исходя из вышеизложенного, можно предположить следующее, что частичное замещение атомов таллия атомами серебра в кристаллах $TlGaSe_2$, приводит к появлению примесной полосы в его запрещенной зоне. С увеличением концентрации серебра, растет и потолок примесной полосы. Следует отметить, что концентрация электронов у потолка намного меньше, чем в глубине примесной полосы в зоне проводимости. Начиная со значений энергий фотонов $h\nu$ = 1,08 и 1,15 эВ в кристаллах $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ (для X = 0,025 и 0,01 соответственно) начинается переброс электронов из потолка примесной полосы в зону проводимости. С ростом энергии в этом переходе начинают участвовать также электроны, которые находятся в глубине примесной полосы. В глубине примесной полосы концентрация электронов больше, что проявляется в спектрах поглощения, как медленное нарастание коэффициента поглощения. При значении энергии равной ширине запрещенной зоны, происходит прямой переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. Этим и можно объяснить резкое возрастание коэффициента поглощения.

Характеристические параметры, полученные в результате проведенного анализа кривых поглощения, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Энергетические характеристики края собственной полосы поглощения твердых растворов $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$

Соединение	E'_g,эВ (300К)	dE'_g/dT, эВ/К (77-300К)	$h\nu_ф$, мэВ	θ, К	E_g эВ (300К)	dE_g/dT, эВ/ К. (77-300К)	$E_{эк.}$ (мак) при 110К
$TlGaSe_2$	2,03	$-2{,}4\cdot10^{-4}$	19	223	2,160	$-2{,}7\cdot10^{-4}$	2,140
$Tl_{0,99}Ag_{0,01}GaSe_2$	2,01	$-2{,}3\cdot10^{-4}$	20	231	2,158	$-2{,}5\cdot10^{-4}$	2,138
$Tl_{0,98}Ag_{0,025}GaSe_2$	1,98	$-2{,}2\cdot10^{-4}$	22	236	2,155	$-2{,}3\cdot10^{-4}$	2,126

Как и в случае $TlGaSe_2$ температурный коэффициент экситонного поглощения имеет положительный знак. Эти полосы мы интерпретируем как экситонное поглощение.

В заключении следует отметить, что в кристаллах твердых растворов $Tl_{1-x}Ag_xGaSe_2$ ($0\le X\le0{,}025$) край полосы поглощения формируется прямыми и непрямыми переходами; причем в переходах участвует также экситон.

С целью получения дополнительных подтверждений о существовании роли экситонного поглощения в формировании края собственного поглощения $TlGaSe_2$, было проведено исследование влияния сильного электрического поля на структуру края полосы поглощения в них.

Для создания электрического поля в кристалле типа $TlGaSe_2$ образцы, имеющие форму прямоугольного параллепипеда, помещались в плоский конденсатор и изолировались от его обкладок полиэтиленовой пленкой толщиной $d_{пл}$= (4 – 6 мкм). В качестве обкладок конденсатора использовался прозрачный слой SnO_2, напыленный на пластинки из кварцевого стекла. Поверхности образцов и обкладок конденсатора смачивались маслом ВМ – 1, чем исключалась возможность существования воздушных зазоров. Толщина слоев масла $d_м$ = 1 мкм.

В предположении однородности поля в конденсаторе, максимальная (во времени) величина поля в образце определялась по формуле:

$$E = 1{,}41 \cdot U \cdot \varepsilon_т \cdot \varepsilon_{пл} / [\varepsilon_{обр.} d_т + \varepsilon_{обр.} d_м + (\varepsilon_т \cdot \varepsilon_{пл}) \cdot K]$$

Здесь $\varepsilon_{обр.}$, $\varepsilon_{пл}$, $\varepsilon_т$ - диэлектрические проницаемости образца, масла, пленки; U – эффективное значение напряжения.

Спектр электропоглощения снимали методом синхронного детектирования на установке (рис. 2). Регистрация велась на второй гармонике сигнала.

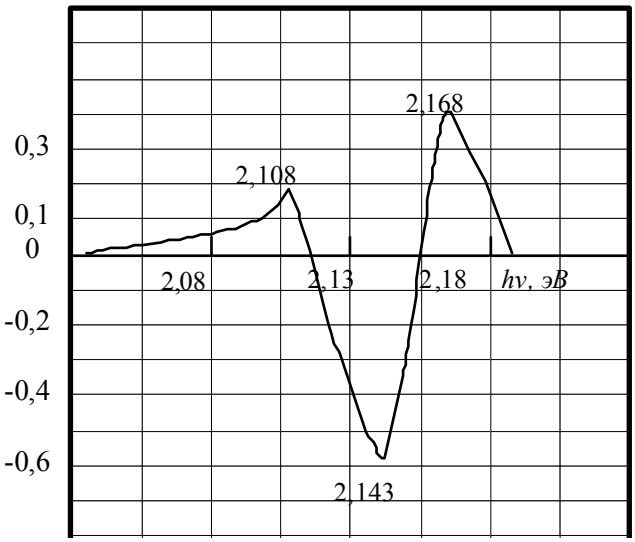


Рис. 2. Спектры электропоглощения $TlGaSe_2$; E=4·10^3 В/см.

В работах [3 - 5] показано, что учет кулоновского взаимодействия действия существенно меняет спектр электропоглощения по сравнению с эффектом Франца-Келдыша [6, 7]. Уширение экситонного пика проявляется в спектре как узкий отрицательный пик.

На рис. 2 представлены спектральные характеристики изменения поглощения под действием электрического поля.

В спектре электропоглощения TlGaSe наблюдаются два положительных и один глубокий (по сравнению с положительными пиками) отрицательный максимум (рис. 2).

Как следует из вышеприведенного анализа, исследование электропоглощения в соединениях $TlGaSe_2$ и β-$TlInS_2$ показывает, что максимум в спектрах края собственной полосы поглощения соответствует экситонному механизму.

Литература

1. Бахышов А.Э., Мусаева Л.Г., Лебедев А.А., Якобсон М.А. Исследование оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов $TlGaSe_2$. // ФТП. 1975. Т. 9. №8. С. 1548 – 1551.
2. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Изд-во Киев. Наукова думка. 1987. 608 с.
3. Dow S.D., Rodfield D. Electroabsortion in semiconductors, the excitonic absorption edge. // Phys. Rev. B. Sol Stat. (a). - 1970. - V.1. - №8. – P.3358-3371.
4. Ralph H.I. On The Theory of Franz-Kedysh effect. // J. Phys. (Proc. Phys. Soc.) c.1. - 1968. - V.1. - №2. - P.378-386.
5. Blossy D.P. Wennier Exciton in an Electric Field. // Phys. Rev. (b). - 1970. V.2. - №10. - P.3976-3990.
6. Franz W. Einfluss eines elektrischen Feldes auf eine optisch Absorption Skante. // Z. Naturforsch. - 1958. - V.13a. - №6. - P.484-490.
7. Келдыш Л.В. О влиянии сильного электрического поля на оптические характеристики непроводящих кристаллов. // ЖЭТВ. - 1958. - Т. 34. – В.5. - С.1138-1141.

ABSORPTION EDGE MONOCRYSTALS $TL_{1-X}AG_XGASE_2$ ($0 \le X \le 0,025$)

A.Kh. Matiyev, H.YA. Kostoeva

Ingush State University, 386001, Magas

matiyev-akhmet@yandex.ru

Studied the edge of the fundamental absorption band of single crystals Tl1-xAgxGaSe2 (0≤X≤0,025) in the temperature range 4,2 ÷ 300K. It was found that the shift of the fundamental absorption band edge in single crystals Tl1-xAgxGaSe2 (0≤X≤0,025) due to the formation of the impurity band from the valence band.

УДК 621.315.592

МЕХАНИЗМ ТОКОПЕРЕНОСА В МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНКАХ

Баринов А.Д.[1], Воронцов В.А.[1], Попов А.И.[1],
Пресняков М.Ю.[2], Шупегин М.Л.[1]

[1]Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва
[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

Исследовано влияние типа металла и его концентрации на электропроводность алмазоподобных кремний-углеродных нанокомпозитных плёнок. Показано, что модификация плёнок такими металлами, как тантал, гафний и молибден (до 23..33 ат.%), позволяет варьировать электропроводность на 9 порядков величины от 10^{-6} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ до 10^{3} Ом$^{-1}$см$^{-1}$. Предлагается объяснение формы концентрационной зависимости электропроводности в соответствии с теорией «множественной лестничной» перколяции.

Введение. Металлсодержащие кремний-углеродные нанокомпозитные плёнки получают одновременным плазмохимическим разложением кремний-органического вещества и магнетронным распылением металла [1]. Кремний-углеродные плёнки, не содержащие металла, находятся в аморфном состоянии [2] и являются диэлектриком с удельной проводимостью $10^{-12}..10^{-14}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$.

Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности металлсодержащих плёнок кремний-углеродных нанокомпозитов, её зависимости от концентрации металла в плёнке и от типа вводимого металла.

Изготовление образцов и методика эксперимента. Металлсодержащие кремний-углеродные плёнки получали на ситалловых подложках методом плазмохимического разложения полифенилметилсилоксана (ПФМС), химическая формула которого $(CH_3)_3SiO(CH_3C_3H_5SiO)_nSi(CH_3)_3$, с одновременным магнетронным распылением металла (рис. 1). В качестве металла использовались тантал, молибден и гафний. Вакуумная часть установки для получения плёнок состоит из камеры, диффузионного и форвакуумного насосов. В качестве рабочей жидкости диффузионного насоса используется ПФМС. Эта особенность – совпадение состава паров диффузионного насоса с со-

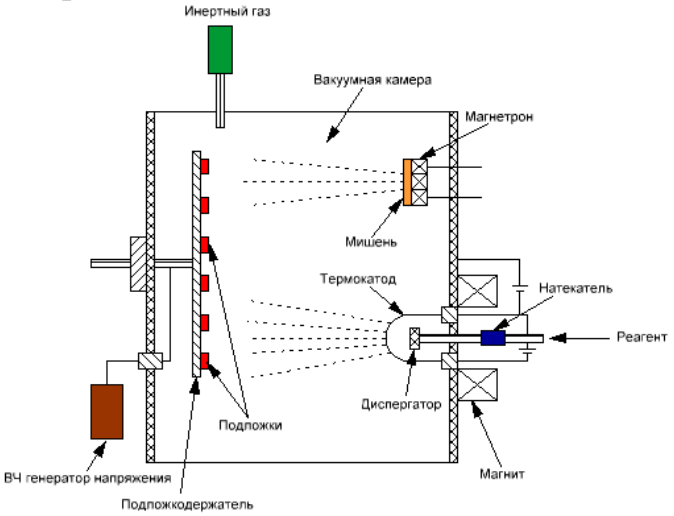


Рис. 1. Установка для получения металлсодержащих кремний-углеродных плёнок

ставом плазмообразующего вещества – позволяет не использовать азотные ловушки. Второй особенностью этой технологии является способ введения плазмообразующего вещества в камеру. ПФМС подаётся в камеру через механический игольчатый натекатель.

По металлической наклонной трубке жидкость попадает в пористый керамический наконечник плазмотрона (диспергатор), расположенный в камере на расстоянии 20..30 мм от вольфрамового катода. Благодаря воздействию теплового излучения катода, керамика разогревается до температуры 300..400 °С, ПФМС переходит в парообразное состояние и по порам керамики, в виде направленного потока, попадает в камеру. Парциальное давление пара поддерживается на уровне $1..2\times10^{-4}$ мм.рт.ст. Интенсивная термоэлектронная эмиссия катода (температура катода составляет 2500 °С) превращает пар в плазму. К подложкодержателю прикладывается высокочастотное напряжение (1,76 МГц). Необходимо отметить, что подложкодержатель в процессе напыления не вращается, что позволяет получить в едином технологическом процессе серию образцов с различным содержанием металла.

Концентрация металла в плёнке составляла от 4,5 до 28 ат.% для тантала, от 6 до 33 ат.% для гафния и от 7 до 23 ат.% для молибдена.

Образцы для исследования посредством просвечивающей электронной микроскопии представляли собой поперечные срезы (мембраны) толщиной 10..20 нм, изготовленные путём травления с помощью фокусированного ионного пучка в растровом электронном микроскопе Helios NanoLab 600i (FEI, США). Электронно-микроскопическое исследование структуры плёнок выполняли на аналитическом комплексе на базе просвечивающего электронного микроскопа Titan 80-300 TEM/STEM (FEI, США).

Для исследования электрических свойств использовались планарная конструкция образцов с электродами из нержавеющей стали. Исследования проводились на многофункциональной автоматизированной системе для измерения электрофизических параметров полупроводников ASEC-03E (ИРЭ РАН, Россия). Измерение проводимости проводилось в диапазоне температур от 300 К до 520 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Электронная микроскопия высокого разрешения, проведённая на образцах, показала, что кремний-углеродная матрица остаётся в аморфном состоянии при всех концентрациях металла [3]. В свою очередь металл в матрице взаимодействует с атомами углерода и образует нанокристаллы карбида, т.е. в плёнку металлы входят в виде своих карбидов TaC, HfC и MoC. Размеры нанокристаллов составляют несколько нанометров (рис. 2).

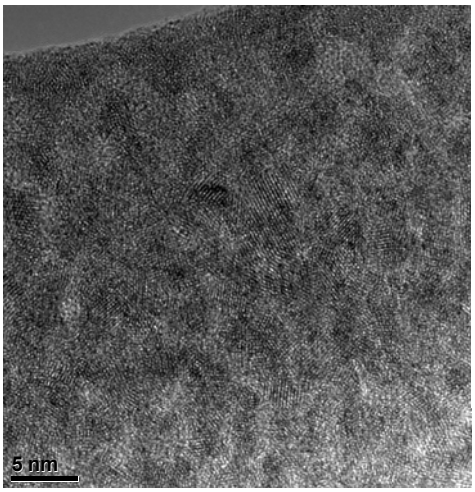


Рис. 2. Светлопольное изображение высокого разрешения образца с молибденом

Измерение электропроводности (рис. 3) показало, что увеличение концентрации металла приводит к росту абсолютного значения проводимости. Введение в плёнку тантала до 28 ат.% позволило варьировать проводимость на 9 порядков величины: от 10^{-6} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ до 10^{3} Ом$^{-1}$см$^{-1}$; введение гафния и молибдена меняет проводимость также до 10^{3} Ом$^{-1}$см$^{-1}$.

Форма кривой концентрационной зависимости электропроводности для танталсодержащих плёнок может быть описана с точки теории перколяции: при концентрациях до 14 ат.% расстояние между нанокристаллами мало, проводимость определяется аморфной матрицей, имеет активационный характер и прыжковый механизм. С увеличением содержания тантала растёт концентрация локализованных состояний в образцах на границе раздела нанокристалл-матрица, что приводит к уменьшению энергии активации проводимости за счёт расширения хвостов локализованных состояний. Происходит рост абсолютной величины проводимости. При концентрациях тантала выше 23 ат.% температурная и концентрационная зависимости становятся очень слабыми, нанокристаллы образуют проводящие каналы, и проводимость плёнки начинает определяться проводимостью по проводящим каналам. В области концентраций от 14 ат.% до 23 ат.% происходит существенный рост электропроводности, в этой области находится порог перколяции [4]. Однако стоит отметить, что область с порогом перколяции достаточно широка, что расходится с теорией перколяции, которая предполагает узкую область порога. Это объясняется тем, что классическая теория перколяции не учитывает, например эффект резонансного туннелирования, который возникает при уменьшении расстояния между нанокристаллами [5]. Также стоит отметить, что карбид металла образуется в процессе роста плёнки, причём углерод «забирается» из матрицы

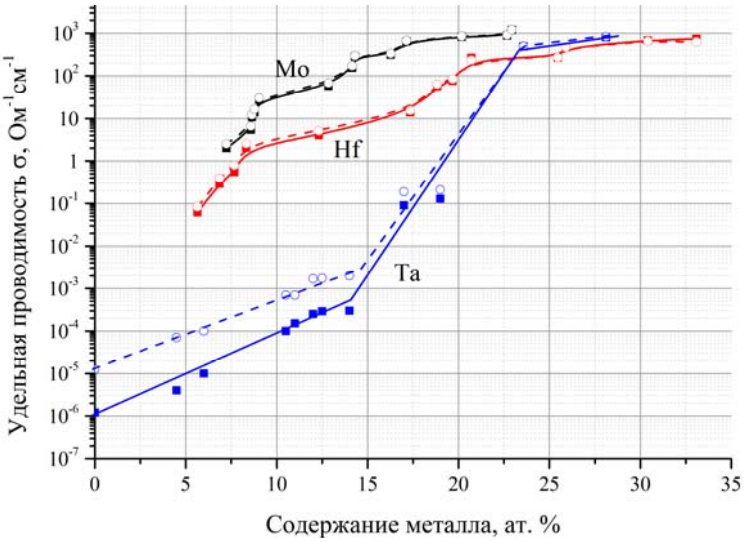


Рис. 3. Электропроводность металлсодержащих кремний-углеродных плёнок: сплошная линия – при 300 К, пунктирная – при 400 К

нанокомпозита. Это приводит к тому, что при увеличении концентрации металла в плёнке содержание углерода в матрице уменьшается, а значит, её структура и электрофизические свойства также меняются.

Характер концентрационной зависимости молибден- и гафнийсодержащих кремний-углеродных плёнок отличается от плёнок с танталом. Прежде всего, порог перколяции, вероятно, находится в области малых концентраций металла: 5..10 ат.%. Однако существует теория так называемой «множественной лестничной» перколяции [6, 7], которая предполагает наличие различных процессов туннелирования между случайно распределёнными по матрице проводящими частицами или кластерами. Тогда, согласно этой теории, имеется несколько перколяционных порогов и каждый участок кривой описывается своими параметрами в выражении для электропроводности после порога перколяции:

$$\sigma \sim (x - x_c)^t,$$

где x – объёмное содержание проводящей фазы, x_c – порог перколяции, t – показатель степени, который лежит в диапазоне от 1,7 до 2 для 2D-решётки, однако для лестничной структуры зависимости этот параметр может выходить за рамки классического значения [7].

Исходя из этой теории, получаем (рис. 4), что для молибденсодержащих плёнок пороги перколяции x_c находятся при 2,4 об.% и 9,4 об.%, а показатель степени $t \approx 0{,}63..0{,}67$.

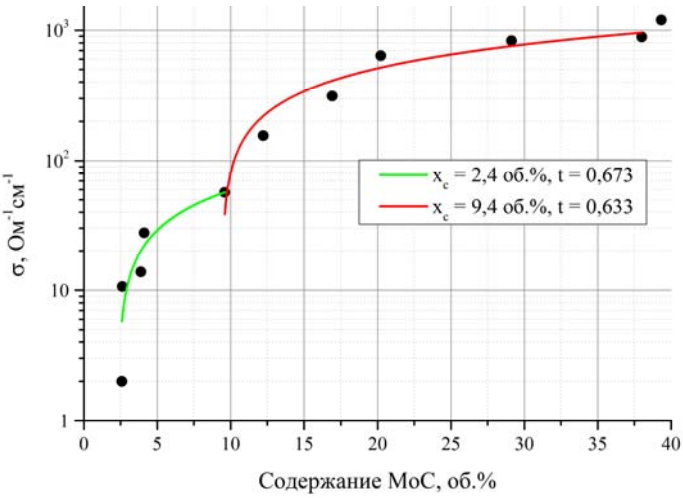


Рис. 4. Концентрационная зависимость проводимости молибденсодержащих кремний-углеродных плёнок

Заключение. Таким образом, показано, что введением металла в кремний-углеродную плёнку можно добиться изменения электропроводности от 10^{-6} Ом$^{-1}$см$^{-1}$ до 10^{3} Ом$^{-1}$см$^{-1}$, т.е. на 9 порядков величины. Характер концентрационной зависимости похож на перколяционную кривую, но имеет более сложную форму, которая может быть описана в рамках теории «множественной лестничной» перколяции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-07-00147.

Литература

1. Пархоменко Ю. В., Малинкович М. Д., Скрылева Е. А., Шупегин М. Л. Технология получения, структура и свойства металлсодержащих нанокомпозитов с кремний-углеродной матрицей // Изв. вузов. Материалы электронной техники, 2005, №3, с. 12-16.
2. Попов А. И., Пресняков М. Ю., Шупегин М. Л. Влияние термообработок на структуру кремний-углеродных нанокомпозитов // Вестн. Рязанского государственного радиотехнического университета, 2012, вып. 4, ч. 2, с. 56-59.
3. Попов А. И., Пресняков М. Ю., Шупегин М. Л., Васильев А. Л. Наноструктурирование плёнок металлосодержащих кремний-углеродных композитов // Российские нанотехнологии, 2014, т. 9, № 5-6, с. 48-51.
4. Баринов А. Д., Кутузов Л. В., Попов А. И., Пресняков М. Ю. Влияние нанокристаллической фазы на электропроводность аморфных танталсодержащих кремний-углеродных плёнок // Неорганические материалы, 2014, т. 50, №9, с. 1016-1021
5. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В. Нанокомпозитные структуры на пути в наноэлектронику // Природа, №1, 2006, с. 11-19
6. Melikhov E. Z. Conductance of finite-scale systems with multiple percolation channels // Physics Letters A 346 (2005) 193-203
7. Balberg I., Azulay D., Goldstein Y., Jedrzejewski J., Ravid G., Savir E. The percolation staircase model and its manifestation in composite materials // The European Physical Journal B (2013)

ELECTRON TRANSPORT MECHANISM IN METAL-CONTAINING SILICON-CARBON FILMS

Barinov A. D.[1], Vorontsov V. A.[1], Popov A. I.[1], Presniakov M. Yu.[2], Shupegin M. L.[1]

[1]National Research University MPEI, Moscow
[2]National Research Center Kurchatov Institute, Moscow

The influence of metal type and its concentration on conductivity of diamond-like silicon-carbon nanocomposite films was investigated. It was shown that modification of films tantalum, hafnium and molybdenum (up to 23..33 at.%) allow vary conductivity on 9 orders of magnitude from 10^{-6} S/cm to 10^{3} S/sm. The form of conductivity dependences on metal concentration are discussed in terms of "multiple staircases" percolation theory.

УДК 532.61.08; 532.613.2; 532.612

ИЗМЕРЕНИЕ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ СВИНЦОМ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА И РЕАКТОРНОЙ СТАЛИ ЭИ-852

Дышекова А.Х., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Исследована зависимость краевого угла смачивания расплавом свинца окисленного чистого железа и реакторной стали ЭИ-852. Установлено скачкообразное изменение краевого угла смачивания при температурах фазового перехода в оксиде железа. Результаты исследования могут быть использованы в разработке режимов работы реакторов со свинцовым теплоносителем для предотвращения эрозии поверхности циркуляционного контура, покрытой слоем оксидов железа.

Межфазное взаимодействие на границы раздела жидкого свинца и сплавов на его основе со сталью циркуляционного контура оказывает существенное влияние на долговечность эксплуатации атомных реакторов с тяжелыми теплоносителями [1]. В результате взаимодействия жидкого теплоносителя с материалом циркуляционного контура могут произойти структурные изменения и эрозия корпуса. Также может оказать существенное влияние изменение свойств оксидной пленки на рабочей поверхности, контактирующей с жидким теплоносителем, в процессе нагрева и охлаждения. Циркуляционный контур и отдельные узлы реакторов, контактирующие с теплоносителем, обычно изготовляются из специальных сталей на основе железа и других элементов, например, стали Т91, ЭП-753, ЭК-173 и другие. Поэтому исследование характера межфазного взаимодействия свинца с этими материалами и железом является важной задачей.

В настоящей работе методом лежащей капли [2, 3] получена температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом пленок окислов железа и оксидного слоя стали ЭИ-852. Исследовано влияние структурных изменений в этих пленках на краевой угол смачивания расплавом свинца.

Для изучения влияния оксидной пленки на краевой угол смачивания железа и стали ЭИ-852 с расплавом свинца образцы для исследования предварительно отжигали в среде кислорода при температуре 600°С. Выдержка образца железа при этой температуре в течение более 20 минут приводит к отслоению оксидной пленки от подложки, а от поверхности стали ЭИ-852 окисел не отслаивается.

Рентгенофазовый анализ исследованных окисленных образцов проведенных на установке ДРОН-6 показала, что поверхность чистого железа после окисления содержит оксидные фазы Fe_2O_3 и Fe_3O_4, причем содержание последней приблизительно в 2,5 раза меньше, чем Fe_2O_3. Фазовый ана-

лиз окисленных образцов из стали ЭИ-852 показал содержание только одной фазы Fe_2O_3.

Процесс окисление Fe происходит последовательно [4]. Первоначально на поверхности Fe образуется окисная пленка FeO при температурах до 177°С, затем по мере увеличения температуры на поверхности FeO формируется пленка Fe_3O_4 (при температурах 150–600°С). На образование оксидной пленки и восстановление поверхности Fe оказывает влияние атмосфера, в которой выдерживается образец. При температурах 450–600°С в среде кислорода Fe_3O_4 доокисляется и образуется Fe_2O_3. Железо восстанавливается в среде водорода при температуре 1000, а в СО – при 700°С.

Соединение Fe_3O_4 имеет $\alpha\rightarrow\beta$-фазовый переход при температуре 627°С, который протекает без изменения энтальпии ($\Delta H = 0$), но при этом кубическая решетка перестраивается в орторомбическую. Модификация Fe_2O_3 имеет два фазовых перехода: первый фазовый переход ($\alpha\rightarrow\beta$) протекает при 677°С с изменением энтальпии на величину ΔH=0,67 кДЖ/моль. При этом ромбоэдрическая кристаллическая решетка α перестраивается в кубическую β. Второй фазовый переход $\beta\rightarrow\gamma$ происходит при 767–777 С без изменения энтальпии, и кристаллическая решетка в обеих фазах имеет кубическую сингонию [5, 6]. Фаза FeO имеет кубическую решетку с параметром 0,4301 нм. Таким образом, в процессе нагрева и окисления структура оксидной пленки на поверхности железа и стали несколько раз меняется, а также меняется в зависимости от атмосферы в которой они исследуются. Реконструкция поверхности образца сопровождается изменением ретикулярной плотности, следствием чего является изменение поверхностной энергии и межмолекулярных сил взаимодействия подложки с жидкой каплей. Поэтому согласно уравнению Юнга $\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l \cos\theta$ (σ_s, σ_{sl} и σ_l – удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ) на графиках зависимостей краевого угла смачивания эти особенности изменения структуры подложки должны отражаться в виде скачков. Подобные исследования краевого угла смачивания жидким свинцом поверхности кварца при температуре фазового перехода подложки проведены в [3], где обнаружено скачкообразное изменение краевого угла.

На рис. 1 приведены полученные нами результаты измерений краевого угла смачивания окисленной поверхности железа чистым свинцом (99,92 % Pb) и окисла на поверхности корпусной стали ЭИ-852. Измерения проводились в среде аргона высокой чистоты при давлении в камере $2\cdot10^{-1}$ мм.рт.ст .

Результаты исследования температурной зависимости краевого угла смачивания жидким свинцом окисленной поверхности железа, полученные нами в среде аргона, показывают, что при температуре 677°С наблюдаются фазовый переход $\alpha\rightarrow\beta$ в Fe_2O_3. Для специально окисленной поверхности

реакторной стали ЭИ-852 с содержанием на поверхности Fe_2O_3 наблюдался также скачек краевого угла смачивания при температуре близкой к 677°С, соответствующий фазовому переходу этого оксида.

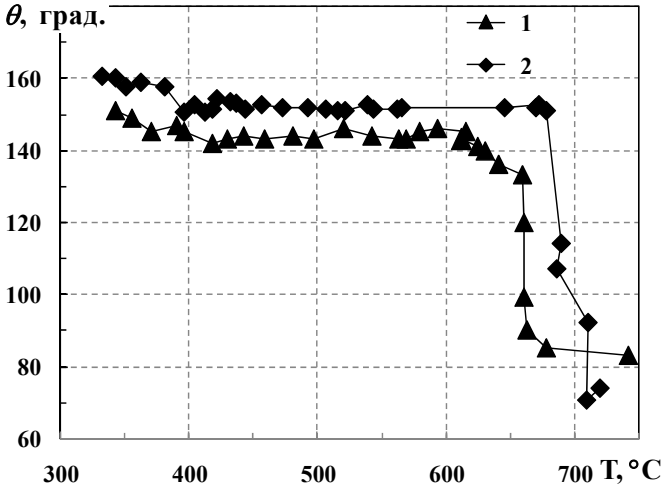


Рис. 1. Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом оксида железа (1) и реакторной стали ЭИ-852 (2)

С использованием полученных значений краевого угла смачивания и поверхностного натяжения свинца проведена оценка работы адгезии W_a к исследованным образцам по выражению $W_a = \sigma_ж(1+\cos\theta)$ (рис.2). В расчетах использовано значение поверхностного натяжения свинца σ_{Pb} в виде $\sigma_{Pb} = 439 - 0,074(T - T_{ПЛ})$, которое получено методом лежащей капли в работе [7], вакуумные условия которой наиболее близки к условиям наших экспериментов.

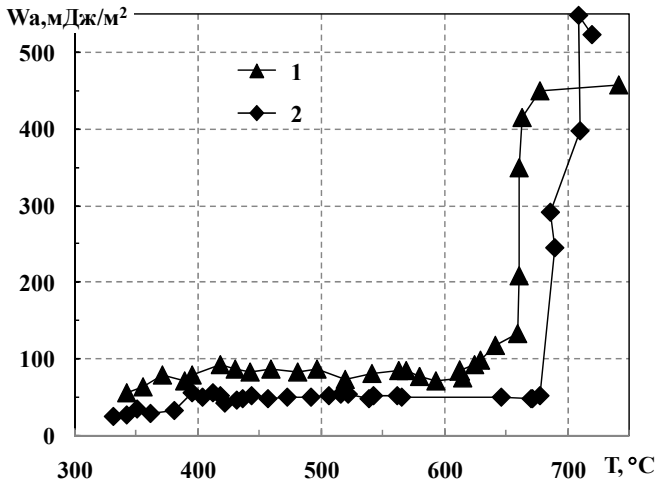


Рис. 2. Температурная зависимость работы адгезии свинца к оксиду железа (1) и к реакторной стали ЭИ-852 (2)

Как видно из рисунка, работа адгезии свинца линейно взрастает до температуры фазового перехода и резко увеличивается в указанной области (примерно в 5 раз). В предыдущих работах нами было установлено, что с увеличением содержания примесей в свинце работа адгезии возрастает

[8]. Такие примеси в жидком свинце как кислород, сурьма, мышьяк, олово и цинк оказывают негативное влияние на коррозионную стойкость железа и сталей.

Таким образом, краевой угол смачивания жидким свинцом окисленных поверхностей железа и реакторной стали становится меньше 90 градусов при температурах выше температур фазовых переходов оксидов. В процессе эксплуатации реактора для предотвращения эрозии поверхности циркуляционного контура, покрытой слоем оксидов железа, следует ограничивать температуру теплоносителя, не допуская уменьшения краевого угла смачивания ниже порога смачивания.

Литература

[1] Воеводин В.Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века. Вопросы атомной науки и техники. 2007. № 2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (90), с. 10-22.

[2] Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензометрия. СПб: Химия, 1904. С. 400.

[3] Дышекова А.Х., Кармоков А.М. /// Письма в журнал технической физики, 2011, том 37, выпуск 21. с. 1-8.

[4] Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. — М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. — 671 с.

[5] Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф./Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л. Химия. 1977. С. 392.

[6] Ежегодная книга по стандартам ASTM 82- Набор томов.

[7] Алчагиров Б.Б. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Нальчик, 1992.

[8] Дышекова А.Х., А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, Б.Н. Нагоев. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2012, том 14, № 1.

MEASUREMENT OF THE CONTACT ANGLE BY LEAD OF THE SURFACE OF THE IRON OXIDE AND STEEL REACTOR EI-852.

Dyshekova A.H, Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The contact angle by lead of the surface of the iron oxide and steel reactor EI-852 had been measured. Stepwise change in contact angle with the phase transition temperatures in the iron oxide had been determine. The results can be used to develop reactors operating modes with lead cooled to prevent erosion of the circulation circuit surface coated with iron oxides.

УДК 536.421.1: 541.182.021

О РОЛИ ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА ПРИ ИЗУЧЕНИИ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВЛЕНИЯ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала

Исходя из экспериментальной зависимости температуры плавления от размера нанокристалла кремния показано, что форма нанокристалла с уменьшением его размера изменяется. Большие нанокристаллы имеют либо стержневидную, либо пластинчатую форму, а при уменьшении размера форма нанокристаллов кремния приближается к форме куба.

Зависимость температуры плавления (T_m) от размера нанокристалла изучается давно, но до сих пор не был изучен вопрос о зависимости формы нанокристалла от размера при плавлении? Все теоретические модели, изучавшие плавление нанокристалов различного размера, полагали, что форма всех нанокристаллов при плавлении одинакова. В большинстве моделей полагается, что все плавящиеся нанокристаллы имеют форму сферы, в меньшей части моделей полагали другую фиксированную форму: куб, тетраэдр, пластина, или др. Между тем в эксперименте форма нанокристалла может меняться при уменьшении его размера в области плавления, и это будет влиять на размерную зависимость параметров плавления. В данной работе будет изучен вопрос об изменении формы при уменьшении размера нанокристалла кремния при плавлении. Кремний широко используется в наноэлектронике, однако размерная зависимость его параметров плавления изучена значительно меньше, чем для металлов.

Экспериментально зависимость температуры плавления от диаметра (d) нанокристалла кремния была изучена в работах [1, 2] и, как видно из рис. 1, данные этих работ хорошо согласуются между собой.

Теоретически зависимость $T_m(d)$ для кремния была изучена как на основе эмпирических моделей [3-5], так и с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики [6, 7]. При этом, в работах [4, 5] был изучен случай, когда геометрия нанокристалла может быть не только сферической (рассматривались цилиндр, куб, пластина, тетраэдр), но при расчетах зависимости $T_m(d)$ форма нанокристалла в этих моделях была фиксирована.

Модель нанокристалла с варьируемой формой поверхности была предложена нами в [8] (RP-модель). В RP-модели предполагается, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po}. Для стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для пластинчатой формы

$f < 1$. Число атомов в нанокристалле, равное: $N = fN_{po}^3/\alpha$, изменяется в пределах: $2^3/\alpha \le N \le \infty$, где $\alpha = \pi/(6\,k_p)$ – параметр структуры, k_p – коэффициент упаковки структуры кристалла.

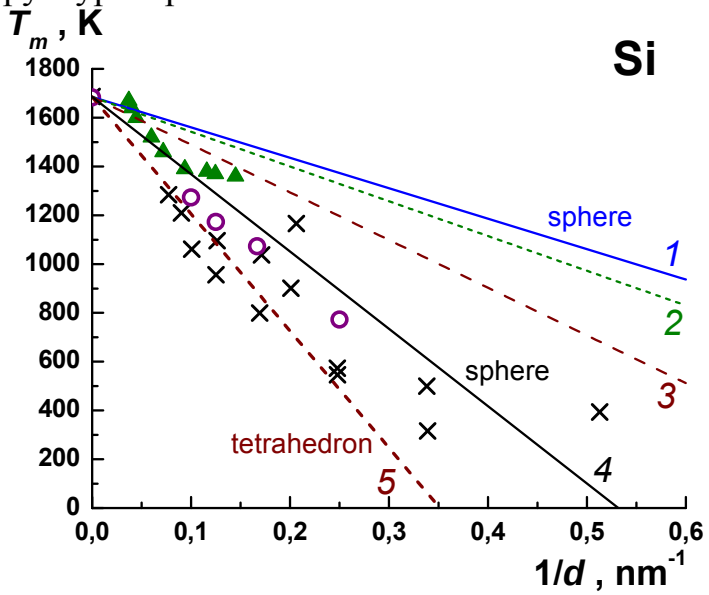


Рис. 1. Зависимость температуры плавления нанокристалла кремния от его диаметра. Символы: крестики и кружки – экспериментальные данные из [1, 2], треугольники – расчеты методом молекулярной динамики с потенциалом Stillinger–Weber для сферы [6]. Линии: *1* – аппроксимация расчетов методом молекулярной динамики с потенциалом Stillinger–Weber для сферы из [7]: d_{cr} = 0.74 nm, *2* – модель из [4] для сферы: d_{cr} = 0.8454 nm, *3* – модель из [5] для сферы: d_{cr} = 1.16 nm, *4* – модель из [3] для сферы: d_{cr} = 1.88 nm, *5* – модель из [5] для тетраэдра: d_{cr} = 2.846 nm

Объем (V), площадь поверхности (Σ) и диаметр (расстояние между центрами наиболее удаленных атомов модели) для RP-модели равны [8]:

$$V = N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3, \Sigma = 6\, c^2 \alpha_s (N\alpha)^{2/3} Z_s(f), \qquad (1)$$
$$d = N_{po} (2 + f^2)^{1/2} \alpha_d c = 3^{1/2} c\, \alpha_d (N\alpha)^{1/3} Z_d(f) .$$

Здесь c – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов: $c = [6\, k_p\, V/(\pi N)]^{1/3}$. Коэффициенты α_s и α_d учитывают плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) и на ребре нанокристалла: $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ и $\alpha_d \cong \alpha^{1/3}$. Как видно из (1), объем RP-модели не зависит от ее формы, а значения Σ и d зависят от параметра f. Функции формы для площади и для диаметра имеют вид [8]:

$$Z_s(f) = \frac{2f+1}{3f^{2/3}}, \quad Z_d(f) = \frac{1}{f^{1/3}}\left(\frac{2+f^2}{3}\right)^{1/2}. \qquad (2)$$

Обычно зависимость $T_m(d)$ описывают функцией вида [1-8]:

$$T_m(d) = T_m(d=\infty)\cdot\left(1-\frac{d_{cr}}{d}\right), \qquad (3)$$

где d_{cr} – параметр с размерностью длины, определяемый как из физических свойств модели, так и из ее геометрии.

В рамках RP-модели зависимость функции d_{cr} от кристаллической структуры и формы нанокристалла имеет вид [9, 10]:

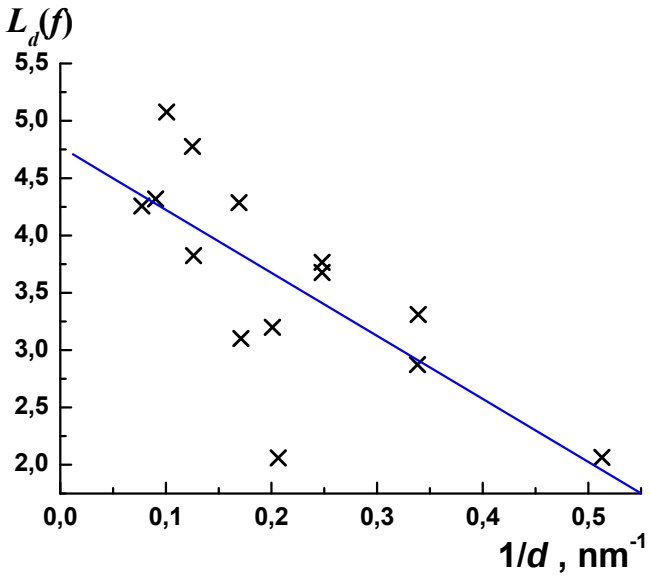
$$d_{cr} = 3^{1/2}\,\alpha\,\alpha_d\,c\,L_d(f), \qquad (4)$$

где функция формы для зависимости (3) равна:

$$L_d(f) = Z_s(f)Z_d(f) = \frac{2f+1}{3f}\left(\frac{2+f^2}{3}\right)^{1/2}. \qquad (5)$$

На рис. 1 показаны как экспериментальные, так и теоретические зависимости функции $T_m(d)$ при использовании значения: $T_m(d{=}\infty)$ = 1685 K [11]. Из данных результатов легко видеть, что зависимость $T_m(d)$ для кремния нельзя описать в предположении о фиксированной форме нанокристалла при плавлении. Поэтому, используя формализм RP-модели и экспериментальные данные работы [1] была определена зависимость функции формы $L_d(f)$ от диаметра d. Для этого использовалось соотношение, которое следует из (3) и (4) при α = 1.5396, c = 0.2351 nm [3]:

$$L_d(f) = \left(\frac{d_{cr}}{c}\right)\frac{1}{3^{1/2}\alpha\alpha_d} \cong \left[1-\frac{T_m(d)}{T_m(d=\infty)}\right]\frac{d}{0.7239}. \qquad (6)$$



На **рис. 2** показана зависимость величины $L_d(f)$ от $1/d$, полученная по данным из [1] с помощью (6). Данные результаты с коэффициентом корреляции 0.72687 описывается линейной зависимостью вида:

$$L_d(f) = 4.77311 - \frac{5.49714}{(d/\mathrm{nm})}. \qquad (7)$$

Из рис. 2 видно, что форма нанокристалла кремния в области плав-

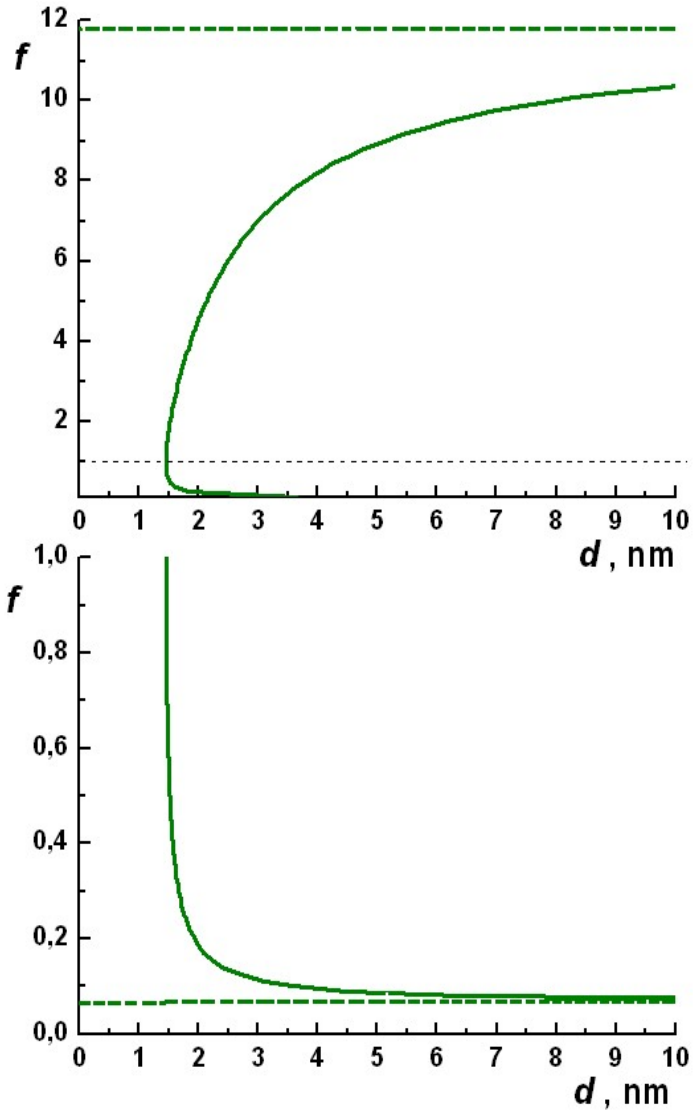
ления изменяется при уменьшении размера, и поэтому все попытки описать зависимость $T_m(d)$ в рамках модели с фиксированной формой нанокристалла (сфера, куб, пластина, тетраэдр или др.) не имели успеха.

Как было показано в [8-10], функции формы достигают минимума равного единице при $f = 1$, т.е. для формы куба. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм значение функций формы больше единицы, что обуславливает эффект биморфизма для RP-модели: нанокристалы с пластинчатой и со стержневидной формой могут иметь одинаковую удельную (на атом) энергию. Таким образом, из (7) следует:

1) при $d \to \infty$ имеем: $L_d(f) = 4.77311$, что дает: f(plate) = 0.1463 – для пластины, и f(rod) = 11.814 – для стержневидных форм RP-модели;

2) при уменьшении размера функция $L_d(f)$ уменьшается и достигает минимума: $L_d(f{=}1) = 1$, при диаметре: $d = 1.457$ nm, т.е. при $d/c = 6.197$.

Из формулы (7) можно в рамках RP-модели получить зависимость параметра формы f для нанокристаллов Si, которая следует из экспериментальных данных [1]. Полученная таким образом зависимость $f(d)$ показана на **рис. 3**. Вверху – общая зависимость, где горизонтальные линия показывают значения: f(rod) = 11.814 – верхняя пунктирная линия, и f(cube) = 1 – нижняя пунктирная линия. На нижнем графике в более подробном виде показана зависимость $f(d)$ для нанокристаллов с пластинчатой формой. Нижняя горизонтальная пунктирная линия – это значение f(plate) = 0.1463.



Давно замечено, что растущие кристаллы кремния могут образовывать нитевидные и пластинчатые формы [12]. Поэтому, можно полагать, что и в экспериментах [1, 2] нанокристаллы кремния имели стержневидную или пластинчатую форму, что и повлияло на измеренную зависимость $T_m(d)$.

Таким образом, из экспериментальной зависимости температуры плавления от диаметра для нанокристаллов

кремния из работы [1] и формализма RP–модели можно сделать **следующие выводы**:

1. Форма нанокристаллов кремния при плавлении с уменьшением их размеров изменяется: как видно из рис. 2, функция формы $L_d(f)$ уменьшается почти линейно при росте аргумента $1/d$. Поэтому, как видно из рис. 1, зависимость $T_m(d)$ для кремния нельзя описать в предположении о фиксированной форме нанокристалла при плавлении.

2. Из рис. 3 следует, что большие нанокристаллы кремния при плавлении имеют либо стержневидную (отношение высоты к длине ребра квадратного основания стержня: f(rod) = 11.814), либо пластинчатую форму: отношение толщины к длине ребра квадратного основания пластины: f(plate) = 0.1463.

3. При уменьшении размера функция формы $L_d(f)$ уменьшается и достигает минимально-возможной величины $L_d(f=1) = 1$ при d = 1.457 nm, т.е. при d/c = 6.197. То есть при уменьшении размера пластинчатые и стержневидные нанокристаллы кремния трансформируются, и их форма приближается к наиболее оптимальной форме (для RP–модели – приближается к форме куба где параметр формы равен: f(cube) = 1).

В заключение отметим, что зависимость $T_m(d)$ является одной из наиболее легко (а потому и наиболее точно) измеримой размерной зависимостью. Поэтому получив в эксперименте зависимость $T_m(d)$, и используя предложенный здесь формализм RP–модели, можно оценить как менялась форма нанокристаллов исследуемого вещества при уменьшении его размера в условиях данного опыта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

Литература

1. *Goldstein A.N.* The Melting of Silicon Nanocrystals: Submicron Thin-Film Structures Derived from Nanocrystal Precursors // Applied Physics A. – 1996. – V. **62**, № 1. – P. 33 – 37.
2. *Hirasawa M., Orii T., Seto T.* Size-dependent crystallization of Si nanoparticles // Applied Physics Letters // Applied Physics Letters. – 2006. – V. **88**, № 9. – P. 093119(3)
3. *Wautelet M.* Estimation of the Variation of the Melting Temperature with the Size of Small Particles, on the Basis of a Surface-Phonon Instability Model // Journal of Physics D: Applied Physic. – 1991. – V. **24**, № 3. – P. 343 – 346.
4. *Nanda K.K., Sahu S.N., Behera S.N.* Liquid-Drop Model for the Size-Dependent Melting of Low-Dimensional Systems // Physical Review A. – 2002. – V. **66**, № 1. – P. 013208 (8).

5. *Guisbiers G., Kazan M., Van Overschelde O., Wautelet M., Pereira S.* Mechanical and Thermal Properties of Metallic and Semiconductive Nanostructures // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. **112**, № 11. – P. 4097 – 4103.
6. *Fang K.C., Weng C.I.* An Investigation into the Melting of Silicon Nanoclusters using Molecular Dynamics Simulations // Nanotechnology. – 2005. – V. **16**, № 2. – P. 250 – 256.
7. *Zhao J., Singh V., Grammatikopoulos P., Cassidy C., Aranishi K., Sowwan M., Nordlund K., Djurabekova F.* Crystallization of Silicon Nanoclusters with Inert Gas Temperature Control // Physical Review B. – 2015. – V. **91**, № 3. – P. 035419(12).
8. *Магомедов М.Н.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твердого Тела. – 2004. – Т. **46**, № 5. – С. 924 – 937.
9. *Магомедов М.Н.* О зависимости температуры фазового перехода кристалл-жидкость от размера и формы нанокристалла // Письма в Журнал Технической Физики. – 2007. – Т. **33**, № 5. – С. 62 – 70.
10. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
11. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В.* Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии // Теплофизика Высоких Температур. – 1999. – Т. **37**, № 4. – С. 559 – 564.
12. *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука, 1977. – 304 с.

ON THE ROLE OF THE NANOCRYSTAL SHAPE IN THE STUDY OF THE SIZE DEPENDENCIES OF THE MELTING PARAMETERS

Magomedov M.N.

Institute for Geothermal Research, Daghestan SC RAS, Makhachkala

Based on the experimental dependence of the melting temperature of the nanocrystal size of silicon it is shown that the shape of the nanocrystal with decreasing its size is changed. Large nanocrystals have either rod-like or plate-like shapes, and at size reduction, a shape of silicon nanocrystals is approaching the shape of a cube.

УДК 53621

ТЕПЛО-ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТАЛЕЙ ЭК-181, ЧС-139 ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Гаджиев Г.Г., Билалов А.Р., Абдуллаев Х.Х.

Институт физики им. Х.И.Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала

Исследована температурная зависимость теппло- и электропроводности конструкционных сталей ЧС-139, ЭК-181 в интервале температур 300-1100К.

В соответствие со стратегией развития атомной энергетики России преобладающую роль в ней будут играть ядерные реакторы на быстрых нейтронах.

В НИИНМ им. А.А.Бочара были разработаны новые конструкционные материалы для быстрых реакторов, работающих в зоне высоких температур и радиационных зон. К ним относятся стали аустенитного и ферритно-мартенситного классов и высоконикелиевые сплавы для оболочек ТВЭЛов и чехлов тепловыделяющих сборок ядерных реакторов на быстрых нейронах.

Для успешной работы этих сталей необходимо иметь точные данные по теплофизическим и электрическим свойствам в широком интервале температур (нагрев-охлаждение, термические удары), установить наличие фазовых переходов или аномалии в областях высоких температур.

В данной работе представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплопроводности (λ), коэффициента теплового расширения – КТР и электропроводности (σ) стали ЧС-139 и ЭК-181 в интервале температур 300-1100К.

В таблице 1 представлен химический состав сталей ЧС-139 и ЭК-181.

Таблица 1

	C	Cr	Mn	Mo	Nb	V	W	Ni	N	Si	P	S	Ta	Ce	Ti	B	Zr
ЧС-139	0,21	11,85	0,57	0,51	0,30	0,31	1,26	0,73	0,085	0,29	0,007	0,007	Расч. 0,07	Расч. 0,10	0,01	0,006	0,01
ЭК-181	0,15	11,17	0,74	0,01	0,01	0,25	1,13	0,03	0,04	0,33	0,010	0,006	Расч. 0,08	Расч. 0,15	-	0,006	0,05

Измерение электросопротивления

При измерении электропроводности и электросопротивления металлов приходится иметь проволочные провода с длиной не менее 2м и диаметром 1мм. Нами для измерения σ и ρ разработан принцип измерения этих параметров. Так как возможности получения таких размеров для измерений по электросопротивлению ограничены. Нами предложена новая схема измерений сопротивления.

Принципиальная схема измерения сопротивления представлена на рис. 1.

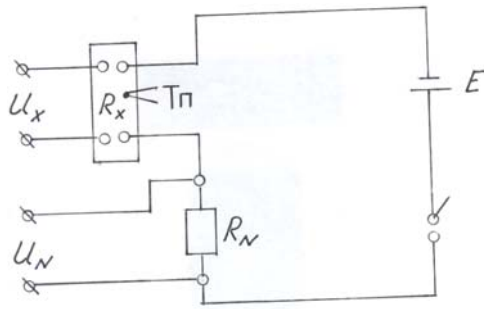


Рис.1 Принципиальная схема измерения электросопротивления металлов

Для измерений использован компаратор напряжения Р3003М1. Образцовая катушка сопротивления R_N=0.0001 Ом и измеряемая R_x соединены токовыми зажимами, последовательно с источником питания Е.

Потенциальными зажимами резистора $R_м$, R_x присоеденены ко входам U2, U1. При этом нули с учетом влияния сопротивления подводящих проводов и термоконтактной ЭДС цепи. При этом компаратор колибруется по напряжению на сопротивлении R_N, после чего измеряется напряжение R_x.

Последовательность U_2= $R_м$·J; U_2= R_x·J;

$$\frac{U_1}{U_2}=\frac{R_x}{R_M};\quad R_x=\frac{U_1}{U_2}R_M;\ \text{далее}\quad R=\rho\frac{\ell}{S};\quad \frac{\ell}{S}=L;\quad R_x=\rho\cdot L.$$

Рассчитываем $\rho=\frac{R_x}{L}$; или $\sigma=\frac{1}{\rho}$, где ρ- электросопротивления измеряемого образца.

На рис. 2 представлена температурная зависимость теплопроводности сталей ЧС-139 и ЭК-181.

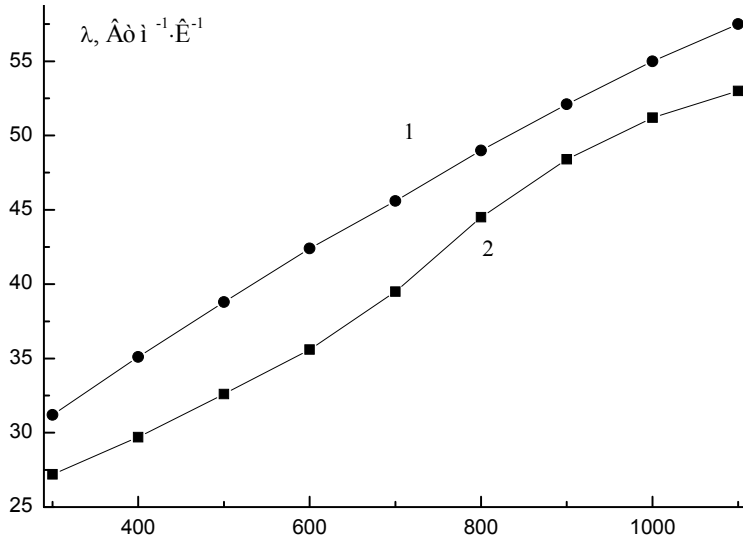


Рис. 2 Температурная зависимость теплопроводности стали: 1. ЧС-139; 2. ЭК-181

Теплопроводность ЧС-139 с температурой растет почти линейно. Исследования теплопроводности были проведена как абсолютным методом, а так же на установке для проведения исследования температуро- и теплопроводности LFA 457 NETZSCH в диапазоне температур 20-1000^{0}С. $\lambda=aC_P\rho$, где а- температуропроводность, C_P-удельная теплоемкость, ρ-плотность.

Недостаток этого метода большая (выше 15%), т.к. невозможно учитывать зависимость C_P и ρ от температуры, поэтому нами заранее в программу измерений вносились экспериментальные данные по C_P и ρ. В этом случае измерения по [1] и flach-методом расходились ±5%.

Оценка экспериментальных данных теплопроводности ЧС-139 удовлетворительно описывается:

$$\lambda(T) = 21{,}6 + 3{,}467 \cdot 10^{-2} T \qquad (1)$$

В таблице 2 приведены сравнения экспериментальных и расчетных по(1) данных

Таблица 2

Т, К	300	400	500	600	700	800	900	1000
эспр.	31,85	35,50	38,92	42,12	45,36	49,25	52,27	55,32
расч.	32,00	35,47	38,93	42,40	45,87	49,33	52,80	56,27

Для оценки вкладов в теплопроводность нами также исследована температурная зависимость электропроводности ЧС-139 и ЭК-181.

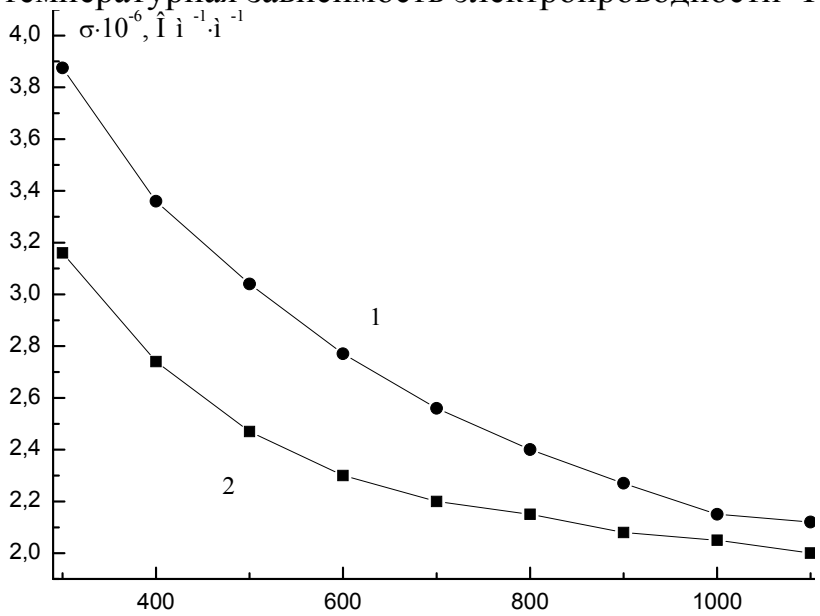


Рис. 3 Температурная зависимость электропроводности стали: 1. ЧС-139; 2. ЭК-181

Общая теплопроводность в металлических сплавах состоит из электронной составляющей $\lambda_Э = L\sigma T$, где L-число Лоренца, σ- электропроводность и решеточной (фононной)- $\lambda_Ф$ и $\lambda = \lambda_Э + \lambda_Ф$. Оценка $\lambda - \lambda_Э$ показала, что она с температурой уменьшается как $\lambda_P \sim T^{0.8}$, т.е. $\lambda_P = C/T^{0.8}$, как примесных металлах.

Оценка $\lambda_Э = 2.44 \cdot^{-8} \cdot \sigma T$, где число Лоренца для случая полного вырождения электронного газа при 300К λ_P=4 Вт/м·К и $\lambda_Э$=27.85 Вт/м·К т.е. ≈8%, а при 1000К-6%.

В отличии от λ ЭК-181 меньше и температурная зависимость отклоняется от линейности в областях 650-780, 800-1100К.

В отличие от температурной зависимости λ σ ЧС-139 в стали ЭК-181 наблюдается их уменьшение и отклонение от линейной зависимости этих

параметров. Это скорее всего связано с увеличением концентрации хрома, которая заметно влияет на величину и температурную зависимость электросопротивления и коэффициент теплового линейного расширения (КТР).

По данным КТР наблюдается два структурных изменения: 640 и 700-780К. В этой области происходит отклонение λ(Т). Кроме этого заметное влияние на теплопроводность оказывает изменение числа лоренца от $2.050 \cdot 10^{-8}$ до $2.44 \cdot 10^{-8}$ в этих областях, хотя решеточная составляющая $\lambda_P \approx 3.8$ Вт/м·К. В приложении (Рис.4 и 5) представлены экспериментальные данные температурной зависимости КТР ЧС-139, ЭК-181 и теплоемкости ЧС-139, исследованные нами.

Заключение

По тепло- и электрическим свойствам исследованных сталей можно утверждать, что в интервале температур 30-750^{0}С сохраняют стабильно свои свойства при экстремальных условиях (длительный нагрев, охлаждение, резкие перепады температур).

Работа поддержана грантом РФФИ 14-08-00156

Литература

1. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г. Прибор для измерения высокотемпературной теплопроводности твердых тел и их расплавов. // ТВТ, 1990 Т.28, №1. С.185
2. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности полупроводников и их расплавов при высоких температурах. // ПТЭ, 2004, №.8, С.142
3. Магомедов М.-Р.М., Камилов и.К. и др. Автоматизированная установка ля измерения коэффициента линейного расширения// ПТЭ, 2007, №4. С. 118.

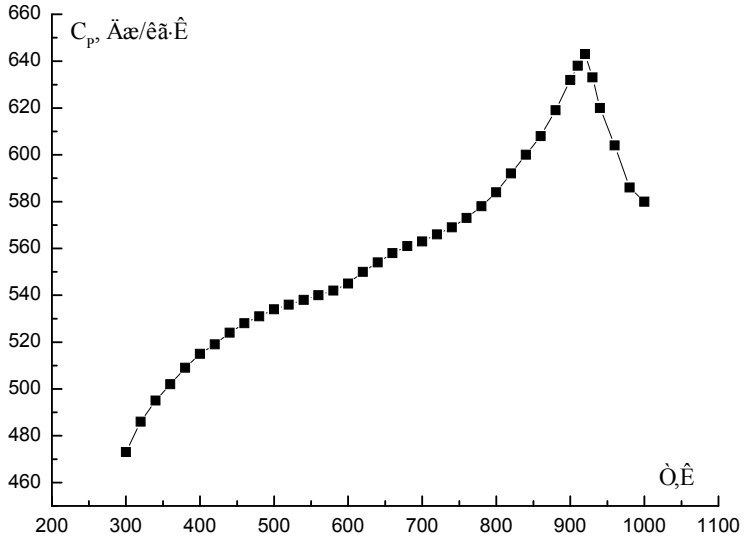
THERMAL AND ELECTRICAL CONDACTIVITY MEASUREAL OF STELS ЧС-139, ЭК-181 AT HIGH TEMPERATURES

Gadjiev G.G., Bilalov A.R., Abdullaev Kh.Kh.

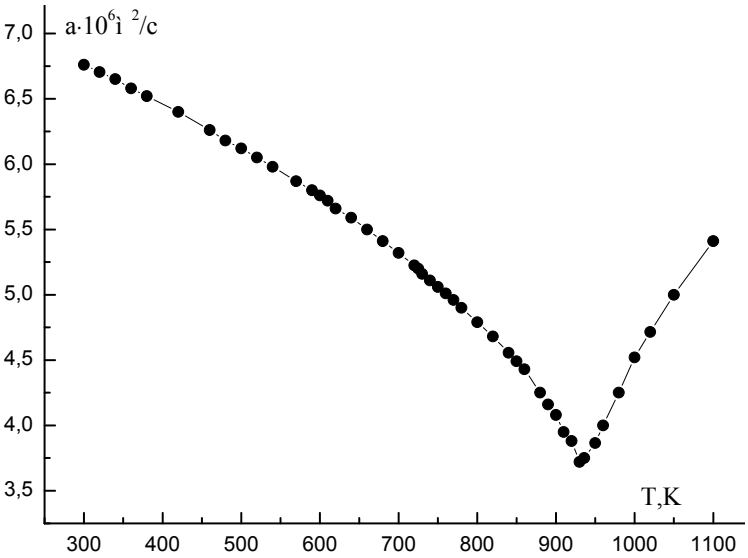
Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center
of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala
Gadjiev@mail.ru

The thermal-electrical condactivity of stels ЧС-139, ЭК-181 measureal at 300-1100K.

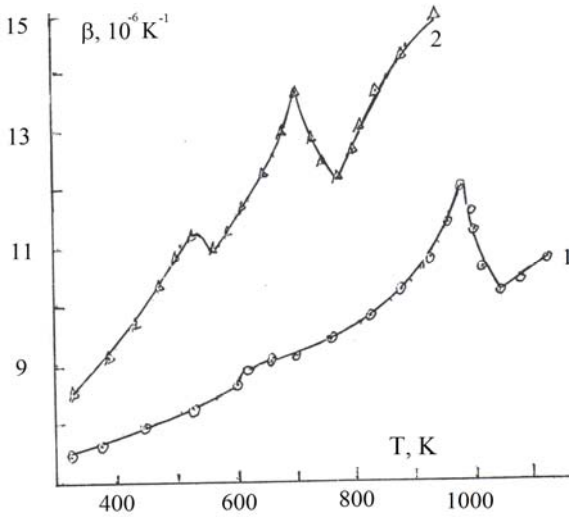
Приложение: представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплоемкости, тмпературопроводности и КТР сталей, полученных на наших экспериментальных установках.



Температурная зависимость теплоемкости стали ЧС-139



Температурная зависимость температуропроводности стали ЧС-139



Температурная зависимость КТР: 1. ЧС-139; 2. ЭК-181

УДК 532.64.546 311

СМАЧИВАНИЕ РАСПЛАВОМ СВИНЕЦ – НИКЕЛЬ ПОДЛОЖЕК ИЗ НИКЕЛЯ

Елекоева К.М.[1], Коротков П.К.[1,2], Кутуев Р.А.[3], Манукянц А.Р.[2], Понежев М.Х.[1], Созаев В.А.[1,2], Шерметов А.Х.[2]

[1]Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[3]Чеченский государственный университет, Грозный
sozaeff@mail.ru

Методом лежащей капли в вакууме 10^{-2}Па изучены политермы угла смачивания расплавом Pb - 0.3 ат. % Ni спрессованных никелевых подложек, а также подложек вырезанных из пластины марки НП-2 в интервале от точки плавления до 850 °С. Обнаруживаются пороги смачивания. Смачивание как прессованных подложек так и никеля марки НП-2 начинается при температуре 500 °С и более. После кристаллизации капли с использованием растровой электронной микроскопии изучалась морфология поверхности капли и зон вблизи капли. Обнаруживаются интерметаллиды Pb_nNi_m пирамидальной формы, а также зоны, где наблюдается растекание расплава вдоль границ зерен с последующей кристаллизацией и образованием волокнистых структур.

Никель как массивный, так и тонкопленочный широко используется в электронике. Например, никелированная медь используется в качестве теплоотводов интегральных схем. Поэтому актуальной является задача о получении новых припоев для пайки никеля и его сплавов.

Методика исследования

Для изучения температурной зависимости углов смачивания использовали подложки спрессованные из порошка никеля, а также подложки вырезанные из пластин марки НП-2. Для прессования использовался порошок никеля, распределение частиц по размерам которого изучалось на установке Brookhaven XDC в режиме центрифугирования. На рисунке 1 показано распределение частиц по размерам.

Из рисунка 1 видно, что максимальное число частиц никеля имеет размеры 7 мкм.

Из порошка никеля прессовались таблетки при давлении 10^7 Па, диаметром 10 мм и высотой 3-5 мм, с помощью гидравлического пресса Sirio P400.

Углы смачивания измерялись методом лежащей капли на вакуумной установке в интервале температур от *T* плавления сплавов Pb-Ni до 850 °С в вакууме 10^{-2} Па.

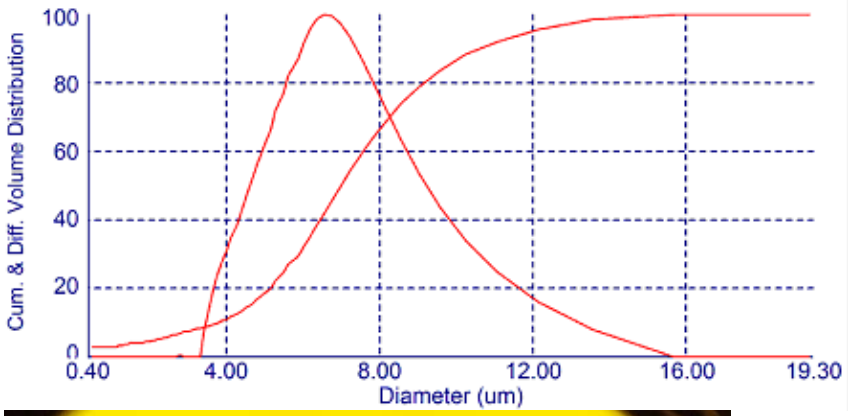


Рисунок 1. Распределение частиц никеля по размерам полученных на приборе Brookhaven XDC

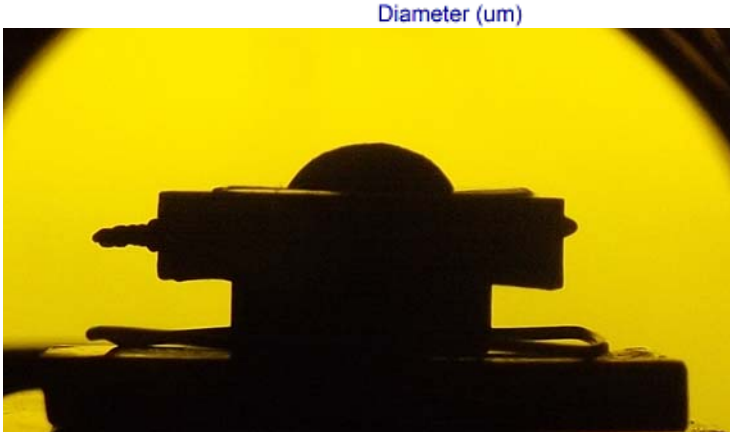


Рисунок 2. Фотография капли Pb-0.3 ат. % Ni на пластине Ni марки НП-2

Профиль капли расплава показан на рисунке 2 который обрабатывался с помощью программы ImageJ [1]. Поверхностное натяжение свинца с малыми добавками никеля изучалось в [2, 3], где показано, что Ni инактивная добавка к свинцу.

Результаты измерений

На рисунке 3 показаны политермы угла смачивания сплавом Pb-0.3 ат. % Ni спрессованных никелевых подложек. При этом не использовались капилляры для предварительной очистки от оксидов расплава.

Из рисунка 3 видно, что политермы содержат 4 порога смачивания: первый при 500 °C, второй при 600 °C, третий при 740 °C и четвертый при 780 °C, что связано с последовательным разрушением оксидных пленок на капле расплава. На рисунке 4 показаны политермы углов смачивания расплавом Pb-0.3 ат. % Ni пропущенного через капилляр на прессованную подложку из порошка Ni.

Из рисунка 4 видно наличие двух порогов смачивания: первый начинается при 500 °C, а второй при T = 580 °C. При этом уже при 590 °C капля полностью растекается по подожке, т.е. наличие капилляров позволило снизить наличие оксидов в расплаве, что привело к резкому улучшению смачивания подложки.

Изучались также политермы смачивания расплавом Pb-0.3 ат. % Ni пластины из никеля марки НП-2 (см. рисунок 5). Начало порога смачивания, как видно из рисунка 3, наблюдается при ~ 400 °C, в то время как на прессованной подложке порог смачивания начинается при 500 °C.

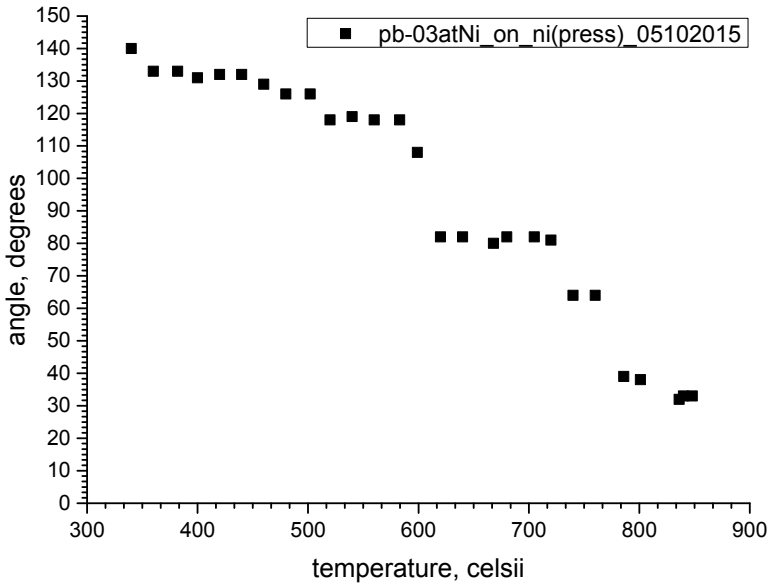


Рисунок 3. Политермы углов смачивания расплавом Pb-0.3 ат. % Ni (без капилляра) прессованных подложек из порошка Ni

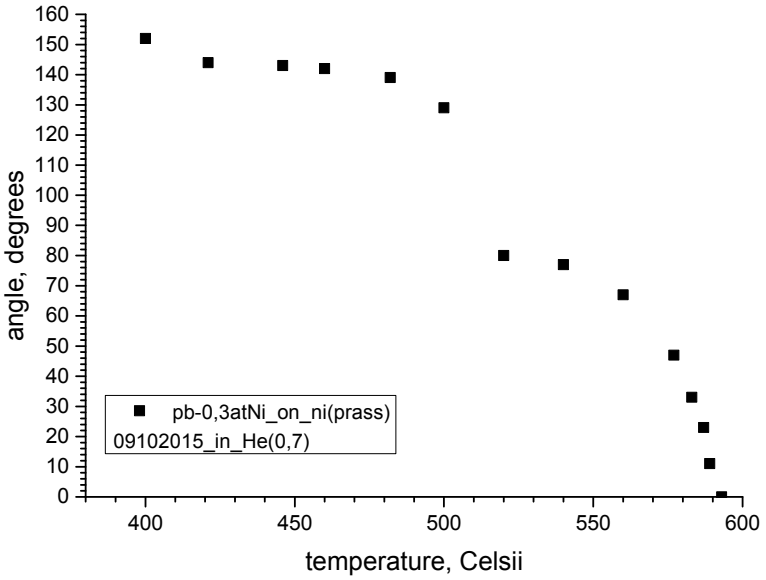


Рисунок 4. Политермы углов смачивания расплавом Pb-0.3 ат. % Ni (с капилляром) прессованных подложек из порошка Ni

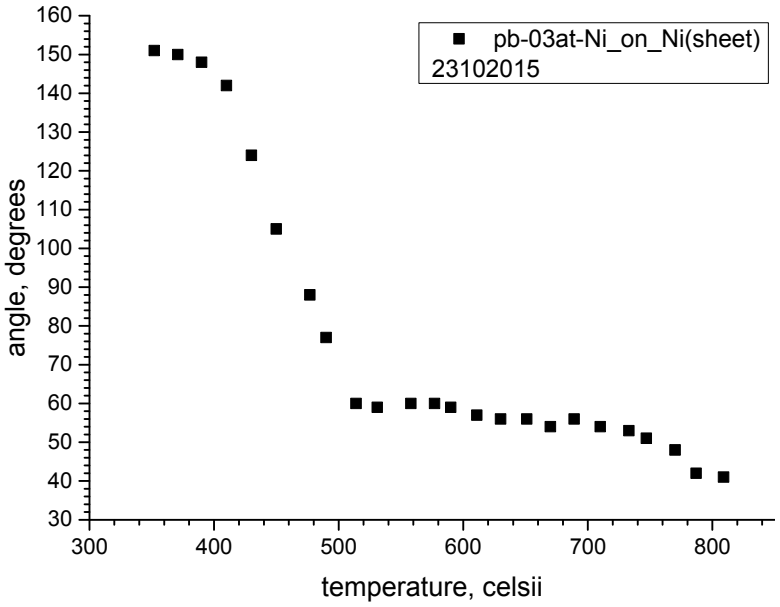


Рисунок 5. Политерма улов смачивания сплава Pb - 0.3 ат. % Ni поверхности никеля марки НП-2

При изучении морфологии поверхности пластина НП-2 после смачивания (вблизи капли) вдоль границ зерен наблюдается рост волокнистых структур (см. рисунок 6).

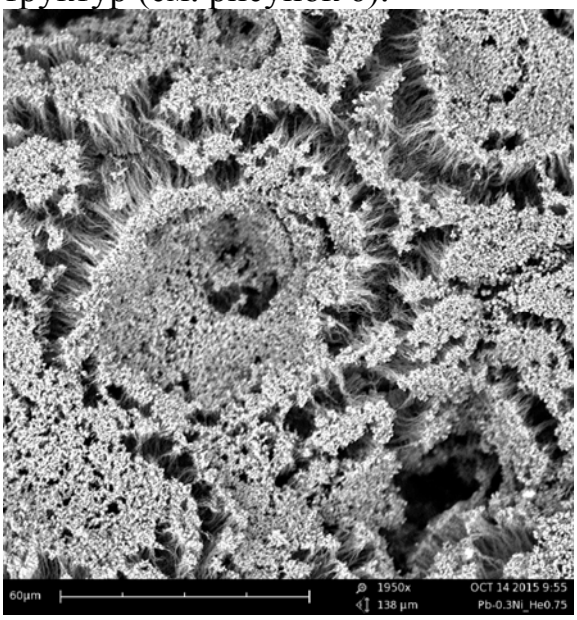


Рисунок 6. Морфология поверхности никелевой пластины НП-2 вблизи капли расплава Pb - 0.3 ат. % Ni, × 1950

На рисунке 7, показаны более увеличенные фотографии этих структур. Их образование видимо, связано с предварительным растеканием (перед фронтом капли) расплава Pb-Ni и последующим ростом при кристаллизации волокнистых структур. Возможно, они имеют дендритную форму, однако увеличение микроскопа Phenom не дает возможности это зафиксировать. Интересная морфология поверхности формируется на самой капле расплава. На рисунке 8 показан вид капли сверху.

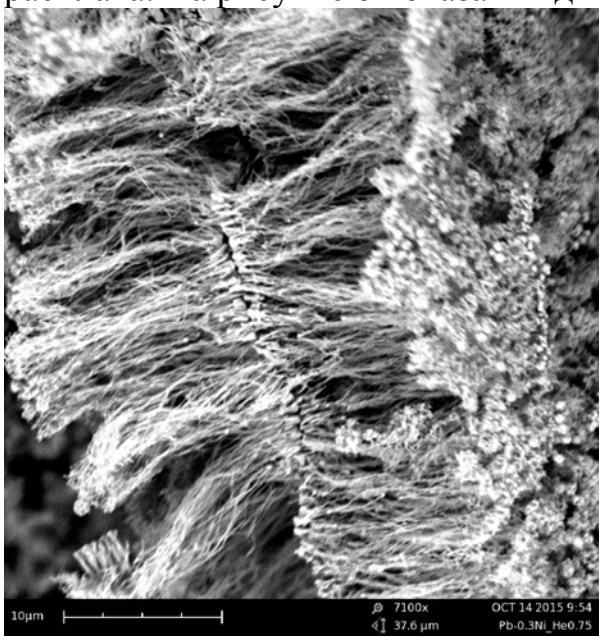


Рисунок 7. Увеличенный фрагмент волокнистой структуры образовавшейся после кристаллизации расплава Pb - 0.3 ат. % Ni, ×7100

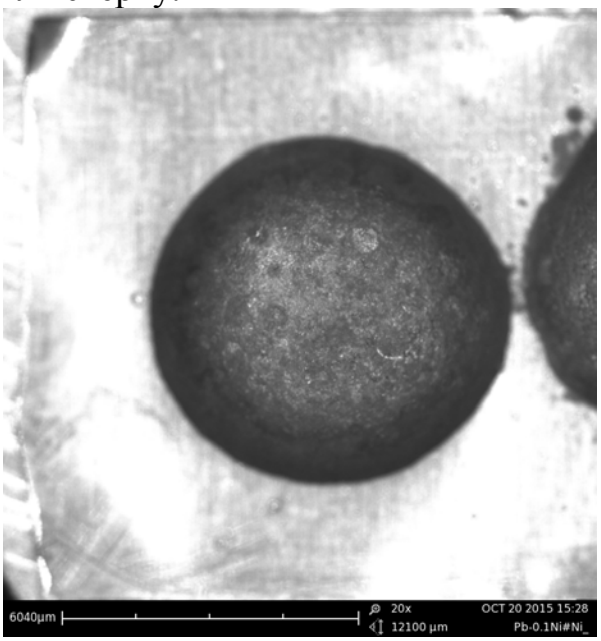


Рисунок 8. Фотография капли Pb - 0.1 ат. % Ni на Ni, ×20

После кристаллизации на поверхности образуются пирамидальные фазы интерметаллидов Pb_nNi_m (рисунки 9 – 11), эвтектики (рисунок 12), фазы кубической формы (рисунок 13).

Рисунок 9. Фотография пирамидальных фаз интерметаллидов Pb_nNi_m, ×8500

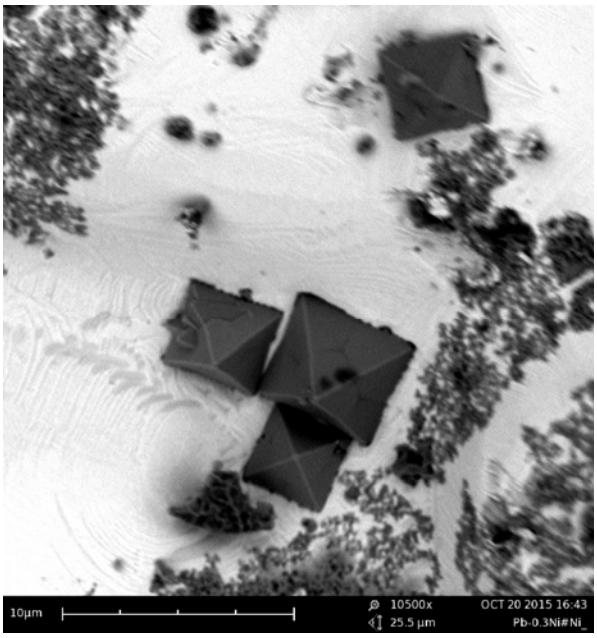


Рисунок 10. Фотография пирамидальных фаз интерметаллидов Pb_nNi_m, ×10500

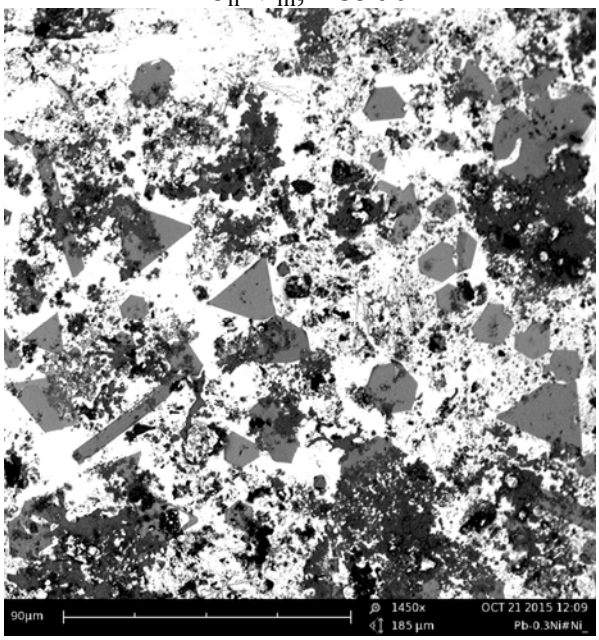


Рисунок 11. Фотография пирамидальных фаз интерметаллидов Pb_nNi_m, ×1450

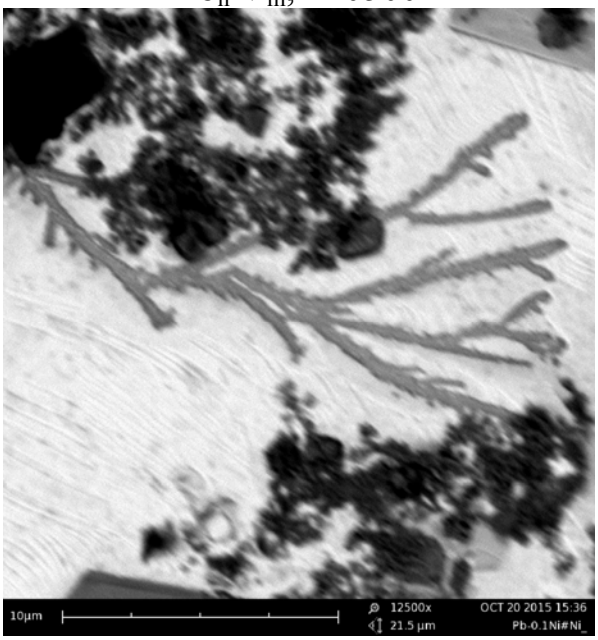


Рисунок 12. Микрофотография образовавшейся эвтектики, × 12500

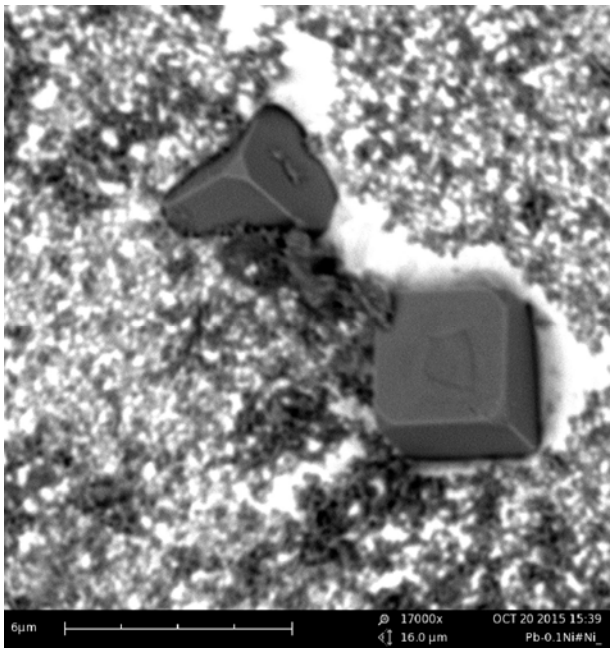


Рисунок 13. Микрофотография интерметаллической фазы. × 17000.

Выводы

Методом лежащей капли в вакууме 10^{-2}Па с использованием программы ImageJ изучены политермы угла смачивания расплавом Pb - 0.3 ат. % Ni в интервале от точки плавления до 850 °С спрессованных никелевых подложек, а также подложек вырезанных из пластины марки НП-2. Обнаруживаются пороги смачивания. Смачивание как прессованных подложек так и никеля марки НП-2 начинается при температуре 500 °С и более.

Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания № 3.423.2014К.

Литература

1. Stalder, A.F. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles / A.F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P. Hoffmann // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. – 286– 92–103 http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis.
2. Губжоков М.М., Ибрагимов Х.Н., Канчукоев В.З., Понежев М.Х., Созаев В.А. Хасанов А.И. Влияние малых примесей на поверхностное натяжение свинца // Расплавы. 2006, №3 с. 76-79.
3. Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И. Плотность и поверхностное натяжение свинца с малыми добавками никеля // Тезисы докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов на быстрых нейтронах». Обнинск, 2014, с. 169-171.

THE WETTING OF NICKEL SUBSTRATES BY LEAD–NICKEL MELTS

Elekoeva K.M.[1], Korotkov P.K.[1,2], Kutuev R.A.[3], Manukyants A.R.[2], Ponegev M.Kh.[1], Sozaev V.A.[1,2], Shermetov A.Kh.[2]

[1]North Caucasus Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz
[2]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
[3)] Chechen State University, Grozny
sozaeff@mail.ru

By method of the lying drop in vacuum 10^{-2} Pa the polyterms of angle of wetting by Pb - 0.3 at % Ni melt of the pressed nickel substrates, and also the substrates which are cut out from a NP-2 brand plate in the range from a melting point to 850°C are studied. Wetting leaps are found. Wetting as the pressed substrates and nickel of the NP-2 brand begins at a temperature of 500 °C and more. The morphology of a surface of a drop and zones near a drop was studied, after crystallization of a drop, with use of raster electronic microscopy. Intermetallic compounds Pb_nNi_m of a pyramidal form, and also a zone where spreading of melts along grain boundary with the subsequent crystallization and formation of fibrous structures is observed are found.

УДК 537.311.322

МОДЕЛЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК ПРИ НИЗКОЧАСТОТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Соцков В.А., Жекамухов З.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
sozkov_va@rambler.ru

На основе экспериментальных данных о гигантских значениях диэлектрической проницаемости для композитов диэлектрик- проводник предложена гипотетическая качественная модель- «гигантская фрактальная молекула», которая объясняет данное явление. Проведены параллели со свойствами сегнетоэлектриков.

Свойства материалов с фрактальным строением могут существенно отличаться от свойств однородного материала. Поэтому исследование таких свойств представляет значительный интерес. В многочисленных экспериментальных работах [1-5] в системах диэлектрик – проводник были получены очень большие значения действительной ε' части диэлектрической проницаемости. Так в работах [1-3] при $f=10^3$ Гц для композита парафин- графит получены величины $\varepsilon' = 10^8$,для композита парафин- железо 10^5 ; в [4] для полититаната калия- иодид серебра $\varepsilon' =10^5$, в работе [5] получены близкие к вышеприведенным данные для системы серебро- полимер. Все эти композиты объединяет одно- они не сегнетоэлектрики и имеют гигантские значения ε'.Однако теоретические представления о природе данного эффекта отсутствуют. Настоящая работа направлена на разработку качественной модели, позволяющей объяснить столь необычные явления. Каковы характерные черты строения композитов диэлектрик-проводник? В первую очередь в соединении частиц проводника и образовании конгломератов. Эти объединения частиц имеют фрактальную природу. Вместо отдельных частиц или молекул необходимо рассматривать «гиганские молекулы»- фрактальные объединения частиц. Рассмотрим существующие модели роста фракталов.В теории фракталов рассматривается две модели роста: DLA и RLA. Агрегация, направляемая диффузией – DLA, diffusion-limited aggregation Процесс создания/моделирования заключается в порождении частиц различной формы и размера, которые затем начинают двигаться в пространстве броуновским образом с различными параметрами смещения и дисперсии. Начальная структура неподвижна. Блуждая вокруг нее, частица может либо примкнуть к ней, либо уйти из области насовсем. Прилипшие частицы формируют разрастающуюся клетку – агрегат. Для включения этого процесса часто используется уравнение Лапласа второго порядка.

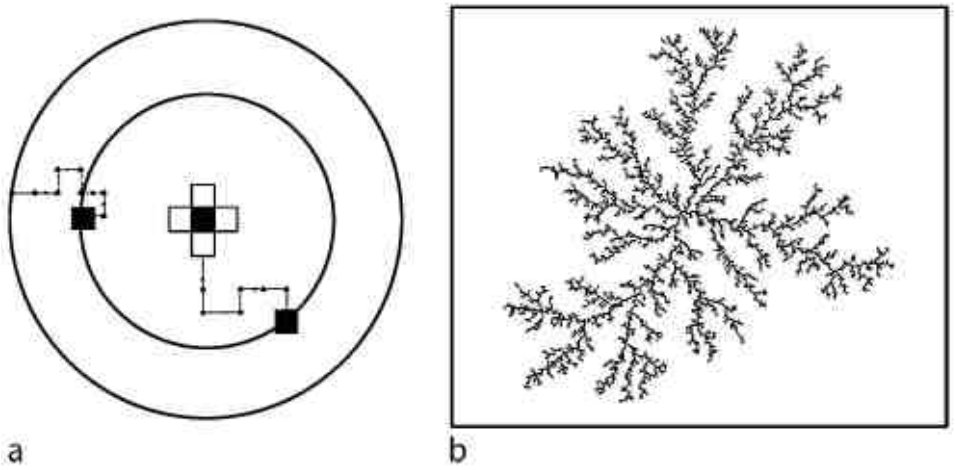


Рис. 1. Образование DLA-кластера:
a – движение частиц, b- образовавшийся фрактал

Агрегация, направляемая реакцией – RLA, reaction-limited aggregation Механика этого процесса аналогична DLA, только процесс движения-прилипания управляется химическими параметрами. Он обусловлен природой химической связи между молекулами, участвующими в реакции, стереохимическими ограничениями, энергетикой реакции. Теория подобных процессов не поддается систематическому описанию

Рис. 2. Вязкие пальцы —
модель фрактала

Структура вязкие пальцы часто используется для моделирования электрического пробоя в веществе по своей сути аналогична DLA кластеру. При внесении неоднородных материалов в электрическое поле свободные электроны и ионы проводящих и полупроводящих включений перемещаются в пределах каждого включения, которое становится подобным огромной поляризованной молекуле.[6]. Как известно, простейшая система зарядов, имеющая определенный (не зависящий от выбора начала координат) ненулевой дипольный момент — это диполь (две точечные частицы с одинаковыми по величине разноимёнными зарядами). Электрический дипольный момент такой системы по модулю равен произведению величины положительного заряда на расстояние между зарядами и направлен от отрицательного заряда к положительному, или:

$$\boldsymbol{P}=q\cdot\boldsymbol{l} \qquad (1)$$

Конечно, сравнение классического диполя и DLA кластера довольно относительно и отражает только физический механизм. Модель «гигантской кластерной молекулы» можно в известной мере сопоставить с доменом в сегнетоэлектрике. Все свойства сегнетоэлектриков объясняются особенностями их внутреннего строения. Сегнетоэлектрик состоит из спонтанно (самопроизвольно) поляризованных областей, которые назвали доменами. Векторы поляризации отдельных доменов в сегнетоэлектрике направлены так, что вне его поле не наблюдается. Если сегнетоэлектрик внести во внешнее электрическое поле, то все домены повернутся по направлению этого поля. Сегнетоэлектрик частично сохраняет свою поляризацию и после удаления его из поля. Проводя параллели с сегнетоэлектриками можно сказать, что «гигантские молекулы» аналогичны доменам, с той лишь разницей, что не имеют поляризации в отсутствии поля. В твердом теле полярные молекулы расположены хаотично и под действием внешнего поля не могут свободно изменять свое положение. В композите с фрактальной структурой наполнителя такой проблемы нет. При наложении внешнего поля происходит наведенная поляризация.

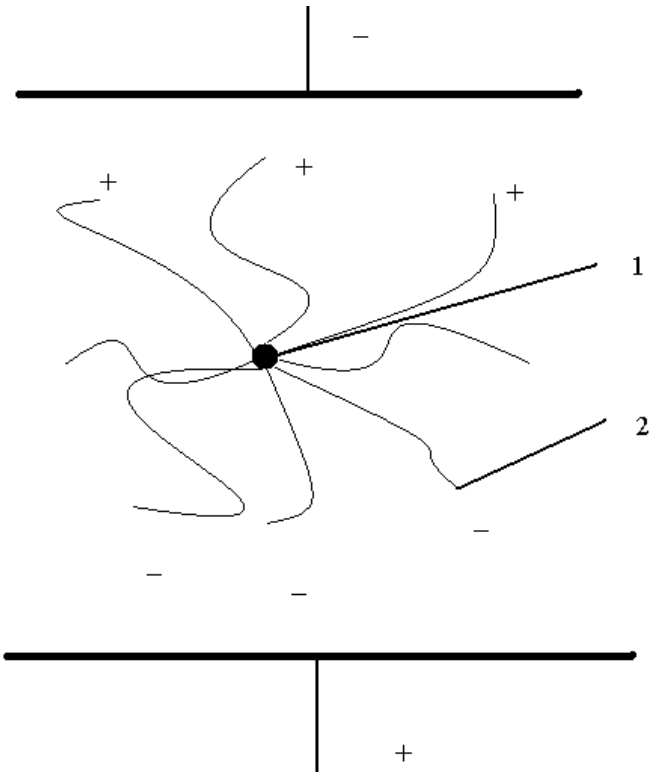


Рис. 3. Гипотетическая упрощенная модель строения «гигантской молекулы»: 1 — зародыш роста, 2 — «усы», образовавшиеся в процессе роста

Материал композита изотропен, что объясняется симметричным (шарообразным) строением фракталов. Таким образом, огромная величина поляризации может объясняется сложением двух факторов: большим дипольным моментом и возможностью одинаковой ориентации дипольных

моментов отдельных «гигантских молекул». Векторная сумма «гигантской кластерной молекулы» будет больше, чем та же сумма для отдельных частиц т.к. в фрактальный ус могут быть включены частицы различной формы и ориентации. Кроме того проводники на низких частотах обладают очень большой величиной ε′ [7].

Литература

1. Соцков В.А. Электрофизические характеристики макросистем диэлектрик- проводник, диэлектрик- полупроводник. // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 269—275.
2. Соцков В.А. Экспериментальная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от проводимости в неупорядоченной макросистеме парафин- графит. // ЖТФ. 2005. Т. 75 .В. 6. С. 134—135.
3. Соцков В.А. Экспериментальная оценка концентрационной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости в неупорядоченной макросистеме парафин-графит. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 12. С. 1—5.
4. О.С. Телегина. Твердые композиционные электролиты на основе иодида серебра и полититаната калия для электрохимических приборов. Дисс. на соискание звания кандидата технических наук. Саратов. Саратовский технический университет им. Гагарина Ю.А. 2014. 123 с.
5. М.А. Кудряшов, А.И. Машин, А.А. Логунов, G. Chidichimo, G. De Filpo Диэлектрические свойства нанокомпозитов Ag/ПАН // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 7. С. 7—71.
6. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В. Материалы рдиоэлектронной техники. М., Высшая школа. 1969. 424 с.
7. Хиппель А.Р.Диэлектрики и волны. М.: ИИЛ, 1960 440 с.

MODEL OF POLARIZATION IN THE METAL-INSULATOR TRANSITION AT LOW FREQUENCY EXPOSURE

Sotskov V.A., Zhekamukhov Z.A.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
sozkov_va@rambler.ru.

On the basis of experimental data on the gigantic values of the permittivity for the composite insulator-conductor offered a hypothetical quality model- "giant fractal molecule" that explains this phenomenon. Drawing a parallel with the properties of ferroelectrics.

УДК

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР В БИНАРНЫХ РАСПЛАВАХ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Забавин А.Н., Соцков В.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
sozkov_va@rambler.ru

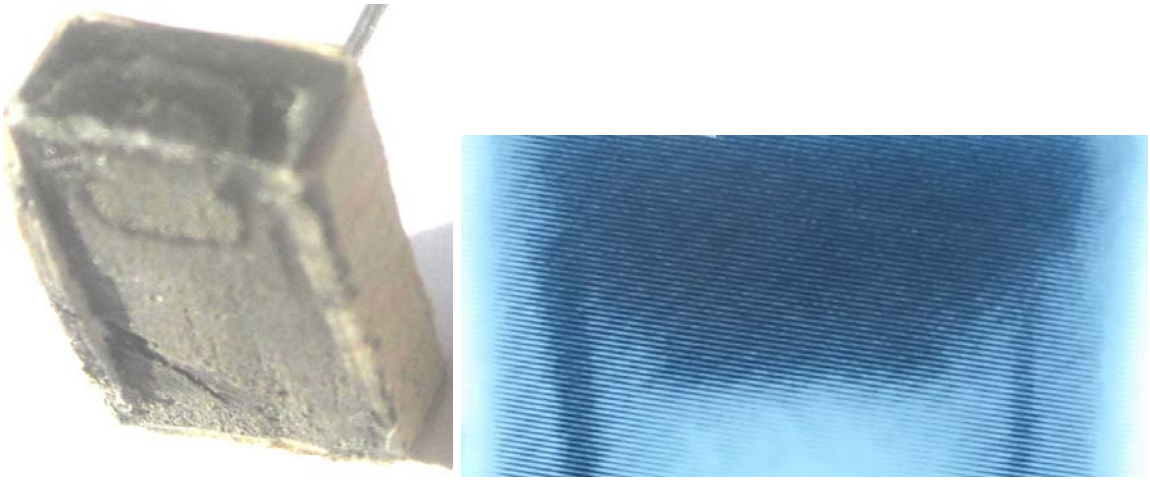
Экспериментально получен воспроизводимый эффект получения периодических структур в расплавах с макроразмерами твердых частиц. Приведены оптические и рентгенографические снимки структур. Предложена гипотетическая модель эффекта на основании явления самоорганизации.

Возникновение периодических структур (ПС) в коллоидных системах хорошо известно. Ярким примером периодических структур являются слои Шиллера – структуры, образующиеся в золях гидроксидов железа, оксидов ванадия и некоторых других, частицы которых имеют анизорметричную форму. При низкой концентарции золя частицы при оседании образуют горизонтальные слои, отстоящие друг от друга на несколько сотен нанометров [1]. К периодическим коллоидным структурам относятся также слои и кольца Лизеганга [2], которые, по-видимому, были первым примером изученных самоорганизованных структур. Следует отметить, что, несмотря на большой отрезок времени, прошедший с момента открытия колец Лизеганга, до сих пор не разработана достаточно полная теория их образования. Между тем это явление представляет значительный интерес не только для коллоидной химии, но и для других дисциплин, например, для биофизики. Возникновение ПС в расплавах с макроразмерами твердых частиц исследовано недостаточно полно. Эффект образования ПС был обнаружен при разработке технологии образцов и контроле образцов предназначенных для электрофизических исследований в системе парафин-алюминий. В качестве модельных систем для исследования проводимости макронеупорядоченных систем были выбраны системы парафин-проводник. В качестве диэлектрической матрицы использовался парафин нефтяной твердый П1. В качестве проводников использовались частицы алюминия. Алюминий на воздухе образует тонкую, но достаточно плотную, прочную и высокоомную пленку, которая находит широкое техническое применение. Для порошкообразного оксида алюминия «хч» основной размер частиц $10 \cdot 10^{-6}$ м. Перемешивание расплава производилось при температуре 60—70 ^{0}С в течении 15 мин. Расплав разливался в картонные формы 10·10·10 мм, в которые предварительно размещались медные электроды. После розлива образец помещался под воздушную струю вентилятора. Такая технология применялась до концентрации 50 % массовых на-

полнителя, свыше этой концентрации после перемешивания применялась операция прессования из-за малого объемного содержания парафина. При применении операции прессования периодических структур не наблюдалось. Т.е. периодические структуры образовывались только при свободном розливе и остывании расплава. ПС располагались на глубине 1 — 1,5 мм и визуально были трудноразличимы. Рентгеновские изображения получены на диагностическом комплексе, на базе УРИ-90.

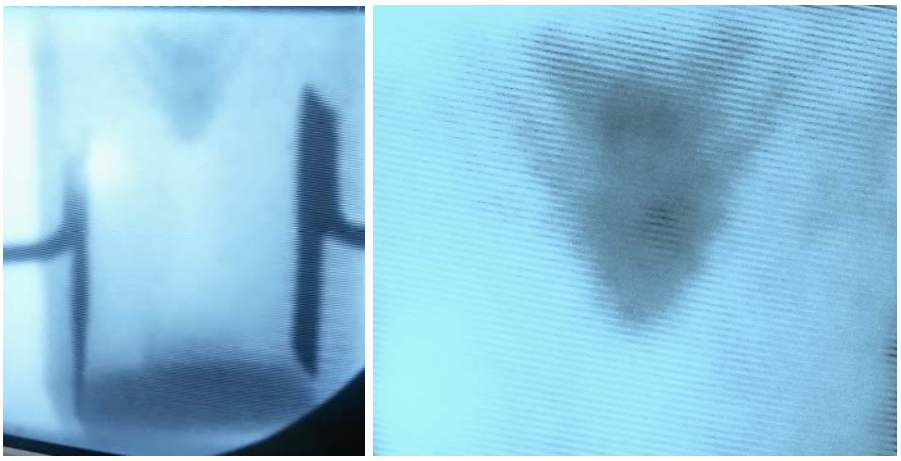
а) б) в)

Рис. 1. Визуальный вид периодических структур (вид сверху). Концентрация Al (%): а —30 вес. (12,5 об.); б — 40 вес. (18,2 об.); в —50 вес. (25 об.)



а) б)

Рис. 2. Образец концентрация 50 % весовых Al (25 % - объемные): а — распил тела образца; б — рентгеновское изображение



а) б)

Рис. 3. Рентгеновское изображение полученное образца 30 % весовых (12,5 % объемные), расстояние между электродами 9 мм; а — общий вид, б — верхняя часть образца с периодической структурой

Как видно из рис 1, 2, 3 в расплаве алюминий — парафин образуются периодические структуры. При малых концентрациях (менее 30 %) алюминия происходит образование конусовидных структур рис. 3. При больших концентрациях- это колбообразные с плоским дном. Было бы более логично предположить, что алюминий осаждался в расплаве бы на дно после прекращения перемешивания т.к. плотность ρ_{Al}= 2,7·10^3 кг/м^3 $\rho_{парафина}$=0,9·10^3 кг/м^3 [3]; даже если предположить, что часть частицы Al окислена, то это не меняет этого предположения, т.к. ρ_{Al2O3}= 3,9·10^3 кг/м^3.

Какова же причина образования подобных структур?

Нелинейная неравновесная термодинамика принципиально не отвергает возможности самоорганизации как уменьшения энтропии открытой нелинейной [4, 5] системы. Если общее изменение энтропии, связанное с ее притоком или оттоком, равно d_eS, то общее изменение энтропии dS системы равно:

$$dS = d_iS + d_eS, \qquad (1)$$

где d_iS — энтропия, производимая внутри системы. Для изолированных систем d_eS = 0. Имеется ввиду общепринятая классификация термодинамических систем на изолированные, закрытые и открытые [4]. А именно: открытые системы обмениваются и энергией и массой с внешней средой. В процессе изготовления расплава - это безусловно открытая система т.к. идет обмен образца с внешней средой и энергией и массой. .Возвращаясь к формуле (1), можно сказать, что величина d_iS всегда положительна в соответствии со вторым началом термодинамики. Знак d_eS может быть положительным или отрицательным в зависимости от конкретных условий. Приток энтропии в систему может быть больше или меньше ее оттока. Изменение энтропии открытой системы в целом может быть положительным, отрицательным или равняться нулю. Интересующие нас ситуации возни-

кают в случаях, когда $d_eS < 0$ и $|d_eS| > d_iS$ [5, 6]. Это убывание энтропии системы вследствие того, что отток энтропии превышает ее производство внутри системы. К сожалению, теория неравновесных неустойчивостей не достигла пока уровня развития теории равновесных фазовых переходов. Системы, в которых развиваются эти неустойчивости, столь сложны, что трудно предложить единый теоретический подход для их описания. Наиболее актуальным вопросом для технической физики является вопрос физической реализации явления самоорганизации, т.е. способ построения структур, которые реализуют это явление самоорганизации.

Литература

1. H. Zocher. Z. Anorg. Allgem. Chem., 147, 91 (1925).
2. I. Das, P. Singh, N. R. Agrawal. J. R. P. Rastogi. J. Colloid Interface Sci., 192, 420 (1997).
3. Таблицы физических величин. Справочник, / под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976. 1005 с.
4. Бахарева И.Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1976. С. 141.
5. Волъкенштейн М.В. Энтропия и информация. М.: Наука, 1986. С. 192.
6. Хакен Г. Информация и самоорганизация. М.: КомКнига, 2005. 248 с.

STUDY THE EFFECT OF THE EMERGENCE PERIODIC STRUCTURES IN BINARY ALLOYS MICRO-HETEROGENEOUS SYSTEMS

Zabavin A.N., Sotskov V.A.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia
sozkov_va@rambler.ru

Experimentally obtained reproducible effect of producing periodic structures in melts with macrosizes solids. Results optical and X-ray images of structures. A hypothetical model of the effect of the phenomenon on the basis of self-organization.

УДК 537.311.322

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В КОМПОЗИТЕ ДИЭЛЕКТРИК-ПОЛУПРОВОЛНИК

Соцков В.А., Забавин А.Н.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
sozkov_va@rambler.ru

На примере композита парафин — Fe_2O_3 рассмотрена система диэлектрик- полупроводник. Экспериментально определены электрофизические параметры композита. На основе анализа экспериментальных данных предложена качественная модель дополнительного механизма потерь, в межфазной поляризации.

В связи с широким применением в современной технике гетерогенных систем встает вопрос об их физических свойствах [1,2] и применении этих свойств. Однако в настоящее время некоторые проблемы, связанные как с теоретическим описанием, так и с применением таких гетерогенных систем, остаются недостаточно исследованными. Интерес к системе диэлектрик- Fe_2O_3 инициирован многочисленными работами в этой области [3]. Методика изготовления образцов заключалась в перемешивании порошка Fe_2O_3 в расплаве парафина. Полученный расплав, размещался в формы, стенками которых служили обкладки конденсатора. Основания для выбора компонентов, детальные методики изготовления образцов и измерения параметров достаточно подробно описаны в [4]. Методы определения диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь соответствовали ГОСТ 22372-77 и методикам, изложенным в [5]. Гранулометрический состав порошка Fe_2O_3 приведен в табл.

Таблица

Характеристика частиц	Основные размеры диаметров частиц, мкм	Максимальные размеры диаметров частиц, мкм	Минимальные размеры диаметров частиц, мкм
Размеры	24—26	26—34	16—24
Содержание, %	60	15	25

Измерения тангенса диэлектрических потерь tgφ производились на измерителе иммитанса Е7-20. Композит парафин — Fe_2O_3 исследован в работах [4] при частоте 1 кГц. Перколяционный переход для системы парафин — Fe_2O_3 происходит плавно в интервале 0,15—0,29 объемного содержания Fe_2O_3. При конценрациях 0,15—0,29 объемного содержания Fe_2O_3 наблюдается интервал нестабильности, который вызван случайным харак-

тером образования перколяционных цепей. Вследствие этого, наиболее перспективными были бы исследования при x>0,29 и x<0,15.

Сама матрица — парафин имеет деформационную поляризацию [6]. Как известно, эта поляризация может быть как ионной, так и электронной. Учитывая рассматриваемый диапазон $f < 10^6$, можно предположить, что это ионная деформационная поляризация. Как известно в системе диэлектрик-Fe_2O_3 имеет место максвелл-вагнеровская релаксация [4] и исходя из этого положения ведется дальнейшее рассмотрение.

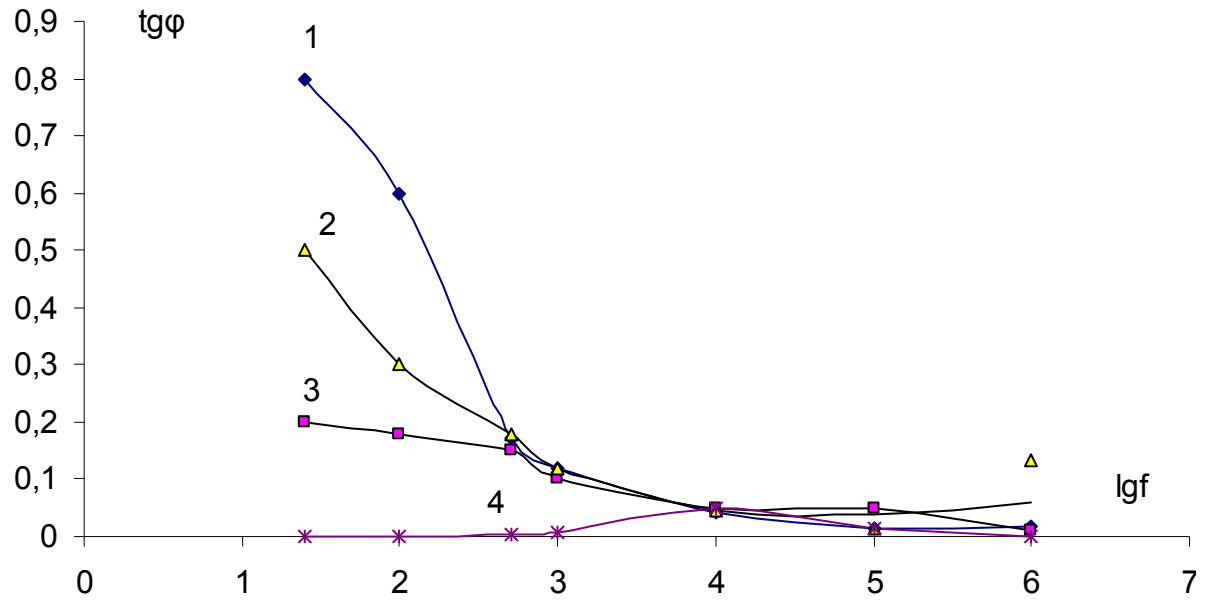


Рис. Зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты: 1 — x=0,41; 2 — x=0,075; 3 — парафин, теоретическая зависимость для x=0,41

Весь рассматриваемый диапазон частот условно можно условно разбить на два интервала: первый — (25—10^3) Гц и второй — (10^3—10^6) Гц. Во втором интервале значения tgφ разнятся незначительно. А вот в первом интервале с уменьшением x величина tgφ уменьшается. Кривая 4 на рис. — это теоретическая кривая tgφ=f(lg$f$). Расчет производился по методике представленной [7]. Исходные данные для расчета: диэлектрические проницаемости и проводимости парафина и Fe_2O_3 брались из работ [3, 4]. Как видно из рис. на кривой 4 имеется максимум при f=10^4 Гц. При частотах $f > f_p$ кривая 4 близка к кривой 3 для парафина, но при $f < f_p$ имеет место полное несовпадение. Чем же можно объяснить столь существенное противоречие? При введении в малых концентрациях в диэлектрическую матрицу наполнители возникает «разбавленный раствор» т.е. система, в которой взаимодействием отдельных элементов можно пренебречь. Кроме того, рассматриваются сферические включения примеси в матрице [7]. Расчет таких систем с успехом можно производить с помощью формул (теории) Максвелла — Вагнера. При увеличении концентрации наполнителя возни-

кает взаимодействие между отдельными частицами. В чем заключается это взаимодействие? В первую очередь в их соединении и образовании конгломератов. Эти объединения частиц имеют фрактальную природу. Вместо отдельных частиц или молекул необходимо рассматривать гиганские «молекулы» — фрактальные обьединения частиц. При внесении неоднородных материалов в электрическое поле свободные электроны и ионы проводящих и полупроводящих включений перемещаются в пределах каждого включения, которое становится подобным огромной поляризованной молекуле [8]. В начальном состоянии кластер из частиц наполнителя нейтрален. При приложении напряжения происходит разделение зарядов и по линейной цепочке из частиц и промежутков между ними протекает ток. Конечно, это сложный переходной процесс, параметры которого не поддаются экспериментальному определению из-за стохастичности образования кластерной структуры. При переменном напряжении происходит перезаряд кластера (гигантской молекулы).

$$q=I\cdot\tau \qquad (1)$$

где I — ток в линейной цепи кластера; τ — время протекания заряда.

Величины I и τ в свою очередь зависят от характера самой цепи: от омического сопротивления между отдельными частицами и реактивного сопротивления между ними. Дело в том, что если пренебречь в перколяционной цепи реактивной составляющей, т.е. считать, что $|Z| << R$. Дело в том, что при замерах электрофизических параметров на Е7-20 фиксируется не только емкость образца, но и его индуктивность, которую тоже нужно учитывать в расчетах. Условие $|Z| << R$ соответствует экспериментальным данным при последовательном включении так для f=1 кГц $|Z|$=0,23 ГОм, а R=1,92 ГОм. В первом приближении можно получить:

$$I\approx U/R, \qquad (2)$$

где $R = R_ч + R_к$, $R_ч$ — сопротивление частиц кластера, $R_к$ — сопротивление контактов между частицами.

В результате возникают по закону Джоуля-Ленца тепловые потери:

$$Q = IUt \qquad (3)$$

При $t>\tau$ происходит эффективный перезаряд гигантской молекулы. При $t<\tau$ разряд неэффективный т.е. не происходило полного разделения зарядов на краях гигантской молекулы. От динамики перезаряда зависит и величина заряда на межфазной границе т.е. величина эффекта Максвелла-Вагнера. Этим эффектом и объясняется уменьшение потерь в композите при увеличении частоты. Общие потери в могут рассматриваться как сумма потерь: по стандартным механизмам поляризации и механизму гигантской молекулы.

Литература

1. Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь. 1983. 128 с.

2. Турик А.В.,Чернобабов А.И., Радченко Г.С.,Турик С.А. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 12. С. 2139 — 2142.
3. Алиев Н.Ш., МагеррамовА.М., Исмайилова Р.С. Электрические свойства композитной системы полиэтилен высокой плотности - Fe2O3. // Перспективные материалы. 2014. № 10. С. 22 — 27.
4. Соцков В.А. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 269.
5. Хиппель А.Р. Диэлектрики и их применение. - М-Л.: Гос. Энерг. Из-во, 1959. 336 с.
6. Петров А.М., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. М.: Высш. школа, 1963. С. 63
7. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. - 376 с. - ISBN 978-5-9221-0893-5.
8. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В. Материалы радиоэлектронной техники. М., Высшая школа. 1969. 424 с.

A STUDY OF LOW-FREQUENCY RELAXATION IN THE COMPOSITE INSULATOR- SEMICONDUCTOR

Sotskov V.A., Zabavin A.N.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
sozkov_va@rambler.ru

For example, a composite system is considered parafin- Fe2O3 insulator-semiconductor. Experimentally determined electrical parameters of the composite. Based on the analysis of experimental data, a qualitative model of the additional loss mechanism, interfacial polarization.

УДК 536.3

ИЗЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ПРИ ПОСТУПАТЕЛЬНОМ ДВИЖЕНИИ В РАДИАЦИОННОМ ВАКУУМНОМ ФОНЕ

Набитов А.А., Ашхотов А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Получено выражение для мощности излучения наночастицы при поступательном движении в радиационном вакуумном фоне. Использовано приближение дебаевской релаксации для диэлектрических свойств частицы.

При движении малой незаряженной (немагнитной) поляризующейся частицы в вакуумном фоне равновесного электромагнитного излучения на нее действует тангенциальная тормозящая сила флуктуационно-электромагнитного взаимодействия F_x. Кроме того, происходит нагрев или охлаждение частицы, обусловленные различием температур частицы и фонового излучения [1]. В работе [2] было показано, что разность излучаемой и поглощаемой мощностей электромагнитного излучения в системе покоящегося вакуумного фона при движении частицы с произвольной скоростью V определяется выражением

$$I = I_1 - I_2 = -\left(\frac{dQ}{dt} + F_x V\right), \tag{1}$$

где величина dQ/dt связана со скоростью нагрева частицы в ее собственной системе отсчета соотношением

$$dQ'/dt = \gamma\, dQ/dt\,. \tag{2}$$

В формуле (2) $\gamma = (1 - V^2/c^2)^{-1/2}$ –фактор Лоренца, а производная берется по времени t в системе отсчета вакуумного фона. Выражения для F_x и dQ/dt были впервые получены в [1] и имеют вид

$$F_x = -\frac{2\hbar\gamma}{\pi c^4}\int_0^\infty d\omega\omega^4 \int_{-1}^{1} dx x (1+\beta x)^2 \alpha''\big(\omega\gamma(1+\beta x)\big)\cdot \left[\frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T_2)-1} - \frac{1}{\exp\big(\hbar\omega\gamma(1+\beta x)/k_B T_1\big)-1}\right], \tag{3}$$

$$\dot{Q} = \frac{2\hbar\gamma}{\pi c^3}\int_0^\infty d\omega\omega^4 \int_{-1}^{1} dx (1+\beta x)^3 \alpha''\big(\omega\gamma(1+\beta x)\big)\cdot \left[\frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T_2)-1} - \frac{1}{\exp\big(\hbar\omega\gamma(1+\beta x)/k_B T_1\big)-1}\right], \tag{4}$$

где $\beta = V/c$, $T_{1,2}$ – температуры частицы и радиационного вакуумного фона, $\alpha''(\omega)$ – мнимая часть дипольной электрической поляризуемости частицы.

Целью работы является расчет мощности излучения частицы. Постановку задачи и используемую систему декартовых координат иллюстрирует рис.

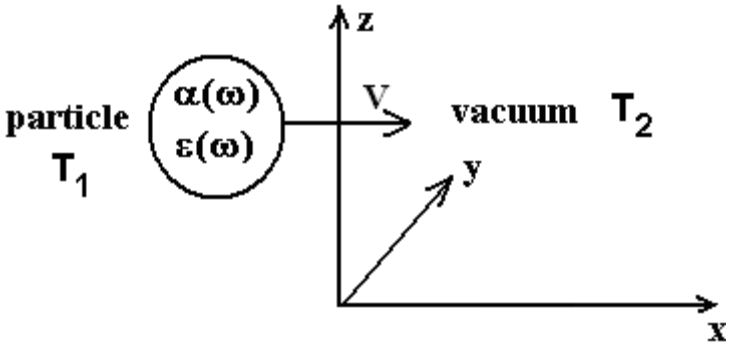


Рис. Схема движения частицы и используемая система координат

Для проведения конкретных расчетов в работе использовалось выражение для диэлектрической проницаемости частицы, соответствующей механизму дебаевской релаксации

$$\varepsilon(\omega) = a + \frac{b}{1 - \mathrm{i}\omega/\omega_0} \tag{3}$$

Такая зависимость характерна для водного льда и замерзших углеводородов в космических условиях. В частности, для воды при нормальных условиях $a = 4.35, b = 72.24, \omega_0 = 1.3 \cdot 10^{11} s^{-1}$. Используя (3), для сферической частицы с радиусом R получим

$$\alpha''(\omega) = R^3 \,\mathrm{Im}\left(\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2}\right) = R^3 \frac{3bx}{(a+b+2)^2 + (a+2)^2 x^2}, \; x = \omega/\omega_0 . \tag{4}$$

В низкочастотном приближении из (4) следует

$$\alpha''(\omega) \approx R^3 \frac{3bx}{(a+b+2)^2} . \tag{5}$$

После подстановки (5) в (3) и (4) все интегралы вычисляются аналитически. В результате, учитывая (1), находим

$$F_x = -\frac{32\pi^5}{21} \frac{\hbar R^3}{c^4 \omega_0} \beta \left[\frac{(1+\beta^2/5)}{(1-\beta^2)} \vartheta_2^{\,6} + \vartheta_1^{\,6} \right] \cdot \frac{b}{(a+b+2)^2} , \tag{6}$$

$$\dot{Q} = \frac{32\pi^5}{21} \frac{\hbar R^3}{c^3 \omega_0} \left[\frac{(1+2\beta^2+\beta^4/5}{(1-\beta^2)} \vartheta_2^{\,6} - (1-\beta^2)\vartheta_1^{\,6} \right] \cdot \frac{b}{(a+b+2)^2} , \tag{7}$$

$$I = \frac{32\pi^5}{21} \frac{\hbar R^3}{c^3 \omega_0} \left[\vartheta_1^{\,6} - \frac{(1+\beta^2)}{(1-\beta^2)} \vartheta_2^{\,6} \right] \frac{b}{(a+b+2)^2} , \tag{8}$$

где $\vartheta_i = k_B T_i / \hbar \;\; (i = 1, 2)$.

Как было показано в [2], движущаяся частица весьма быстро достигает состояния квазитеплового равновесия (значительно быстрее, чем тормозится). Соответствующая эффективная температура может быть получена из условия $dQ'/dt = 0$. Учитывая (2) и (7), эффективная температура определяется выражением

$$T_1 = T_2 \left(\frac{1 + 2\beta^2 + \beta^4/5}{(1-\beta^2)^2} \right)^{1/6} . \tag{9}$$

Подставляя (9) в (8), получим

$$I = \frac{64\pi^5}{21}\frac{\hbar R^3 \vartheta_2^{\,6}}{c^3\omega_0}\beta^2\frac{(1+0.6\beta^2)}{(1-\beta^2)^2}\cdot\frac{b}{(a+b+2)^2}. \qquad (10)$$

Формула (10) описывает избыточную мощность низкочастотного излучения движущейся частицы.

Список литературы

[1] G. V. Dedkov and A. A. Kyasov, Physics Letters A 339 (2005) 212.
[2] G. V. Dedkov and A. A. Kyasov, Physica Scripta, 89/10 (2014)105501.

RADIATION OF NANOPARTICLE UNDER TRANSLATIONAL MOTION IN RADIATION VACUUM BACKGROUND

Nabitov A. A., Ashkhotov A. A.
Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

An expression for radiation power of a nanoparticle moving translationally in radiation vacuum background is obtained using the Debye model of dielectrical properties of particle material.

УДК 539.18

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ

Архестов А.А., Набитов А.А., Кунтишев М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Используя методы сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии, исследовались морфология и адгезионные свойства технологических пластин кремния типа КДБ10 до и после проведения операции травления защитного окисного слоя. Изменение характера рельефа поверхности пластин в процессе травления визуализировалось по статистическим параметрам шероховатостей, распределению сопротивления растекания, и величине силового взаимодействия зондов

Методы зондовой микроскопии и спектроскопии позволяют получать обширную информацию о морфологии и физических характеристиках поверхностей различных материалов [1]. В данной работе исследовалась морфология и физические характеристики технологических пластин кремния типа КДБ10 до и после проведения операции травления защитного окисного слоя.

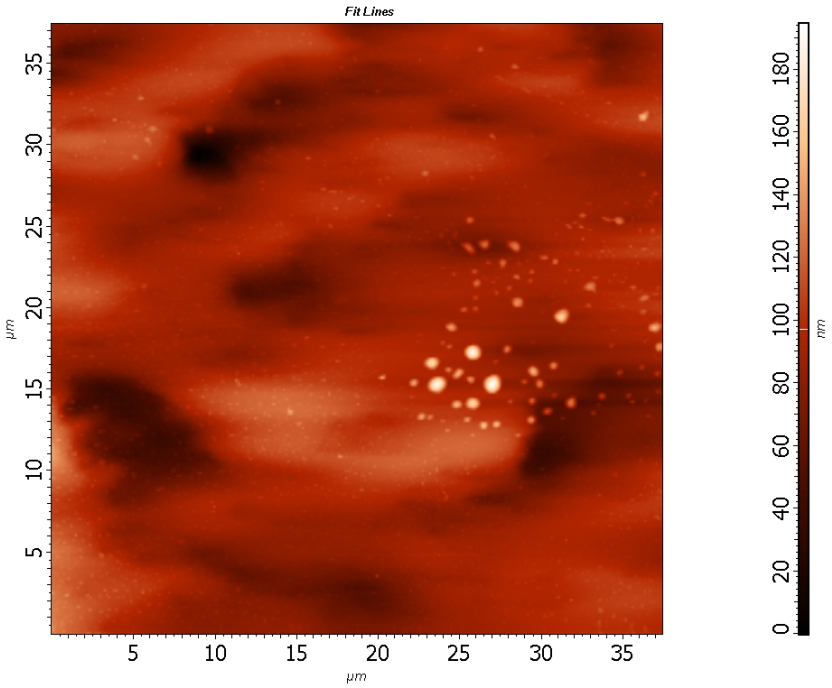


Рис. 1 Топографическое изображение пластины КДБ10 после частичного снятия окисла

Для этой цели использовались пластины кремния КДБ10 трех видов: 1) исходная пластина с защитным слоем окисла на поверхности; 2) пластина, полученная в результате операции частичного снятия окисла травлением в плавиковой кислоте ; 3) пластина с топологическим рисун-

ком, полученная в результате проведения полного технологического цикла травления. На рис. 1 показан топографический скан типичной пластины КДБ10 после частичного снятия окисла. Сканирование производилось на зондовом микроскопе Solver Pro зондами типа CSG10. На рис. 2 показан скан этого же образца после стравливания окисного слоя в плавиковой кислоте и сушки в атмосферных условиях.

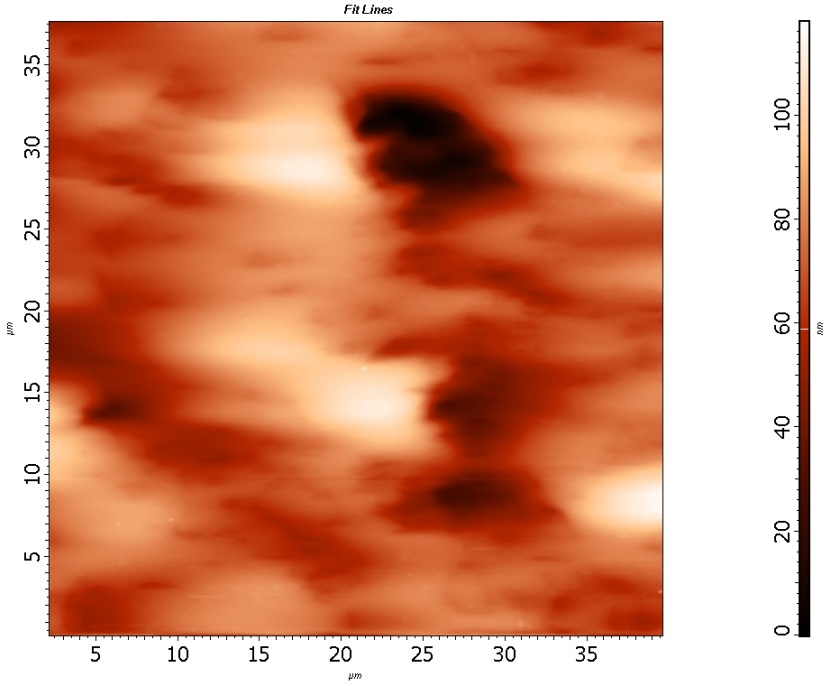


Рис. 2 Образец 2 после травления окисного слоя в плавиковой кислоте и сушки в атмосферных условиях

Из сравнения сканов поверхности на рис. 1 и рис. 2 видно, что в результате травления получается более сглаженный рельеф поверхности, как и следовало ожидать. Это далее подтверждается анализом статистических параметров шероховатости. Сравнение результатов статистического анализа шероховатостей показывает, что в результате начального этапа травления максимум распределения шероховатостей смещается в сторону более низких высот, а распределение становится более широким. Наблюдается уширение профиля, уменьшение высоты и размера шероховатостей в результате травления. Мы также провели изучение сопротивления растекания исследуемых пластин. Измеренный локальный разброс значений сопротивления растекания исследованной поверхности составляет величину порядка 10 % при допуске разброса удельного сопротивления (данного типа пластины) не более 1-2%. Мы предполагаем, что локальные области с более высокими значениями сопротивления растекания представляют островки не стравленного оксида или заново сформировавшиеся в процессе контакта поверхности с атмосферой. Характерные размеры островков лежат в диапазоне 20-100 нм при средней поверхностной плотности порядка $1.6 \cdot 10^{11} см^{-2}$. При более детальном анализе полученных изображений в ре-

жиме сопротивления растекания обнаруживается полосообразная структура хорошо проводящих областей, связанная со свирловой картиной распределения дефектов типа А и В, типичной для технологических пластин КДБ10. Представляет интерес также сравнение результатов силовой спектроскопии, полученных для образцов, соответствующих рис. 1 и 2. Сравнение силовых кривых свидетельствует о значительном изменении механических характеристик поверхности образцов 1 и 2: после травления: вхождение в контакт и выход из контакта характеризуются более высокими значениями сил взаимодействия зонда с образцом. В частности, сила адгезионного отрыва на линии отвода возрастает в 1.5-2 раза. Увеличение фототока при вхождении зонда в контакт также составляет 1.5-2 раза, причем в области бесконтактного взаимодействия появляется область действия электростатических сил. Происхождение этих сил, по–видимому, обусловлено появлением пятен заряда на зонде и поверхности, связанных с присутствием кислотных остатков в результате травления.

Выводы

1. Показано, что применение методик сканирующей зондовой микроскопии дает информацию о технологических процессах, связанных с обработкой кремниевых пластин КДБ10 в процессе создания микроструктур.

2. Изменение характера рельефа поверхности пластин в процессе травления визуализируется по статистическим параметрам шероховатостей, по распределению сопротивления растекания, и по величине силового взаимодействия зондов. 3. После травления защитного окисного слоя сила адгезионного отрыва возрастает в 1.5-2 раза, а на линии подвода наблюдаются электростатические силы, связанные с наличием на поверхности кислотных остатков.

Литература

[1] Миронов В.Л., Основы сканирующей зондовой микроскопии (М: - Техносфера, 2004) С. 110.

MORPHOLOGY AND PHYSICAL CHARACTERISTICS OF TECHNOLOGICAL SILICON WAFERS

Arkhestov A. A., Nabitov A. A., Kuntishev M. M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Morphology and physical characteristics of technological silicon wavers were studied using the methods of scanning probe microscopy and spectroscopy. During etching of the oxide layer, the surface relief of wafers was controlled by the parameters of statistical roughness, spreading resistance and adhesion.

УДК 531.44

СИЛА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА ТРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦЫ, ДВИЖУЩЕЙСЯ ВБЛИЗИ ГЛАДКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Ашхотов А.А., Архестов И.Р.
Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В рамках флуктуационной электромагнитной теории получено выражение для силы Ван-дер-Ваальсова трения нейтральной поляризующейся частицы при ее движении вблизи гладкой плоской поверхности. Численные оценки выполнены для частицы и материала поверхности, характеризующихся зависящей от частоты диэлектрической проницаемостью в модели Дебая

При движении малой нейтральной (немагнитной) поляризующейся частицы вблизи гладкой поверхности твердого тела (толстой однородной пластины) на нее действуют нормальная и тангенциальная составляющие силы флуктуационно-электромагнитного взаимодействия (ФЭВ) [1]. К силам ФЭВ традиционно относятся силы Ван-дер-Ваальса-Казимира-Лифшица. В нанометровом диапазоне расстояний частицы от поверхности и при нерелятивистских скоростях частицы ($V << c$) тангенциальная сила ФЭВ (сила Ван-дер-Ваальсова трения, ВДВТ) описывается незапаздывающим приближением флуктуационной электродинамики. Теоретические расчеты сил ВДВТ необходимы для корректной интерпретации затухания движения зондов в динамическом режиме зондовой микроскопии и для интерпретации движения частиц в атомных ловушках. Кроме того, теоретические значения этих сил устанавливают пределы экспериментальной точности, с которой должны измеряться другие типы сил (в контакте малых тел с поверхностью) при отыскании возможных поправок к ньютоновским силам гравитации. Целью работы является аналитический и численный расчет силы ВДВТ между сферической наночастицей и поверхностью, покрытой диэлектрической пленкой .

Постановку задачи и используемую систему декартовых координат иллюстрирует рис. 1. Воспользуемся общим выражением для нерелятивистской силы ВДВТ, приведенным в [1]

$$F_x = -\frac{\hbar}{\pi^2}\int_0^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y k k_x \exp(-2kz)\Delta''(\omega)\alpha''(\omega^+)\left[\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_2}\right) - \coth\left(\frac{\hbar\omega^+}{2k_B T_1}\right)\right]. \quad (1)$$

В формуле (1) $\omega^+ = \omega + k_x V$, $T_{1,2}$ – температуры частицы и поверхности, $\alpha(\omega)$–дипольная электрическая поляризуемость частицы, $\Delta(\omega) = \dfrac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+1}$, $\varepsilon(\omega)$–диэлектрическая проницаемость материала пластины,

двумя штрихами обозначены мнимые части соответствующих функций, $\hbar$ и k_B – постоянные Планка и Больцмана.

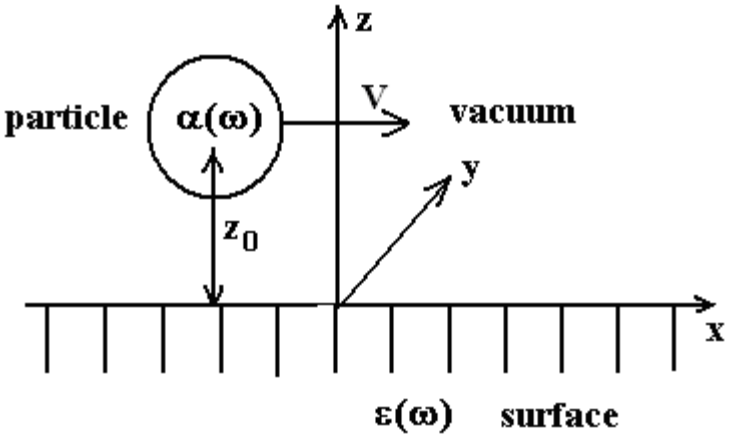


Рис. 1. Схема движения частицы и используемая система координат

В линейном приближении по скорости при $T_1 = T_2 = T$ из (1) следует

$$F_x = -\frac{3}{8\pi}\frac{\hbar V}{z^5}\frac{\hbar}{k_B T}\int_0^\infty d\omega\alpha''(\omega)\Delta''(\omega)\sinh^{-2}\left(\hbar\omega/2k_B T\right). \quad (2)$$

При комнатных температурах поверхность зонда АСМ при работе на воздухе обычно покрывается слоем адсорбированной влаги толщиной порядка 1 нм. В этом случае для вычисления интеграла (2) можно воспользоваться диэлектрической функцией воды вида [2]

$$\varepsilon(\omega) = a + \frac{b}{1 - \mathrm{i}\omega/\omega_0}, \quad (3)$$

где $a = 4.35, b = 72.24, \omega_0 = 1.3\cdot 10^{11} s^{-1}$. Соответственно, для $\alpha''(\omega)$ (в случае сферического зонда с радиусом R) и $\Delta''(\omega)$ в (3) получим ($x = \omega/\omega_0$)

$$\alpha''(\omega) = R^3\frac{3bx}{(a+b+2)^2 + (a+2)^2 x^2}, \quad (4)$$

$$\Delta''(\omega) = \frac{2bx}{(a+b+1)^2 + (a+1)^2 x^2}. \quad (5)$$

Поскольку при $T = 300K$ выполняется условие $\hbar\omega_0/k_B T << 1$, в интеграле (2) достаточно использовать приближение $\sinh^{-2}(x/2) \approx 4/x^2$, после чего в результате вычисления интеграла с учетом (4) и (5) получим

$$F_x = -\frac{k_B T}{\omega_0}\left(\frac{R}{z}\right)^3\frac{V}{z^2}f(a,b), \quad (6)$$

$$f(a,b) = \frac{36\pi b^2}{(a+b+1)(a+b+2)(2a^2+6a+2ab+3b+4)}. \quad (7)$$

При указанных выше значениях параметров a,b имеем $f(a,b) = 0.108$. Соответственно, при $T = 300K$, $R = 5nm$, $z = 10nm$ и $V = 1m/s$ для силы F_x получим величину $4\cdot 10^{-8} nN$. Однако, как следует из (6), сила ВДВТ может значительно возрасти при уменьшении параметра ω_0. Кроме того, на ее ве-

личину влияет величина параметров диэлектрической функции. На рис. 2 показана функция $f(a,b)$. Заметим, что зависимость (3) соответствует механизму дебаевской релаксации, поэтому может применяться для описания диэлектрических характеристик ряда других материалов.

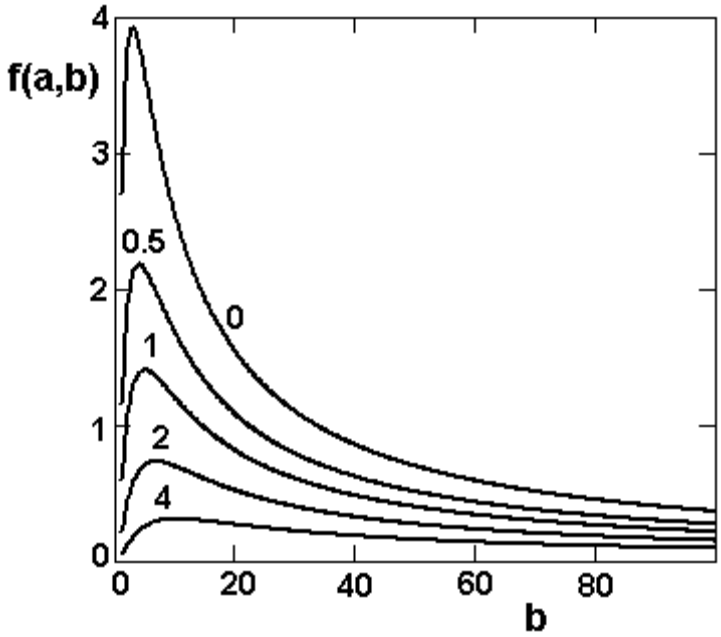


Рис. 2. Функция $f(a,b)$. На кривых указаны значения параметра a.

Как следует из рис. 2, функция $f(a,b)$ изменяется в достаточно широких пределах и характеризуется максимумом при значениях параметра b в интервале 5–10.

Литература

[1] Дедков Г В, Кясов А А, Наноструктуры. Математическая физика и моделирование, 1(2), 7 (2009).

[2] Volokitin A. I., Persson B. N. J., Rev. Mod. Phys. 79, 1291 (2007).

VAN-DER-WAALS FRICTION FORCE ON A NANOPARTICLE MOVING NEAR A SMOOTH DIELECTRIC SURFACE

Ashkhotov A. A., Arkhestov I. R.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Within the framework of fluctuation electromagnetic theory, an expression for the Van-der-Waals friction force acting on a neutral polarizable particle moving near a smooth surface is derived. The material properties of the particle and the surface are described using the model of Debye dielectric permittivity

УДК 541

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

Курбонов Н.Б., Туйчиев Ш.Т.

Таджикский национальный университет, Душанбе

Методами рентгенографии, термографии, оптической микроскопии и механики изучено влияние фуллерена C_{60} на структуру, механические и тепловые свойства плёнок полиэтилена, полученных из растворов и из расплавов. Показано, что внедрение малых добавок фуллерена в полиэтилен сопровождается изменениями в свойствах образцов, связанных с локализацией фуллеренов в аморфных межламелярных и межсферолитных областях полимера. Предложен механизм развития деформационных процессов в нанокомпозитах.

Ключевые слова: *фуллерен, растворитель, структура, свойство, полимер, прочность, деформация.*

Известно, что галогены фтор, хлор и бром являются наиболее электроотрицательными элементами, то есть в наибольшей степени «оттягивают» на себя электроны и, тем самым, ослабляют межъядерные взаимодействия, что и повышает растворимость фуллерена в галогенозамещённых одноядерных соединениях. С другой стороны, эти соединения являются хорошими растворителями для предельных углеводородов типа полиэтилена [1-4].

Введение в полимерные плёнки фуллерена C_{60} [5-8] приводит к резкому уменьшению пластичности плёнок, выражающемуся в уменьшении разрывного удлинения при растяжении и увеличении начального модуля упругости. При соответствующем подборе технологических параметров взаимодействующих компонент в исходной смеси и технологии формования (из раствора или из расплава) можно получать композиты с довольно высокими механическими характеристиками.

В качестве объектов исследования использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) ГОСТ 16338-85, фуллерен C_{60} химической чистоты 99.7%, ароматические растворители: бензол и его производные марки «ХЧ». Методики приготовления фуллеренсодержащих образцов описаны в работах [1-5]. В исследованиях структуры и свойств образцов использовали методы рентгенографии (установки ДРОН-2 и КРМ-1, медное излучение, фильтрованное никелем), оптической микроскопии (МИН-8), термографии (DSC-201F Netzsch, скорость нагрева и охлаждения 10 град/мин) и механические испытания (установка РМ-1, относительная скорость деформации 0,01 $с^{-1}$).

На рис. 1а представлены деформационные кривые фуллерена полненных образцов ПЭНП, полученных из расплава. Из них следует, что при повышении содержания фуллерена в плёнке предел текучести колеблется в пределах 4.0-6.5 МПа, а разрывное удлинение уменьшается, но даже при самых высоких концентрациях фуллерена остается достаточно большим - 100%, модуль Юнга, в зависимости от концентрации C_{60}, увеличивается в пять раз.

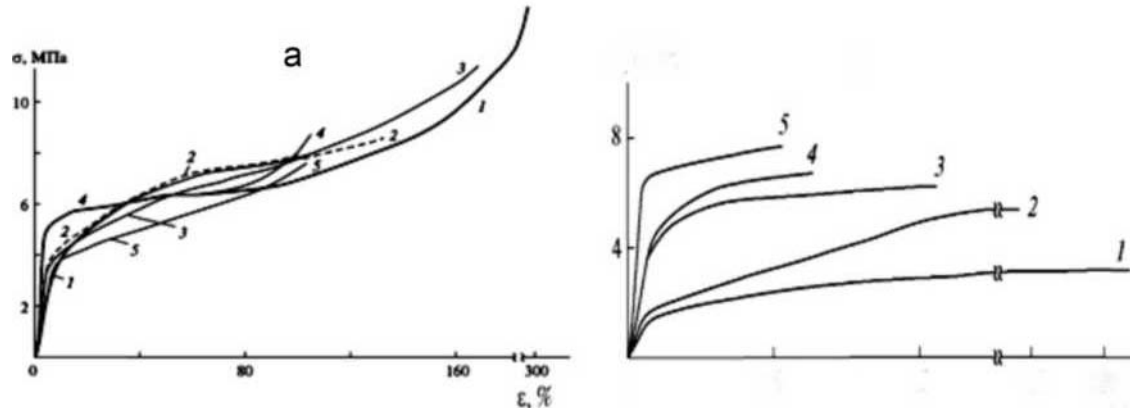


Рис.1. Деформационные кривые плёнок ПЭНП, полученных из расплава (а) и отлитых из растворов в толуоле (б). Концентрация фуллерена C_{60} в плёнках: 1-С=0; 2-1; 3-3; 4-5; 5-10%

Специфика растворителей проявляется в механических свойствах плёнок, полученных из общих растворов ПЭНП и фуллерена C_{60}. Для плёнок из чистого ПЭНП, отлитых из растворов в толуоле, получали самые низкие (-1-2 МПа) значения прочности (рис.1б). Для плёнок, отлитых из растворов в ксилоле, величина ор достигает 5 МПа [8] и наблюдаются примерно однотипные изменения деформационных кривых с ростом концентрации фуллерена, то есть уменьшается эластичность плёнок.

Для всех плёнок ПЭНП, отлитых из растворов в орто-дихлорбензоле (ДХБ), независимо от наличия в них фуллерена C_{60}, наблюдается примерно одинаковая величина ot=20 и ор=30 МПа (рис.2а). Однако с ростом концентрации фуллерена в интервале С=0-10% уменьшается разрывное удлинение с 300 до 80%.

Для плёнок ПЭНП, отлитых из растворов в бромбензоле (БрБ), характер деформационных кривых несколько иной (рис.2б). Для плёнок из чистого ПЭНП величина ор также достигает 20 МПа, но при этом наблюдается и высокая эластичность пленок - "зуб текучести" при удлинении 100%, а разрывное удлинение достигает 520%. С ростом содержания фуллерена до 3% по-прежнему наблюдается «зуб текучести», хотя и при меньших значениях ор (15 МПа) и удлинения (50%).

Несмотря на различия вида деформационных кривых, можно отметить, что плёнки, отлитые из растворов в галогеносодержащих растворителях, имеют в 4-5 раз большие значения ор, чем плёнки, полученные из других растворов и из расплавов.

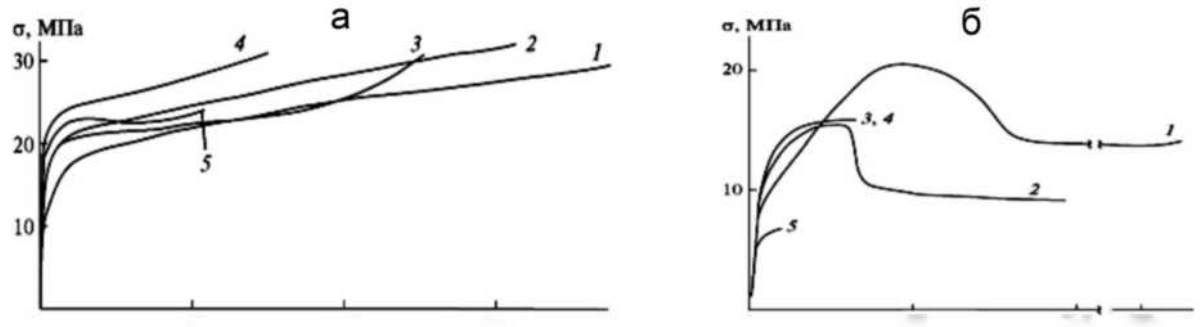


Рис.2. Деформационные кривые плёнок ПЭНП, отлитых из растворов в ДХБ (а) и в БрБ (б). Концентрация фуллерена C_{60} в плёнках: 1-С=0; 2-1; 3-3; 4-5; 5-10%

Все исследованные плёнки условно можно разделить на две группы: высокопрочные (ВП), отлитые из растворов в галогеносодержащих растворителях, и низкопрочные (НП) - из растворов во всех прочих растворителях и из расплавов. Введение фуллерена C_{60} уменьшает разрывное удлинение всех плёнок.

Для всех плёнок из чистого ПЭНП методом малоуглового рассеяния линейно поляризованного света наблюдали четырёхлепестковые Ну-дифрактограммы, характерные для сферолитов. Средний диаметр сферолитов составляет 15-20 мкм для плёнок серии НП и 1-5 мкм для плёнок серии ВП при отсутствии или небольшом содержании (<1%) фуллерена. При высоком содержании фуллерена (510%) размеры сферолитов в плёнках группы ВП также составляют 15-20 мкм. Мелкосферолитная структура образцов предопределяет более высокие показатели предела текучести и прочности [7,8].

Оптические микрофотографии, полученные в проходящем белом, для образцов плёнок, отлитых из растворов в БрБ при концентрации C_{60} от 0 до 10% показали, что все образцы имеют сферо-литную морфологию, причём сферолиты более различимы в плёнках, содержащих C_{60}, то есть фуллерен как бы контрастирует сферолиты, локализуясь в межсферолитном пространстве. При содержании фуллерена 1-10%, кроме сфероподобных образований, в плёнках присутствуют крупные дендритоподобные агрегаты кристаллосольватов фуллерена с морфологией, близкой к фрактальной. Результаты оптикомикроскопических наблюдений подтверждаются АСМ исследованиями [7,8].

В случае плёнок из расплава фуллерен образует отдельную фазу, несовместимую с ПЭНП. Это проявляется в неизменности рефлексов от решётки ПЭНП на больше угловых рентгенограммах и температурного положения пиков плавления ПЭНП на термограммах ДСК.

Таким образом, на основании данных оптической микроскопии и АСМ [7,8] можно сделать вывод, что микрофазовое расслоение и выделение новой фазы (фуллерена или его кристалло сольватов с растворителем)

в виде частиц различной морфологии наблюдается уже при введении в ПЭНП 1% фуллерена, причём эти частицы локализуются как в межламелярном, так и в межсферолитном пространстве.

Для плёнок, полученных из растворов, больше угловые рентгенограммы (интенсивность рефлексов, их положение, полуширина) практически не зависят от концентрации фуллерена в пределах от 0.1 до 5%. Лишь при концентрации 10% наблюдается рефлекс, соответствующий зародышам кристаллической фазы фуллерена [1-4]. Это означает, что фуллерен C_{60} не затрагивает кристаллиты ПЭ, а располагается в межкристаллитном пространстве и диспергирован, по крайней мере, на надмолекулярном уровне; в образцах же, полученных из расплава, при концентрации 10% фуллереновая фаза проявляется совершенно чётко. Размеры кристаллитов ПЭНП в случае плёнок, отлитых из растворов в БрБ, составляют 4.0-4.5 нм, что почти совпадает с размерами кристаллитов ПЭ в плёнках, отлитых из ДХБ 5-6 нм.

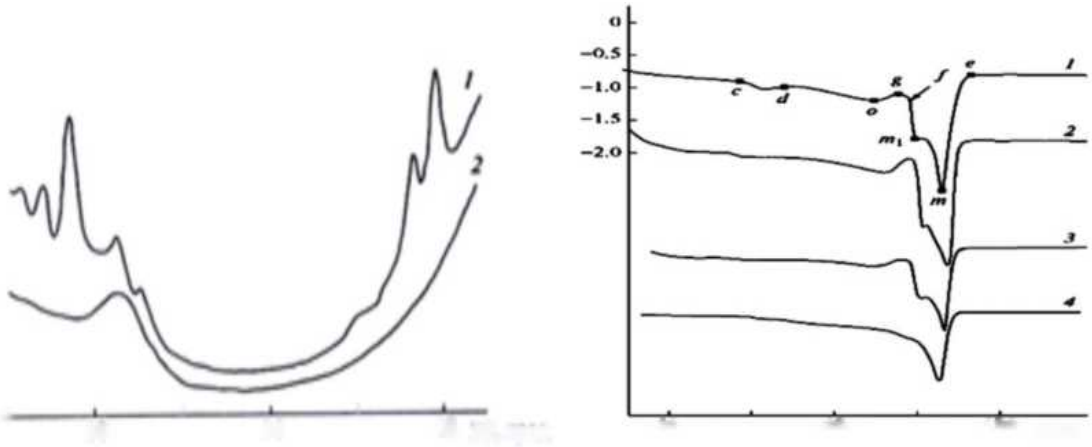


Рис.3. Больше угловые рентгенограммы ПЭНП+10% C_{60} из раствора в БрБ; 2 - ПЭНП+10% C_{60} из раствора в ДХБ (а) и Термограммы плёнок ПЭНП + C_{60}, полученных из растворов в БрБ (б). Концентрация C_{60}: 1 - С=0; 2 - 3; 3 - 5; 4 - 10%

В плёнках, полученных из растворов в БрБ, весь вводимый фуллерен, очевидно, идёт на построение кристаллосольватов C_{60}^$2C_6H_5Br$ [6-8]. На БР плёнок с 10% фуллерена, кроме обычных рефлексов от решётки ПЭ, наблюдаются дополнительные рефлексы (рис.3), хорошо индицируемые как рефлексы от решётки кристаллосольвата с параметрами: моноклинная сингония, пространственная группа С2, а = 17.23, b=10.16, c=11.34A, a=108.12° [6-8]. На малоугловых рентгенограммах (МР) образцов наблюдается размытый рефлекс, соответствующий большому периоду 25 нм.

Интенсивность рефлекса в максимуме МР Im сначала возрастает при увеличении концентрации фуллерена до 3% за счёт раздвижения кристаллитов ПЭНП молекулами фуллерена. Затем, с ростом концентрации фуллерена, интенсивность Im остается постоянной. Такой характер изменения

Im мало углового рефлекса означает, что лишь малая часть фуллерена (10-12%) размещается в аморфных областях ПЭНП, то есть в межкристаллитном пространстве, связанном с полимером. По-видимому, именно эта часть фуллерена определяет его взаимодействие с ПЭ на молекулярном уровне. Подавляющая же часть фуллерена (90%) располагается в межсферолитных областях. Очевидно, она и приводит к повышению хрупкости материала и ухудшению его механических свойств при концентрациях фуллерена >1-3%.

Термограммы были сняты для чистого ПЭНП и плёнок, полученных из растворов ПЭНП + C_{60} в ДХБ и БрБ. Все термограммы подтверждают вывод о независимости поведения кристаллической фазы ПЭНП и фуллерена, так как температуры пиков плавления и кристаллизации ПЭНП лишь незначительно меняют свое температурное положение при вариации концентрации фуллерена.

На рис.4 представлена серия кривых ДСК для образцов плёнок ПЭНП (отлитых из растворов в БрБ и содержащих различную концентрацию фуллерена) при их нагревании в первом цикле. Слабый и довольно диффузный эндотермический пик (область cd) вблизи 60°С следует отнести к процессам плавления несовершенных малоупорядоченных структур. Пики при 85°...90°С (область og) можно принять за пик плавления кристаллосольватов. С ростом концентрации фуллерена все эффекты ослабляются, при содержании фуллерена 10% остается только пик плавления ПЭНП.

Таким образом, решающая роль в формировании механических свойств плёнок, отлитых из совместных растворов ПЭНП и фуллерена C_{60}, по-видимому, принадлежит природе растворителя, а выбор конкретных условий формования плёнок играет подчинённую роль.

Однако, если рассматривать технологию получения композитов ПЭНП+C_{60} в целом, предпочтение надо отдать композитным плёнкам из расплава: незначительно уступая по пределу текучести и прочности лучшим плёнкам из растворов, они значительно проще, экологически чище и безопаснее по технологии получения [7,8].

Таким образом, исследования проведённые методами рентгенографии, оптической поляризационной микроскопии и калориметрии, показали, что фуллерен C_{60} локализуется в аморфном межламелярном и межсферолитном пространстве и не влияет на структуру кристаллической решетки полиэтилена.

Работа выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Таджикского национального университета.

Литература

1. Рашидов Д., Туйчиев Ш. и др. - Изв. АН РТ. Отд.физ.-мат., хим., геол.и техн. науки, 2007, №4(129). - С.68-72.
2. Рашидов Д., Туйчиев Ш. и др. - ДАН РТ, 2007, т.50, №6. - С.516-520.
3. Туйчиев Ш., Табаров С.Х. др. - Письма в ЖТФ, 2008, т.34, №2. - С.28-30.
4. Рашидов Д., Туйчиев Ш. и др. - ЖПХ,2008,т.81, №9. - С.1543-1546.
5. Гинзбург Б.М. и др. - Высокомолекулярные соединения, сер. А, 2011, т.53, №6. - С.883-896.
6. Зафари Умар, Номвар Курбон. Основы нанотехнологии. - Душанбе: Истеъдод, 2015. - 112 С.
7. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш и др. - ДАН РТ, 2010, т.53, №3. - С.211-215.
8. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш. и др. - ДАН РТ, 2010, т.53, №8. - С.627-633.

STUDY OF FULLERENE C_{60} ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYETHYLENE

Tajik National University, Dushanbe

In the work influence of fullerene C_{60} on structure, mechanical and thermal properties of polyethylene are studied. It is established, that nanocarbon materials in small quantities most of all influence deformation properties of polyethylene. It is proposed mechanisms of development of deformation processes nanocomposite at them one axis stretching.

Key words: *fullerene, solvent, structure, property, polymer, durability, deformation.*

УДК 621.315.592

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛЕНОК $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Гаджиев Т.М.[1], Алиев М.А.[1], Каллаев С.Н.[1], Гаджиева Р.М.[1], Алиев З.А.[1], Черненко В.Г.[1], Исмаилов А.М.[2], Рабаданов К.Ш.[3], Кармоков А.М.[4], Тешев Р.Ш.[4], Шомахов З.В.[4]

[1]Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала
[2]Дагестанский государственный университет, Махачкала
[3]Аналитический ЦКП ДНЦ РАН, Махачкала
[4]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Получены тонкие поликристаллические пленки $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$, толщиной 0,6–1,5 мкм, методом двухстадийной селенизации в потоке газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен). Проведены исследования спектральных зависимостей комбинационного рассеяния и поглощения. Показана зависимость оптических параметров от толщины пленки.

В настоящее время проявляется особый интерес исследователей к полупроводникам, способным конкурировать с традиционными фотопреобразователями на основе кремния и арсенида галлия. На данный момент наиболее перспективным среди них являются тонкие пленки соединения $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$, которые могут применяться как рабочий материал для солнечных элементов и конкурировать с кремнием и арсенидом галлия [1].

К недостаткам солнечных батарей и технологий на основе $CuInGaSe_2$ можно отнести необходимость точного контролирования технологических процессов, в том числе состава и толщин слоёв, из-за сложности состава $CuInGaSe_2$ и образования на поверхности пленки бинарных соединений (в особенности Cu_2Se), имеющих низкое поверхностное сопротивление и приводящие к закорачиванию фотоэлементов.

Вопросы, связанные с развитием технологии в аспекте получения пленок на больших площадях с воспроизводимыми физико-химическими параметрами остаются открытыми. Это связанно, в первую очередь, с резко различающимися давлениями паров, как исходных химических элементов, так и бинарных селенидов металлов, образующихся в процессе синтеза тонких пленок [2]. Для решения данной проблемы был разработан метод получения тонких пленок и установка термодиффузионного синтеза[3,4].

Целью настоящей работы является разработка технологии получения тонких пленок $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ методом управляемой селенизацией, исследование спектральной зависимости комбинационного рассеяния и поглощения в зависимости от толщины.

Тонкие пленки $CuInGaSe_2$ получали управляемой селенизацией медно-индий-галлиевых слоев двухэтапным методом, в двухзонной термо-

диффузионной установке с участием газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен).

Морфология поверхности и химический состав пленок $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$ исследованы с использованием растрового электронного микроскопа–микроанализатора LEO – 1450. Химический анализ тонких пленок показал, что состав пленок является квазистехиометрическим и распределение компонент по поверхности пленок неравномерно (±3%). С ростом толщины пленок $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$ происходит рост диаметра и слияние микрозерен в конгломераты.

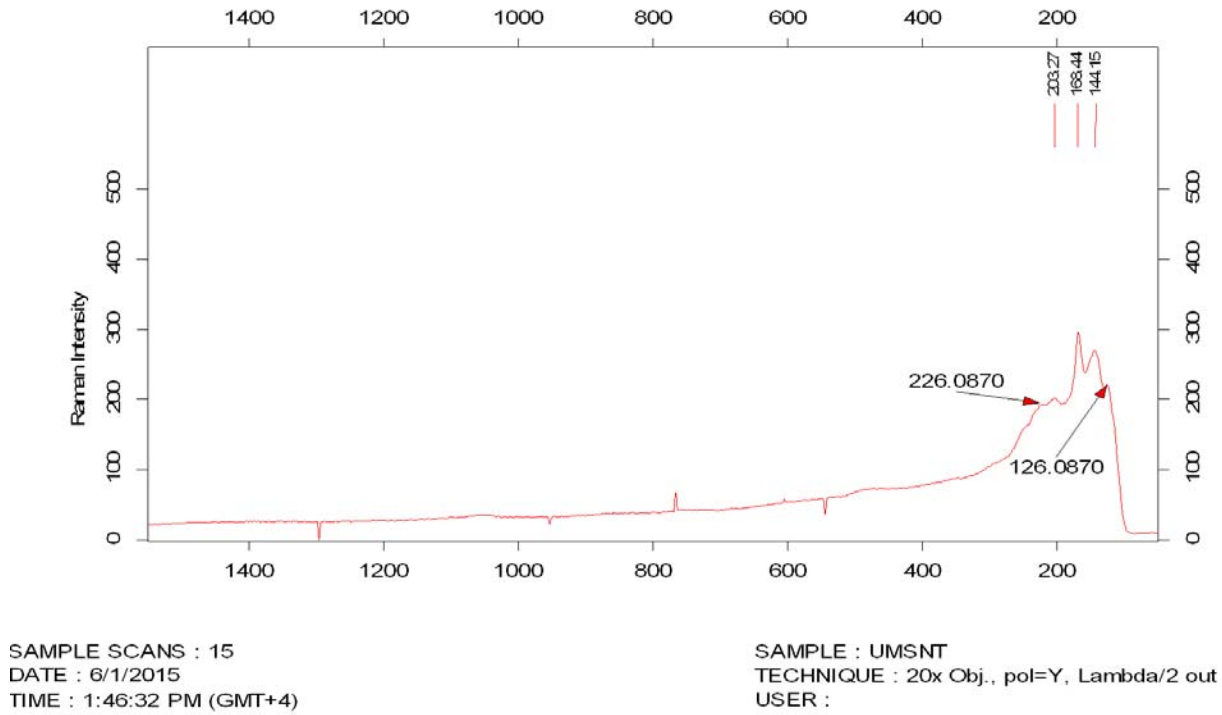
Рентгеновские исследования выполнялись на дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical, Нидерланды) с использованием Cu-Kα излучения (1,5405 Ангстрем), углы сканирования: 10-140 градусов, β-фильт. Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально полученных межплоскостных расстояний d с данными картотеки JCPDS и расчетными методами.

Все полученные пленки являются поликристаллическими со структурой халькопирита и линия (112) имеет максимальную интенсивность. С увеличением толщины пленки наблюдается рост интенсивности и уменьшение полуширины основного пика структуры халькоперита (112). Вычисленные параметры элементарной ячейки a и c хорошо согласуются с литературными данными, причем соотношение c/a уменьшается с ростом толщины пленок.

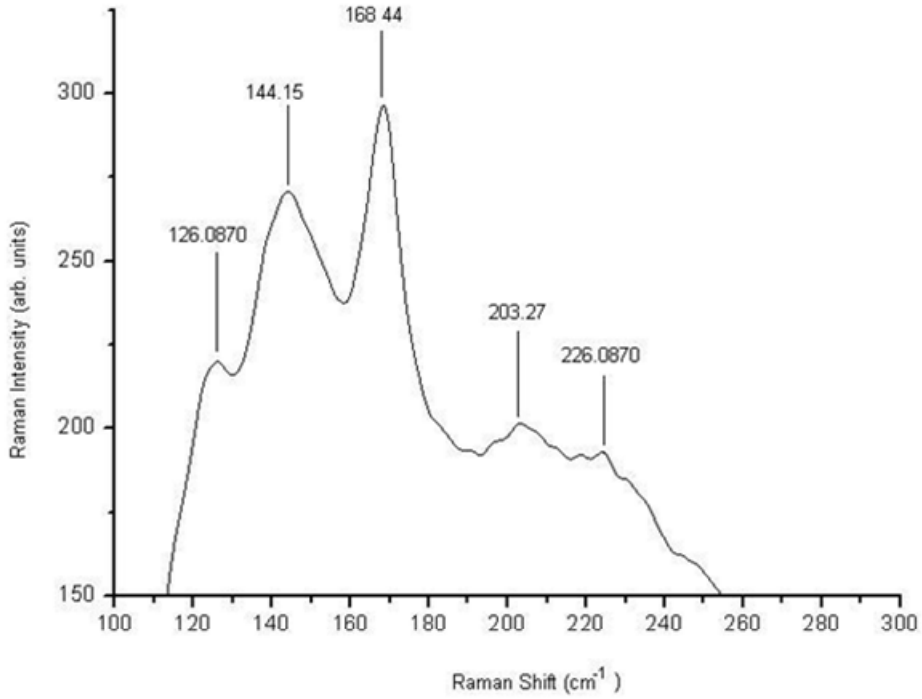
Полосы комбинационного рассеяния во всех полученных пленках локализуются в области 110 – 240 $см^{-1}$. Мод с частотой более 260 $см^{-1}$ не наблюдаются, что говорит об отсутствии в пленках бинарных соединений ряда $Cu_{2-x}Se$ (рис 1.а). В спектре комбинационного рассеяния наблюдаются пять пиков с волновыми числами 126,08 $см^{-1}$, 144,15 $см^{-1}$, 168,44 $см^{-1}$, 203,27 $см^{-1}$, 226,08 $см^{-1}$ причем максимальную интенсивность имеет линия 168,44 $см^{-1}$. (рис 1.б). Мода B1c волновым числом 126,08 $см^{-1}$ характерна для соединения $CuInSe_2$, а мода E (168,44 $см^{-1}$) – для $CuGaSe_2$ [5] . Наиболее интенсивная мода E (168,44 $см^{-1}$) является чисто анионной и соответствует колебаниям атомов селена при неподвижных соседних атомах. Моды с близкими волновыми числами к максимальной указывают на наличие молекулярности соединения [Cu] / [In + Ga] < 1 [6].

Наличие пиков КР в узкой области, высокие значения интенсивностей и малые полуширины указывают на высокую кристалличность полученного материала.

Как видно из табл. 1 с ростом толщины пленок происходит смещение мод E и B1 в область больших значений излучения комбинационного рассеяния. Такая зависимость может быть объяснена улучшением кристалличности пленки и релаксацией микронапряжений в пленке с ростом толщины.



а



б

Рис.1 Обзорный (а) и развернутый (б) графики спектральной зависимости комбинационного рассеяния тонкой пленки $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$ толщиной 1 мкм

Таблица 1. Изменение местоположения мод комбинационного рассеяния и оптической ширины запрещенной зоны с ростом толщины в пленках $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$

Толщина пленки, мкм	Положение основной моды E в спектрах КРС, см-1	Положение моды B1 в спектрах КРС, см-1	Оптическая ширина запрещенной зоны, ΔEg, эВ
0,6	167,72	125, 52	0,98
0,9	168, 04	125, 82	1,05
1,0	168, 44	126, 08	1,125
1,3	169, 48	126, 17	------
1,5	170, 18	128, 40	------

Спектры оптического пропускания исследованы с помощью сканирующего двухлучевого спектрофотометра UV 3600 (Shimadzu Corp.).

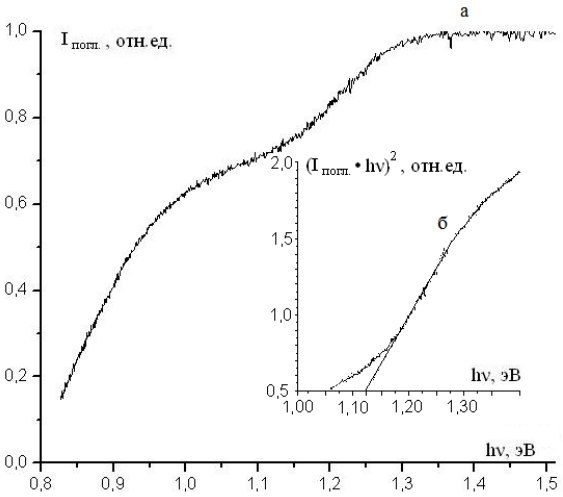


Рис.2 График спектральной зависимости поглощения тонкой пленки $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$ толщиной 1 мкм

Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$ обнаруживает коротковолновую границу hν < 0,8 эВ, что отвечает значению ширины запрещенной зоны (рис.2). С увеличением энергии фотонов при hν > 0.8 эВ коэффициент поглощения резко возрастает по экспоненциальному закону. Экспоненциальный рост завершается вблизи hν ≈ 1.0 эВ. Максимум спектральной зависимости коэффициента поглощения пленок $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ наблюдается при hν ≥ 1.25 эВ. Характер зависимости края поглощения типичен для полупроводников [7]. Коэффициент оптического поглощения α рассчитывался по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце. Коэффициент отражения принимался R = 0.25 во всем спектральном диапазоне, что является характерным для пленок полупроводников с халькопиритной структурой [8]. Вычисленный коэффициент поглощения составлял величину $\alpha \approx 10^4$ см$^{-1}$ в области излучения $1.25 \leq h\nu \leq 1.5$эВ. Крутизна длинноволнового края $\delta \approx 25$ эВ$^{-1}$.

Ширина запрещенной зоны исследуемых пленок ΔE_g определялась экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона (hν) до пересечения с осью абсцисс (рис. 2. б). Согласно рассчитанным значениям $\Delta E_g \approx 1.125$ эВ при комнатной температуре. С ростом

толщины пленки наблюдается увеличение значений оптической ширины запрещенной зоны. Высокие значения крутизны длинноволнового края отвечают прямым межзонным переходам в $CuInGaSe_2$. Ширина запрещенной зоны и экспоненциальный рост коэффициента поглощения согласуются со значением энергии прямых межзонных переходов в диселениде меди, индия и галлия. Рост значений оптической ширины запрещенной зоны с увеличением толщины пленки, по-видимому, связан с уменьшением дефектности пленок.

Таким образом, разработана технология получения тонких пленок $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ методом двухстадийной селенизации в потоке газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен). На стеклянных подложках получены поликристаллические пленки толщиной 0,6 – 1,5 мкм. Исследования спектральных зависимостей комбинационного рассеяния и поглощения указывают на возможность получения данной технологией рабочего тела высокоэффективных, пленочных преобразователей солнечной энергии.

Литература

1. Philip J., Dimitrios H., Roland W., Oliver K., Andreas B., Theresa M. F., and Michael P. // Phys. Status Solidi RRL 9. – 2015. – V. 1. – P 28–31.
2. Djelal L., Bouguelia A., Trali M. // Mater. Chem. Phys. – 2008. –V. 109 (1). P. 99.
3. Билалов Б.А., Гаджиев Т.М., Сафаралиев Г.К. Патент №2354006 РФ, МПК H01L31/18 БИ. 2009 №12.
4. Гаджиев Т.М., Гаджиева Р.М., Арсланов Р.К., Куруцов М.Г., Зубаилов И.Г. Патент №116614 РФ, МПК F27B5/04 // БИ. 2012. №15.
5. Rincon C. // J. Appl. Phys, – 1992. – V. 72 (9). – P 4321–4324.
6. Witte W, Kniese R, Powalla M// Thin Solid Films. – 2008. – V. 517 (2). – P 867–869.
7. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М. : Мир, 1973, 455 с.
8. Коутса Т.М. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / под ред. Т.М. Коутса. – Мир, 1988. – 306 с.

SPECTRAL DEPENDENCES OF RAMAN SCATTERING AND ABSORPTION OF $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ FILMS OF DIFFERENT THICKNESS

Gadjiev T.M.[1], Aliev M.A.[1], Kallaev S.N.[1], Gadjieva R.M.[1], Aliev Z.A.[1], Chernenko V.G.[1], Ismailov A.M.[2], Rabadanov K.Sh.[3], Karmokov A.M.[4],Teshev R.Sh.[4], Shomakhov Z.V.[4]

[1]Amirkhanov Institut of Physics of Daghestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Mahachkala
[2]Dagestan State University, Makhachkala
[3]Analytical Shared Knowledge Centers, Mahachkala
[4]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Thin polycrystalline $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ films of 0.6–1.5 mkm in thickness are prepared by the two-stage selenization process under carrier-gas flow (nitrogen) and reaction component (selen). Spectral dependences of Raman scattering and absorption are researched. Optic parameters are shown to be dependent on a film thickness.

УДК 538.93

РАСТЕКАНИЕ РАСПЛАВА ПО ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Pb-Bi

Ахкубеков А.А., Багов А.М., Тамаев Т.Х., Тежаев А.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
vegros@rambler.ru

Предложен подход получения подложек переменного состава металлических систем. Изучено растекание капель галлия одинакового размера по поверхности зон переменного состава, полученных методом контактного плавления системы Bi-Pb. Обнаружено изменение диаметра пятна в зависимости от положения капли на поверхности подложки. Наблюдается изменение формы пятна в зависимости от состава вдоль переходной зоны. Подтверждением смачиваемости при растекании является необходимость приложения усилия для отрыва закристаллизованных капель от поверхности подложки, которое зависит от местоположения капель галлия, т.е. состава подложки.

Исследование взаимодействия металлических жидкостей с поверхностью твердых тел является актуальной задачей физики конденсированного состояния. Функциональные свойства огромного количества материалов широко используемых в электронике, машиностроении, самолетостроении и т.д. связаны с пропиткой пористых тел расплавами, пайкой, спеканием в присутствии жидкой фазы. Эти процессы чаще всего сопровождаются явлением смачивания и растекания, которые в свою очередь зависят во многом от состояния поверхности, концентрационного распределения компонентов вдоль поверхности.

Когда подложкой является материал переменного состава, то процесс смачивания и растекания может сопровождаются адсорбцией или химическими реакциями, приводящих к образованию новых фаз или наоборот, если подложка содержит химсоединения (интерметаллиды). Что может сказаться на его физико-химических свойствах.

Таким образом, изучение формирования переходного слоя между расплавом и поверхностью, которую она смачивает и растекает представляет актуальную проблему. Экспериментальные работы по исследованию взаимодействия жидкой прослойки, образующейся при смачивании твердых поверхностей могут оказаться весьма полезными при решении указанной проблемы.

Целью данного сообщения является получение зон переменного состава системы Bi-Pb и изучение закономерностей смачивания и растекания жидких капель по твердой поверхности указанных зон.

Для решения поставленной проблемы необходимо решить две задачи.

Первая, получить зону переменного состава, изучение растекания жидкого расплава по которой позволит изучить концентрационную зависимость угла смачивания от концентрации подложки θ(c) [1]. Для решения этой задачи мы используем метод контактного плавления осуществленного в нестационарно-диффузионном режиме [2]. Данная методика достаточно хорошо отработана и широко применяется в научных исследованиях суть которой изложена в работах [2, 3].

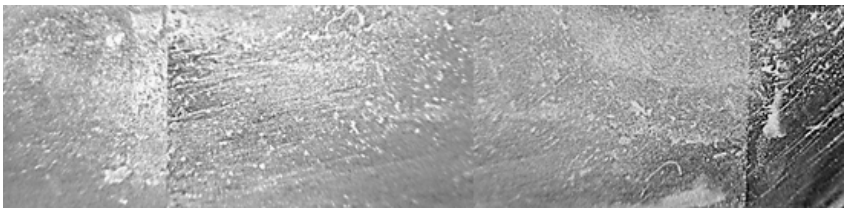
Вторая, необходимо знание концентрационного распределения компонентов C(x) вдоль зоны подложки переменного состава. Преимуществом предлагаемого метода построения C(x) является то, что состав подложки переменного состава коррелирует с диаграммой состояния исследуемой системы: во-первых, ликвидусные концентрации, указанные на диаграмме состояния (ДС) совпадают с концентрациями жидких расплавов, граничащих с твердыми компонентами, между которыми формируется зона переменного состава; во-вторых, эвтектическая концентрация формируется в плоскости первоначального контакта; в-третьих, фазы, предсказываемые ДС также обнаруживаются в определенных участках образующейся переходной зоны, т.е. указываемые точки являются реперными, значения которых можно взять из диаграмм состояния. К преимуществам разрабатываемого нами подхода также можно отнести возможность использования построенных зависимостей распределения концентрации вдоль зоны переменного состава C(x) для многих систем [2]. Перечисленные выше участки четко обнаруживаются на шлифе, изготовленном из подложки компонентов A и B [3].

Используя разработанный нами дозатор нанесения капель строго одинакового размера на неоднородную поверхность шлифа, изучили растекание и смачивание галлия по поверхности контактных прослоек, т.е. подложек переменного состава системы Pb-Bi.

Подложки переменного состава были получены при температурах 160 (в течение 5 часов) и 196^0C (4 часа). Протяженность подложки-шлифа переменного состава составляет 8-10 мм, толщина – 4 мм. Следует отметить, что интервал концентрации подложки при температуре опыта $160^0 C$ ΔC составляет ≈ 35вес % Bi, а при $196^0 C$, $\Delta C \approx 50$ вес % Bi, $T_{эвт} = 125^0 C$, $C_{эвт} = 57$ вес % Bi. Характерно, что при $T = 184^0 C$ в данной системе наблюдается перитектическая реакция в богатых свинцом сплавов [4].

На рис.1. приводится состояние поверхности различных участков контактной прослойки до нанесения капель.

Размер капель, наносимых на неоднородную поверхность, варьируется от 0,5 мм до 3 мм в зависимости от поставленной задачи и возможностей фиксировать процесс изменения поверхностных характеристик исследуемой системы.



а б в г д

Рис.1. Микроструктура контактной прослойки системы Pb-Bi: а) область чистого свинца, б) граница чистого свинца и контактной прослойки, в) область эвтектики, г) граница контактной прослойки и чистого висмута, д) область чистого висмута; T=160^{0}C, $\tau = 5ч.$, x 20

Наблюдение за поведением капель велось как вдоль контактной прослойки, так и сверху в процессе опыта и после кристаллизации. Кристаллизацию проводили охлаждением жидким азотом.

На рис. 2. представлено фото подложки с расположенными на ней каплями галлия, вид сбоку.

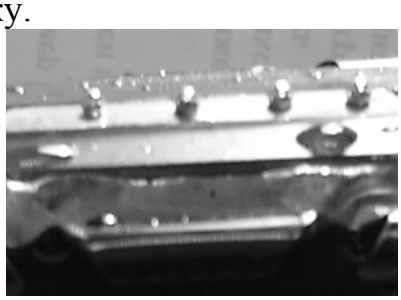


Рис. 2. Расположение капель вдоль прослойки при комнатной температуре

Показательным оказалось изменение контура капель, нанесенных на чистые компоненты (Pb и Bi), их границы с переходной зоной и на саму переходную зону. Просматривается уменьшение размера пятна при движении от Pb к Bi. На границе Pb – зона переменного состава пятно имеет «яйцевидную» форму: на свинце – округлая часть, вытянутость направлена в сторону висмута. На границе переходная зона – Bi округлая часть направлена в сторону свинца, на чистом висмуте пятно имеет вытянутую форму.

Т. о., на границах чистых компонентов с переходной зоной наблюдается скачок диаметра пятна растекания. Это объясняется тем, что на границах переходной зоны содержится висмут ликвидусной концентрации (45 и 65 ат.%). Известно [5], что смачивание галлием свинца значительно лучше, чем висмута. Видимо, данное обстоятельство сказывается на растекании галлия по подложке, наблюдаемом в данной работе.

Согласно диаграмме состояния должен был бы выявится результат продукции перитектической реакции протекающей при T=184^{0}C. Перитектика располагается на границе жидкая контактная прослойка – твердый раствор. При исследовании растекания галлия на подложке, образованной

в данной системе при температуре 196^{0}С, намечается аналогичная тенденция в изменении формы и размеров пятен.

С целью установления смачиваемости подложки и влияния ее состава (структуры) на поверхностные характеристики капли после кристаллизации отрывались от поверхности. Требовалось различное усилие для отрыва каждой капли в зависимости от места ее положения (структуры) на подложке, что связано с переменным составом подложки.

На рис. 3 представлено изменение размера смачивания от местоположения капли на поверхности подложки. Видно, что, чем ближе к висмуту, тем меньше площадь охвата.

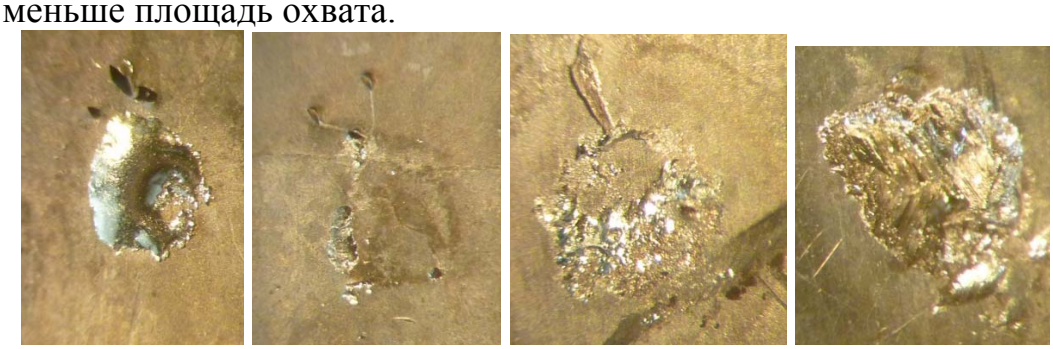


Рис. 3. Изменение размера смачивания от местоположения капли на поверхности подложки

Выводы

1. Предложен подход получения контактных прослоек переменного состава металлических систем, который используется в качестве подложек для изучения растекания жидких капель по их поверхности в зависимости от состава.

2. Изучено растекание капель галлия одинакового размера по поверхности зон переменного состава системы Bi-Pb. Обнаружено изменение диаметра пятна в зависимости от местоположения капли на поверхности подложки, т.е. изменение формы пятна в зависимости от состава вдоль переходной зоны.

3. Подтверждением смачиваемости при растекании является необходимость приложения усилия для отрыва закристаллизованных капель от поверхности подложки. Величина взаимодействия зависит от местоположения капли на поверхности подложки, т.е. от состава (структуры).

Литература

1. Витюнин М.А. Растекание расплавов на основе алюминия по поверхности твердых тел и особенности микроструктуры закристаллизованных материалов: автореф. дисс. канд. хим. наук. Челябинск: ЧГПУ, 2009. 19с.
2. Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос при контактном плавлении: дисс. докт. физ.-мат. наук. Нальчик: КБГУ, 2001.
3. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе // М.: Физматлит. 2008. 152 с.

4. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. М.: Машиностроение. 1996-2001.
5. Шевченко В.Г., Ченцев В.П., Киселев А.И., Мозговой А.Г. // Расплавы. 2011. №4. С.47–52.

SPREADING OF GALLIUM ON SURFACE OF CONTACT LAYER OF SYSTEM Pb-Bi

A.A. Akhkubekov, A.M. Bagov, T.H. Tamaev, A.H. Tezhaev

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
vegros@rambler.ru

The method to produce metallic substrates with varying composition of metallic systems has been proposed. The spreading of the-same-size gallium drops on the surface of areas with varying composition of the system Pb-Bi (obtained using the method of contact melting) has been studied. The diameter of the spot has been found to change in respect to the position of a drop on the surface of the substrate. The shape of the spot varies in respect to the composition along the transient zone. The necessity to exert a force (which depends on the location of gallium drops that is on composition of the substrate) to tear off the crystallized drops from the substrates confirms the wetting while spreading.

УДК 538.93

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА НА ПЕРЕХОДНУЮ ЗОНУ В КОНТАКТЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ БОЛЕЕ НИЗКОПЛАВКОГО ТЕЛА

Ахкубеков А.А., Багов А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
vegros@rambler.ru

Расширен круг новых систем в которых наблюдается понижение температуры фазового перехода (плавление) в контакте твердых разнородных пар металлов, отличающихся типом диаграмм состояния. Установлено, что соединение образцов наблюдается во всех исследованных системах, которые происходят в некотором временном и температурном интервалах характерных для каждой пары металлов. С помощью электропереноса [1-3] удается идентифицировать этот процесс.

Механизм зарождения новой фазы (в частности жидкой) и ее рост в контакте твердых тел (контактное плавление (КП)) остается предметом научной дискуссии в современной физике конденсированного состояния. Этот вопрос особенно усугубляется в том случае, когда речь заходит о взаимодействии (соединении) разнородных материалов при температурах ниже температуры плавления легкоплавкого компонента, а в эвтектических системах, ниже эвтектической температуры. Последнее, вошло в литературу под названием ΔT – эффекта, проявление которого характерно для систем с химическим взаимодействием компонентов [4, 5].

Данное сообщение является продолжением работ [6, 7] и ставит своей целью расширить круг систем с определенными особенностями, а именно исследовать системы с различными диаграммами состояния. В качестве объектов для исследования были выбраны системы: Bi-Tl. In-Tl, Pb-Tl. Методика исследования описана в работах [6, 7]. Рассмотрим их последовательно.

Система содержит два интерметаллида. Рассмотрим систему Bi-Tl, диаграмма состояния которой приведена в [8]. Система Bi-Tl, содержит два конгруэнтно плавящихся интерметаллида: BiTl и Bi_2Tl; температура плавления наинизшей эвтектики соответствует 188 °С. Данная система исследована в работах [5, 9, 10]. Показано, что соединение образцов происходило при температурах ниже температуры плавления легкоплавкой стабильной эвтектики.

Нами проведено изучение ΔТ-эффекта в системе Bi-Tl, при наличии ЭП.При проведении эксперимента использовались металлы марок $Tl-000$ и $Bi-000$. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Система	$T_{ЭВТ}$, °C	Плотность тока, $A/мм^2$	$T_{оп}$, °C	τ, с	Результат		
					«-»	«0»	«+»
Bi-Tl	188	0.5	145	300	Не соед.	Соед.	Соед.
					Не соед.	Соед.	Соед.
			155		Не соед.	Соед.	Соед.
					Не соед.	Соед.	Соед.
			180		Не соед.	Соед.	Соед.
					Не соед.	Соед.	Соед.
			188		Не соед.	Соед.	Соед.
					Не соед.	Соед.	Соед.

Анализ полученных результатов показывает, что образцы соединяются практически всегда (таблица 1), когда направление диффузии и электрического тока совпадают, в то время как при противоположном направлении тока не соединяются вообще, хотя это не означает отсутствие образование метастабильной жидкости на нано уровне. Наблюдаемое поведение зоны контакта, можно объяснить, эффектом влияния ЭП на КП [2, 3]: при одном направлении тока протяженность контактной прослойки увеличивается (ускоряющее направление), при другом - уменьшается (замедляющее направление). Полагаем, что этой закономерности должна подчиняться и кинетика развития метастабильной жидкости, т.е. при ускоряющем направлении она будет расти, а при замедляющем не растет.

Отметим, что метастабильная жидкость, образовавшаяся в контакте закристаллизовалась в термостате, при температуре опыта.

В случае, когда температура опыта была выше температуры эвтектики ток пропускался в процессе контактного плавления в разных направлениях, через одну пару образцов ток не проходил.

Результаты исследования приведены на рисунке 2.

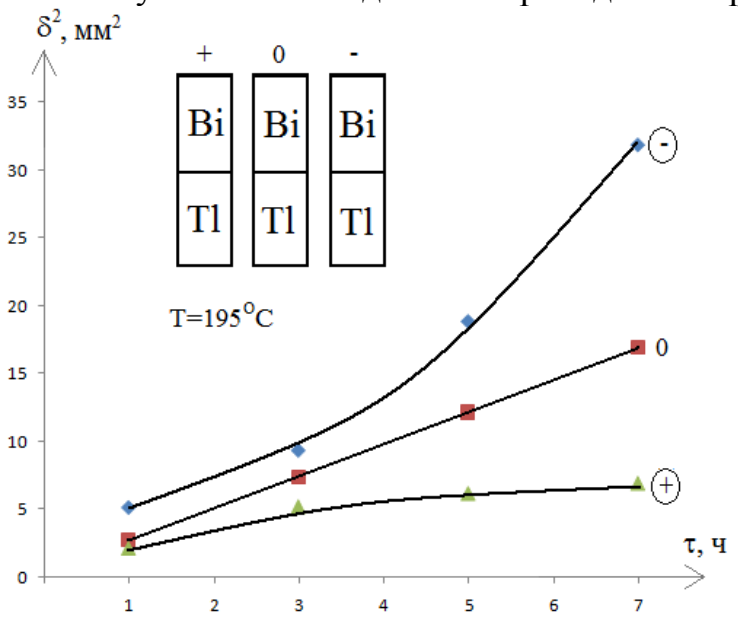


Рисунок 2. Зависимость δ(τ) при различных вариантах эксперимента, T=195^{0}C, $j = 0{,}5\frac{A}{мм^2}$

Как видно из графика, при прохождении тока эта зависимость отлична от параболической. Анализ этих зависимостей показывает, что критерии по ЭП, предложенные в работе [11], хорошо согласуется с экспериментом.

Система с неявно выраженной эвтектикой. Рассмотрим систему In-Tl, диаграмма состояния которой приведена на [8].

Система In-Tl характеризуется отсутствием вырожденной эвтектики.

Нами, комплексно исследован процесс соединения (спекания) систем эвтектического типа, не образующих химические соединения а также без вырожденной эвтектики системы In-Tl. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Система	$T_{ЭВТ}$, °C	$T_{оп}$, °C	τ, с	Результат		
				«-»	«0»	«+»
In-Tl	154	120	600	Не соед.	Соед.	Соед.
				Не соед.	Соед.	Соед.
				Не соед.	Соед.	Соед.
		154		Не соед.	Соед.	Соед.
				Не соед.	Соед.	Соед.
				Не соед.	Соед.	Соед.

Анализ таблицы показывает, что соединение образцов происходит не во всех парах. Однако при наличии ускоряющего направления тока, соединение более существенное.

Установлено соединение всех пар образцов при температурах ниже температуры плавления легкоплавкого компонента как при отсутствии тока, стабильных эвтектик при отсутствии тока, так и при наличии ЭП, в случае положительной полярности на верхнем образце (ускоряющий режим КП). При противоположной полярности на образце.

Система, в которой отсутствует эвтектика. Рассмотрим систему Pb-Tl, диаграмма состояния которой приведена на [8].

Система Pb-Tl характеризуется отсутствием эвтектики на диаграмме состояния. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, соединение всех исследуемых образцов происходит при температурах ниже температуры плавления легкоплавкого компонента и составляет десятки градусов $\Delta T = 94\ °C$. Однако при ускоряющем направлении тока соединение образцов лучше в остальных случаях.

Таблица 3

Система	$T_{ЭВТ}$, °C	Плотность тока, $A/мм^2$	$T_{оп}$, °C	τ, с	Результат		
					«-»	«0»	«+»
Pb-Tl	нет	0.5	220	300	Не соед.	Соед.	Соед.
					Не соед.	Соед.	Соед.
					Не соед.	Соед.	Соед.
					Не соед.	Соед.	Соед.
					Не соед.	Соед.	Соед.
					Не соед.	Соед.	Соед.

На наш взгляд, полученные результаты подтверждают идею, высказанную в работах [6, 7]. Суть идеи состоит в следующем. Известно, что соприкасаемые поверхности разнородных (однородных) образцов весьма шероховатые, т.е. состоят из низко-(нано) размерных выступов. Вероятность контактов которых очень велика. При соприкосновении выступов приводит взаимная диффузия, которая протекает на несколько порядков быстрее чем диффузия между массивными образцами. Образовавшейся переходной слой представляет собой твердый раствор, температура плавления которой ниже температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента, т.е. в контакте происходит фазовый переход первого рода – плавление. Кристаллизация образующейся в контакте жидкости должна приводить к соединению образцов, что и наблюдается в эксперименте.

Пропускание постоянного электрического тока, в зависимости от его направления может, как ускорять, так и замедлять процесс роста переходной зоны, образующейся в контакте, что скажется на соединяемости образцов.

Действительно, как показали опыты в случае совпадения массопереноса компонентов за счет диффузии совпадает с массопереносом за счет ЭП образцы соединяются значительно сильнее, чем при обратном направлении тока.

Таким образом прохождение тока в процессе взаимодействия в контакте разнородных металлов служит определенным индикатором фазового перехода первого рода в контакте разнородных материалов.

Литература

1. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. – М.: Атомиздат, 1970.
2. Ахкубеков А.А., Савинцев С.П., Багов А.М. К вопросу о влиянии электропереноса на контактное плавление в двойных металлических системах Расплавы. 2006. № 3. С. 70-75.
3. Ахкубеков А.А., Савинцев С.П., Багов А.М. Кинетика формирования расплава, образующегося в результате контактного плавления, в усло-

виях замедляющего действия электропереноса Расплавы. 2005. № 1. С. 54-58.
4. Шебзухов, А.А. О природе и некоторых закономерностях контактного плавления: дис. … канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Шебзухов Азмет Аюбович. – Нальчик, 1971. – 192 с
5. Михайлюк, А.Г. Кинетика контактного плавления металлов в нестационарно-диффузионном режиме: дис. …канд.физ.-мат.наук: 01.046 / Михайлюк Анатолий Григорьевич. – Нальчик, 1971. – 109 с.
6. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Зубхаджиев М.А.А., Мамаева Ж.М. О снижении температуры контактного плавления в металлических системах с интерметаллидами Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 5. С. 681-685.
7. Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Василян Р.И. Понижение температуры контакта при взаимодействии однородных и разнородных металлов, не образующих интерметаллиды Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2011. Т. 75. № 8. С. 1146-1149.
8. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. – Москва: ГИФМЛ, 1962. – Т. 2. – 537 с.
9. Саввин В.С. Фазовые переходы первого рода в контакте разнородных металлов. Дисс. … д-ра ф.-м. наук. – Нальчик: КБГУ, 2009. – 310 с.
10. Кармоков А.М. Контактное плавление в эвтектических композициях и сложных системах: Автореф. дисс. … к. ф.-м. наук. – Томск, 1978. – 19 с.
11. Ахкубеков, А.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе: монография / А.А. Ахкубеков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев. – М.: Физматлит. - 2008. – 152 с.

INFLUENCE OF ELECTOMIGRATION ON THE FORMATION OF A TRANSIENT ZONE IN CONTACT OF SOLID BODIES AT A TEMPERATURE BELOW THE MELTING POINT OF A LOW-MELTING COMPOUND

A.A. Akhkubekov, A.M.Bagov
Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
vegros@rambler.ru

The number of new systems, in which the decrease of the temperature of a phase transition (melting) in the contact of pairs of solid heterogeneous metals (with differing state diagrams) can be observed, has been increased. The joining of samples has been revealed in all studied systems and takes place in some temporal and temperature ranges specific to each pair of metals. The experiments have been conducted at a presence of electromigration. The passing current helps to identify the mentioned process.

УДК 534.8

СЕГРЕГАЦИЯ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ С КАВИТАЦИОННЫМИ ПУЗЫРЬКАМИ

Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Цель работы исследовать перераспределение примесей, содержащихся в алюминии, в результате акустического воздействия на его расплав. Проведен численный расчет изменения энергии Гиббса ΔG пузырьков для оценки возможности образования слоя новой фазы на внутренней поверхности пузырьков, включающей все атомы примеси в алюминии. Расчеты показали, что изменение свободной энергии Гиббса, для всех примесей, содержащихся в алюминии, имеет положительное значение при радиусах пузырька больших 0.27-0.35 мкм.

В настоящее время в цветной металлургии, в частности металлургии алюминия, применяется флюсовая обработка жидких металлов. В целом флюсы, используемые для алюминия, можно разделить на основные группы: покровные и рафинирующие. Покровные флюсы предотвращают окисление алюминия и снижают его содержание в шлаке. Рафинирующие флюсы используются для очистки жидкого алюминия от различного рода примесей, в основном от неметаллических включений и щелочных и щелочноземельных металлов [1,2]. Дополнительное шлакообразование происходит также во время интенсивного перемешивания расплава с флюсом, т.к. жидкий алюминий активно вступает в химическое взаимодействие с элементами воздуха.

Ультразвуковая обработка расплавов черных и цветных металлов используется для интенсификации процесса дегазации и концентрации неметаллических включений на границах зерен, что способствует формированию однородной структуры при кристаллизации [3,4].

Альтернативным может являться способ акустического воздействия на расплав, так как перемешивание жидкого алюминия с флюсом обеспечивается перемещением излучателя по всему его объему. Также при акустическом воздействии в расплаве образуются дополнительные центры адсорбции примеси – кавитационные пузырьки, эффективно захватывающие растворенные примеси [5,6].

В настоящей работе расплав алюминия подвергался акустическому воздействию частотой 5 кГц в течение 2 мин. В качестве флюса в алюминии добавлялся калий хлористый (KCl) марки ЧДА в количестве 2 мас.%. Температура эксперимента составляла 780–800°С. Также, для сравнительного анализа, был получен образец, не подвергавшийся акустическому воздействию, но расплавленному до 700°С. Полученные образцы подвергались шлифовке и полировке абразивами на основе оксида алюминия и

окислов редкоземельных элементов с дальнейшим травлением в течение 2 мин в 2%-ном водном растворе плавиковой кислоты. Для проведения исследований использовался алюминий марки 4N (А99), суммарное содержание примесей в котором составляет 0.01% (железо, кремний, медь, цинк не более по 0.003%, титан – 0.002, прочие примеси каждая по отдельности – 0.001), алюминия - не менее 99.99%.

Исследование микроструктуры полученных шлифов проводились методами сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi S-570 (Япония). Элементный анализ локальных участков образца производился с помощью системы микрозондового анализа Bruker Quantax 200 (Германия), обеспечивающего количественный анализ от бора до урана.

Элементный анализ образца без акустического воздействия, показал наличие всего двух элементов на его поверхности: алюминия (86 %) и кислорода (14%). Большое содержание кислорода, очевидно, связано с контактом исследуемой поверхности алюминия с атмосферой.

На рис. 1 представлена микрофотография образца после акустического воздействия с частотой 5 кГц. Темные участки на микрофотографиях соответствуют кавитационным пузырькам. Определение состава проводилось непосредственно в области пузырьков, на их периферии и местах свободных от пузырьков. Из таблицы 1 видно, что в областях, соответствующих кавитационным пузырькам (например, 1-1Р4), содержание алюминия снижается, и появляются элементы, такие как натрий, кремний, фосфор, сера, хлор, калий и кальций. Это можно объяснить тем, что примеси, содержащиеся в алюминии, под действием сил поверхностного натяжения сегрегируют на внутреннюю сферическую поверхность кавитационных пузырьков микронных размеров. Тем более величины этих сил под искривленной поверхностью с положительной кривизной увеличиваются.

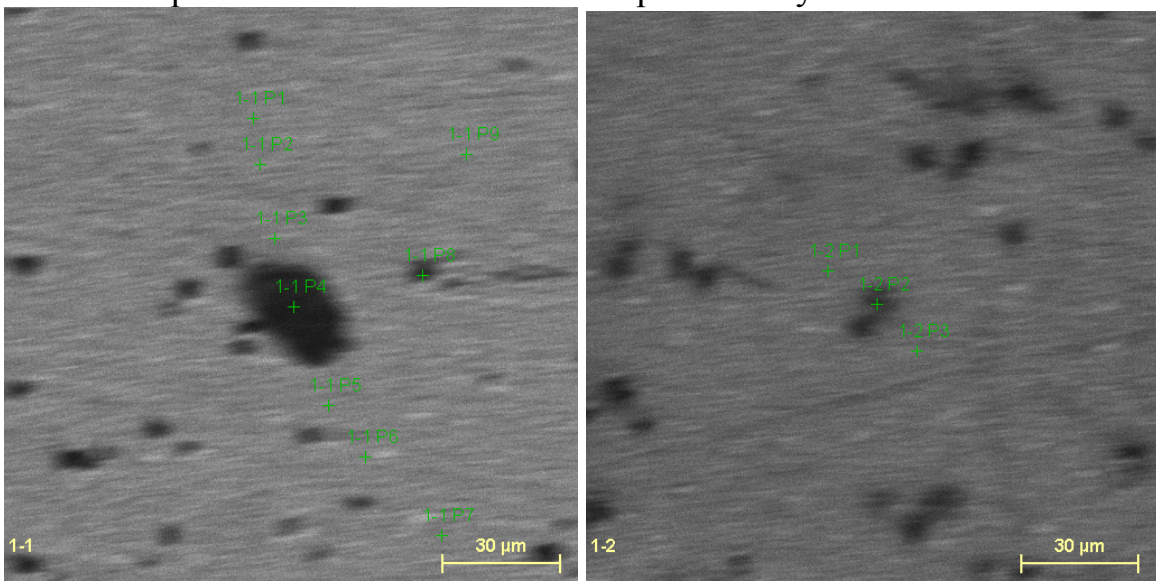


Рис. 1. Поверхность алюминия, после акустического воздействия на расплав частотой 5 кГц

В последующем образовавшиеся твердые частицы в области кавитационных пузырьков легко удаляются центрифугированием или снятием сплывающих на поверхность расплава частиц или другими методами.

Таблица 1. Элементный состав образца алюминия с акустическим воздействием на расплав частотой 5 кГц (масс. %)

Spectrum	O	F	Na	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
1-1 P1	17.57	8.53		73.90						
1-1 P4	10.59	0	0.02	41.00	4.51		17.82	10.05	7.59	8.43
1-1 P5	16.79	9.52		73.70						
1-1 P9	19.75	10.94		69.31						
1-2 P1	29.01	6.18	0.71	58.45		5.64				
1-2 P2	45.46	6.46	1.60	32.69		12.88			0.90	
1-2 P3	35.29	8.74	1.19	47.47		6.91			0.40	

Содержание остальных примесей в алюминии марки 4N находятся ниже предела обнаружения микрозондового анализатора Bruker Quantax 200. В связи с этим нами проведена оценка возможности образования слоя новой фазы на внутренней поверхности пузырьков, включающей все атомы примеси в алюминии. Проведен численный расчет изменения энергии Гиббса ΔG для пузырьков по уравнению [5]:

$$\Delta G = 4\pi\left(r^2 + r_i^2\right)\sigma + 4\pi n_2 \int_{h_0}^{r_i} \frac{4}{3}\pi r^3 n_1 U_0 \left[\frac{r_0}{15}\frac{\left(5r^6 + 45r^4h^2 + 63r^2h^4 + 15h^6\right)}{\left(r-h\right)^9\left(r+h\right)^9} - \frac{2r_0^6}{\left(r-h\right)^3\left(r+h\right)^3}\right]h^2 dh,$$

где r – исходный радиус пузырька; r_0 и U_0 – равновесное растояние между двумя атомами и энергия их взаимодействия соответственно; r_i – радиус внутренней части пузырька после адсорбции; σ – межфазное натяжение; n_1 и n_2 – объемная плотность атомов вещества, окружающего пузырек и адсорбированных атомов соответственно; h – растояние от адсорбирующегося атома до центра пузырька; $h_0 = r - \frac{r_0}{\sqrt[6]{5}}$. Исходные данные для расчетов взяты из [7,8] и приведены в таблице 2. Межфазное натяжение на границе конденсированных фаз расчитывали в приближении парного взаимодействия алюминия с каждым компонентом примеси [9].

Из этой зависимости (рис. 2) видно, что изменение свободной энергии Гиббса, для всех примесей, содержащихся в алюминии, имеет положительное значение при радиусах пузырька больших 0.27-0.35 мкм. При меньших радиусах, ΔG имеет отрицательное значение. Это означает, что адсорбция примесей внутри пузырьков будет проходить при размерах больших 0.27-0.35 мкм.

Таблица 2. Исходные данные для
расчета изменения свободной энергии Гиббса

Элемент	Ат. масса, а.е.м. [7]	ρ, 10^3 кг/м^3[7]	r_0, 10^{-10} м [8]	D, 10^{-20} Дж [8]	U_0, 10^{-20} Дж [8]	n_1, 10^{28} ат/м^3 [8]	n_2, 10^{28} ат/м^3 [8]	$\sigma_{\alpha\beta}$, Н/м [9]
Al	26.9815	2.699		9.15		6.03		
Si	28.086	2.332	2.6025	0.95	2.925		5.00	0.652
Fe	55.847	7.872	2.6658	17.36	12.605		8.49	3.933
Mg	24.312	1.737	3.0215	4.12	6.139		4.30	0.537
Cu	63.54	8.933	2.7014	9.44	9.296		8.47	0.537
Ti	47.9	4.504	3.1327	13.07	11.037		5.66	2.34
Zn	65.37	7.14	2.8085	3.70	5.816		6.58	0.51
Mn	54.9381	7.469		0.00			8.19	1.104
Cr	51.996	7.194	2.6745	16.72	12.373		8.33	2.112

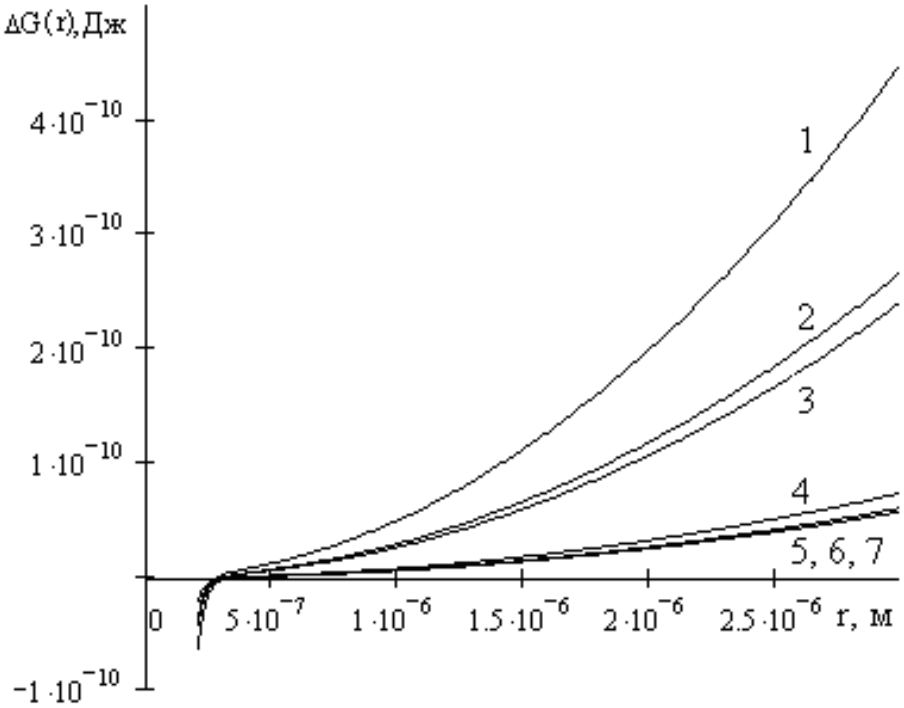


Рис. 2. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса от размера пузырька при адсорбции на ее внутреннюю поверхность примесей: 1 – Fe; 2 – Ti; 3 – Cr; 4 – Si; 5 – Cu; 6 – Mg; 7 – Zn

Как показывают эксперименты, размеры кавитационных пузырьков в жидком алюминии при акустическом воздействии с частотой 5 и 15 кГц и мощностью 0.4 кВт составляют от 1 до 3 мкм. Как видно из рисунка 2, при таких размерах пузырьков в расплаве алюминия, наблюдается значительное возрастание изменения свободной энергии Гиббса, что способствует также возрастанию адсорбции примесей на внутренней поверхности пузырька.

Таким образом, последующие физико-химические процессы перераспределения примесей, происходящие в области кавитационных пузырьков, получаемых в результате акустических воздействий на расплав алюминия, способствуют очистке металла, в частности, от трудно выводимого из расплава кремния. Кроме того, одновременное поглощающее действие солей-адсорбентов, вводимых в расплав, адсорбируют ряд других примесей содержащихся в алюминии.

Литература

1. Сабиров Х.Х. Ларионов А.А. Черепанов С.Я. Патент РФ. № 2041292 1995.
2. Сабиров Х.Х., Ларионов А.А., Черепанов С.Я., Савинов В.И., Мурашкин А.И., Колпаков Ю.И., Макашев Г.Н. Авторское свидетельство СССР, № 1688595, 1996.
3. Добаткин В.И., Эскин Г.И., Абрамов О.В. и др. *Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов*. Москва, Наука, 1986, 276 с.
4. Грот А.Н., Красильников Д.А., Рассохин В.А., Твердов В.И., Жихарев П.Ю., Голенков М.А. // *Металлург*, 2012, №10, с. 78-82.
5. Кармокова Р.Ю., Рехвиашвили С.Ш., Кармоков А.М. // *Физика и химия обработки материалов*, 2012, №5, с. 20-26.
6. Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, Т 17, №3, с. 392-397.
7. *Свойства элементов.* Справочник под ред. Самсонова Г.В., 2-е издание. Москва, Металлургия, 1976, ч. 1, 600 с.
8. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Москва, ФИЗМАТЛИТ, 2010, 544 с.
9. Кармоков А.М., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // *Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков частиц с твердыми телами*, сборник научных трудов, Нальчик, КБГУ 1998, с.52-56.

SEGREGATION IN THE INTERFACE LAYER OF MELTED ALUMINUM WITH CAVITATION BUBBLES

Karmokova R.Yu., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik

The aim of the article is to examine the impurity redistribution which can be found in aluminum after sonic action on its melt. There has been done a numeric evaluation of Gibbs energy of the bubbles for computation of the new phase appearance possibility on the inner surface of the bubbles, including all dopant atoms in aluminum. The calculations showed that Gibbs energy changes has positive value for all aluminum impurities at the bubble radius more than 0.27-0.35 micron.

УДК: 53.096

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМО-ЭДС СИСТЕМЫ $PbTe_{1-x}CdSe_x$

Калмыков Р.М.

Кабардино–Балкарский государственный университет, Нальчик
kalmykov.rustam@yandex.ru

В данной работе проведено экспериментальное исследование температурной зависимости термоЭДС теллурида свинца, легированного микродисперсным порошком селенида кадмия различных мольных концентраций. Установлено, что наибольшим значением термоЭДС во всей исследованной области температур обладает теллурид свинца, содержащий 4 мол% селенида кадмия.

***Ключевые слова**: теллурид свинца, селенид кадмия, температурная зависимость, микродисперсный порошок, термоЭДС*

Исследование твердых растворов на основе теллурида свинца, как эффективного материала для термоэлектрических преобразователей и приборов ИК–области, заставляет продолжать поиск легирующих примесей, введение которых оптимальным образом изменяет его электрофизические свойства [1]. Однако, специфика получения кристаллов PbTe не позволяет получать образцы стехиометрического состава. В данной системе максимальная температура плавления (924 °C) сдвинута в сторону составов с избытком Te (50,002 ат.%). Отклонение максимальной температуры плавления от стехиометрии следует рассматривать скорее как правило, а не исключение [2]. Исследование области устойчивости теллурида свинца показывает, что ее расположение, относительно стехиометрического состава, сдвинуто в сторону теллура, и при затвердевании из стехиометрического расплава, в первую очередь, выпадает твердая фаза с избытком теллура. Это приводит к тому, что кристаллы PbTe обладают заметным отклонением от стехиометрии и имеют достаточно высокую концентрацию носителей тока.

В настоящей работе получены образцы теллурида свинца, содержащие 0,5; 1; 2; 3 и 5 мол% селенида кадмия исследована температурная зависимость термоЭДС этих образцов. Из фазовой диаграммы состояния системы PbTe – CdSe следует, что α–фазе соответствует состав, содержание CdSe которого не превышает 5 мол% [3].

Для приготовления исследованных образцов в качестве исходных компонентов использовались свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и селенид кадмия особой чистоты в форме дисперсного порошка размером 32 – 45 мкм. Процесс синтеза проводился под высокотемпературным флюсом в атмосферной среде при температуре

910 °С. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Далее расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 930 °С. Полученный расплав охлаждался со скоростью 130 град./мин до температуры 550 °С, после чего подвергался гомогенизирующему отжигу в течение 8 часов.

Для исследования температурной зависимости термоЭДС была собрана экспериментальная установка, принципиальная схема ячейки которой представлена на рис. 1.

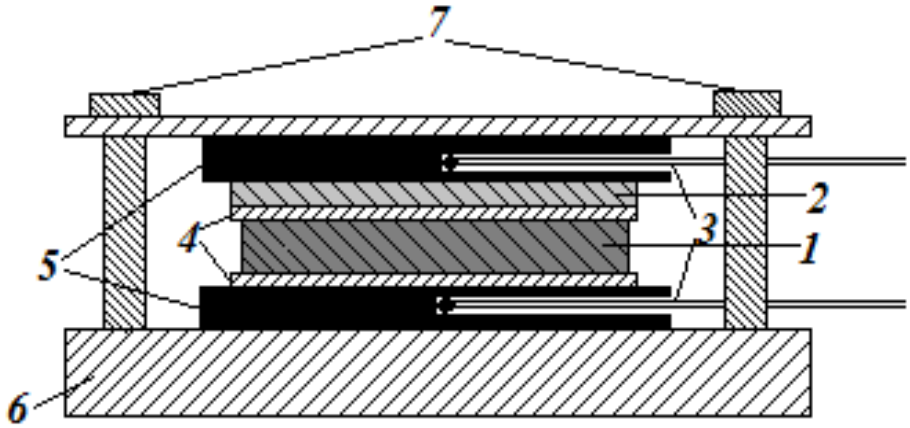


Рис. 1. Блок–схема ячейки для исследования температурной зависимости термо–ЭДС: ***1*** – исследуемый образец; ***2*** – градиентный нагреватель; ***3*** – термопары *ХА*; ***4*** – медные диски; ***5*** – графит высокочистый МПГ–7; ***6*** - медная пластина; *7* – винтовые зажимы

Измерение температурной зависимости термоЭДС проводилось в вакууме, давление которого составляло 1×10^{-4} мм рт. ст. Исследуемые образцы ***1*** имели форму таблетки диаметром 14–17 мм и толщиной 3–4 мм, которые были тщательно отполированы алмазной пастой и протравлены в растворе CrO_3 (3г) + H_2SO_4 (25мл) + H_2O (75мл) в течение 3 минут. Постепенно изменяя значения напряжения на градиентном нагревателе ***2***, и достигая температурного равновесия в образце, снимались значения разности температур, выдаваемых термопарами ***3***. В качестве теплоотвода использовалась массивная медная пластина ***6***, на которой была закреплена измерительная ячейка с помощью нержавеющих винтовых зажимов *7*. Погрешность измерения в каждом случае составляла порядка 4–5 %.

Результаты исследования температурной зависимости термоЭДС всех полученных образцов представлены на рис. 2.

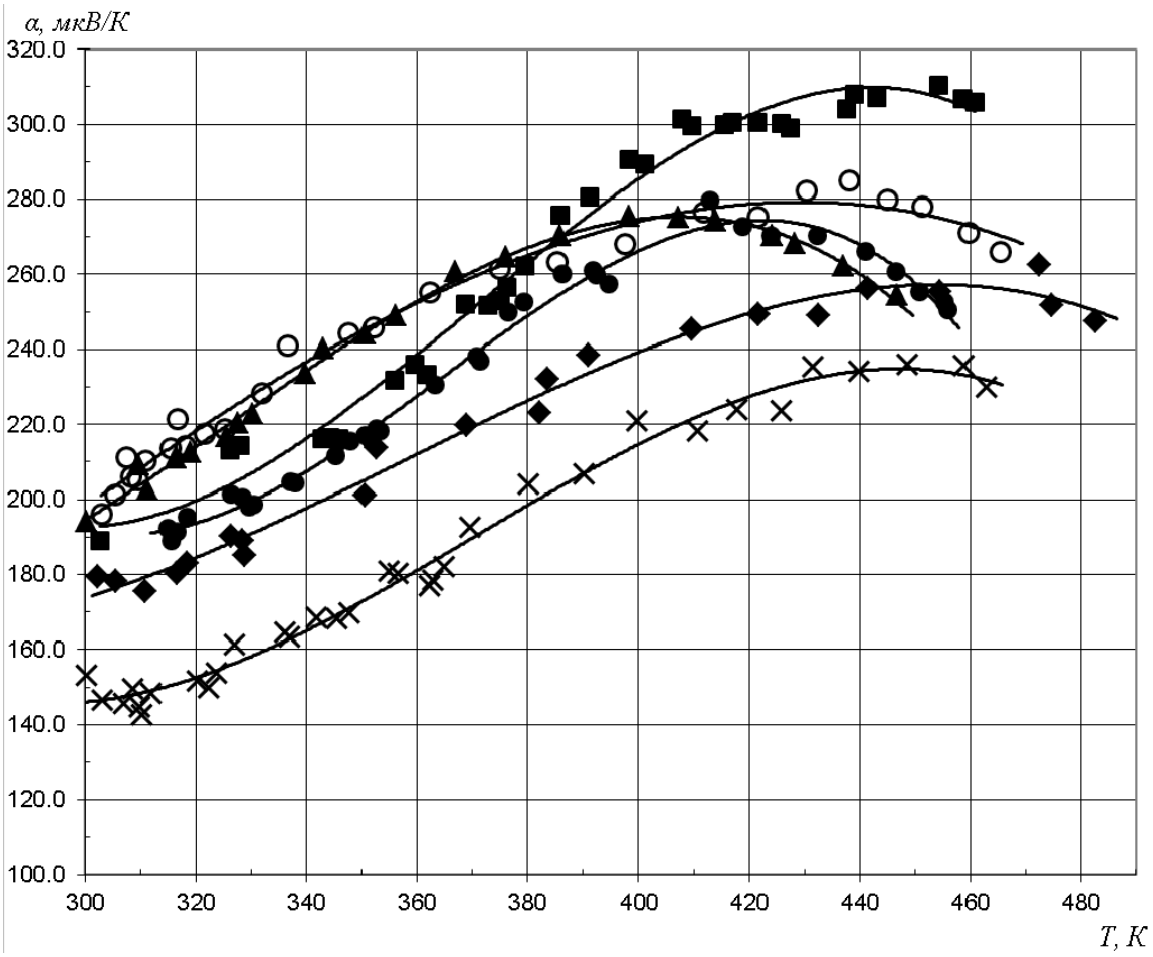


Рис. 2. Температурная зависимость термоЭДС исследованных образцов: ***1***– ♦ – 1 мол% CdSe; ***2***–● – 2 мол% CdSe; ***3***–▲ – 0 мол% CdSe; ***4***–■ – 3 мол% CdSe; ***5***–○ – 5 мол% CdSe; ***6***–× – 0.5 мол% CdSe

Уравнение аппроксимации и значение величины достоверности для каждого исследованного образца представлены ниже:

1 – $y = -3E\text{-}05x^3 + 0{,}0287x^2 - 9{,}5735x + 1181{,}5$; $R^2 = 0{,}9855$

2 – $y = -0{,}0001x^3 + 0{,}1186x^2 - 42{,}128x + 5087{,}4$; $R^2 = 0{,}9914$

3 – $y = -5E\text{-}05x^3 + 0{,}0501x^2 - 15{,}285x + 1657{,}5$; $R^2 = 0{,}9952$

4 – $y = -8E\text{-}05x^3 + 0{,}088x^2 - 31{,}362x + 3820{,}8$; $R^2 = 0{,}9832$

5 – $y = -1E\text{-}05x^3 + 0{,}009x^2 - 1{,}1031x + 43{,}482$; $R^2 = 0{,}9857$

6 – $y = -5E\text{-}05x^3 + 0{,}0549x^2 - 19{,}458x + 2377{,}7$; $R^2 = 0{,}9878$

Как видно из результатов исследования, значения термоЭДС всех полученных образцов с увеличением концентрации легирующих примесей селенида кадмия стремительно увеличивается с ростом температуры. Однако, заметно, что в некоторых случаях максимальное значение термоЭДС смещается в сторону меньших температур. Видно, что во всей исследованной области температур наибольшим значением термоЭДС обладает образец, содержащий 4 мол% CdSe.

Для объяснения характера температурной зависимости термоЭДС следует учитывать особенности зонной структуры теллурида свинца, у которого, в отличии от других халькогенидов свинца, валентная зона имеет более сложную структуру [4]. Край валентной зоны PbTe состоит из двух вершин: зоны легких дырок и зоны тяжелых дырок. При низких температурах играют роль только легких дырок. С ростом температуры в образцах PbTe растет вклад в проводимость зоны тяжелых дырок. Следовательно, с ростом температуры растет и относительная концентрация тяжелых дырок, что обуславливает рост коэффициента термоЭДС.

Автор выражает благодарность Центру коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ за проведенный рентгенофазовый анализ исследуемых образцов.

Работа выполняется при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно–технической сфере. Грант № 0017817

Литература

1. Ю.И. Равич. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. М.: Мир, 1968. 271 с.
2. Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 382 с.
3. Раевский С.Д., Збигли К.Р., Казак Г.Ф., Прунич М.Д. Диаграмма состояния системы PbTe – CdSe // Неорганические материалы. Т. 19, №6, 1983г., с. 889–892.
4. С.А. Алиев, З.И. Зульфигаров. Термомагнитные и термоэлектрические явления в науке и технике. Баку, ЭЛМ. 2009. 325 с.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE THERMOELECTRIC POWER OF $PbTe_{1-x}CdSe_X$ SYSTEM

Kalmykov R.M.

Kabardino–Balkarian state university, Nalchik
kalmykov.rustam@yandex.ru

In this article we carried out the experimental investigation of the temperature dependence of the thermoelectric power lead telluride doped microfine powder cadmium selenide different molar. It was found that the greatest value of the thermoelectric power in the entire temperature range studied has lead telluride containing 4 mol% of cadmium selenide.

Keywords*: lead telluride, cadmium selenide, temperature dependence, microfine powder, thermoelectric power*

УДК: 53.043

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМО-ЭДС СИСТЕМЫ $PbTe_{1-x}CdSe_x$

Калмыков Р.М.

Кабардино–Балкарский государственный университет, Нальчик
kalmykov.rustam@yandex.ru

В работе выполнен рентгенографический анализ и исследована концентрационная зависимость термоЭДС полупроводниковых соединений на основе теллурида свинца с содержанием различных мольных концентраций селенида кадмия.

***Ключевые слова**: теллурид свинца, селенид кадмия, рентгенографический анализ, концентрационная зависимость*

К настоящему времени существенно повышаются исследования в области термоэлектрического материаловедения [1]. В связи с этим особое внимание уделяется теллуриду свинца и твердых растворов на его основе как наиболее известные термоэлектрические материалы, применяемые до температур ~ 600 °С, относящихся к интерметаллическим соединениям. Влияние примеси на термоэлектрические характеристики существенным образом зависит от способа подготовки исследуемых образцов [2].

В настоящей работе проведен рентгенографический анализ и исследована концентрационная зависимость термоЭДС полупроводниковых соединений на основе теллурида свинца и теллурида свинца, содержащего 1, 2, 3 мол% селенида кадмия.

В качестве исходных компонентов использовались свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и селенид кадмия особой чистоты в форме дисперсного порошка размером 32 – 45 мкм. Процесс синтеза проводился под высокотемпературным флюсом в атмосферной среде при температуре 910 °С. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Далее расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 930 °С. Полученный расплав охлаждался со скоростью 130 град./мин до температуры 550 °С, после чего подвергался гомогенизирующему отжигу в течение 8 часов.

Как показывают результаты рентгенофазовых исследований, дифракционные линии от отдельных компонентов или их оксидов не обнаружены (рис. 1).

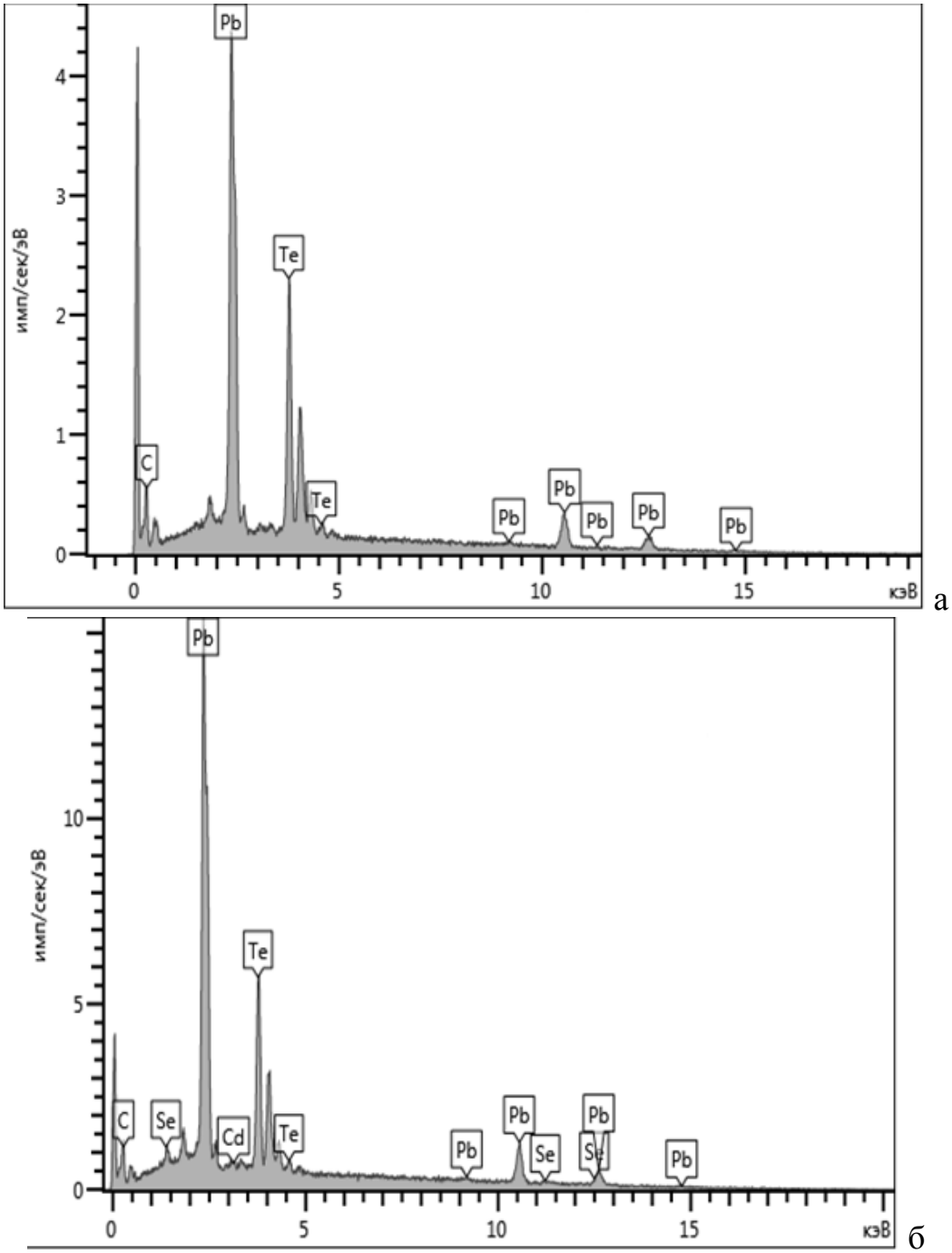


Рис. 1. Энергодисперсионные спектры характеристического излучения от поверхности: *а* – PbTe, *б* – $PbTe_{1-x}CdSe_x$, x = 1, 2, 3 мол% CdSe

Выявлено, что при различных содержаниях легирующего компонента CdSe в теллуриде свинца наблюдается немонотонное изменение параметра решетки (*a*) с увеличением количества введенных примесей селенида кадмия (рис. 2). Немонотонный характер концентрационной зависимости постоянной решетки исследуемых образцов объясняется возможным различным механизмом вхождения примесей в кристаллическую решетку теллурида свинца при разных уровнях легирования.

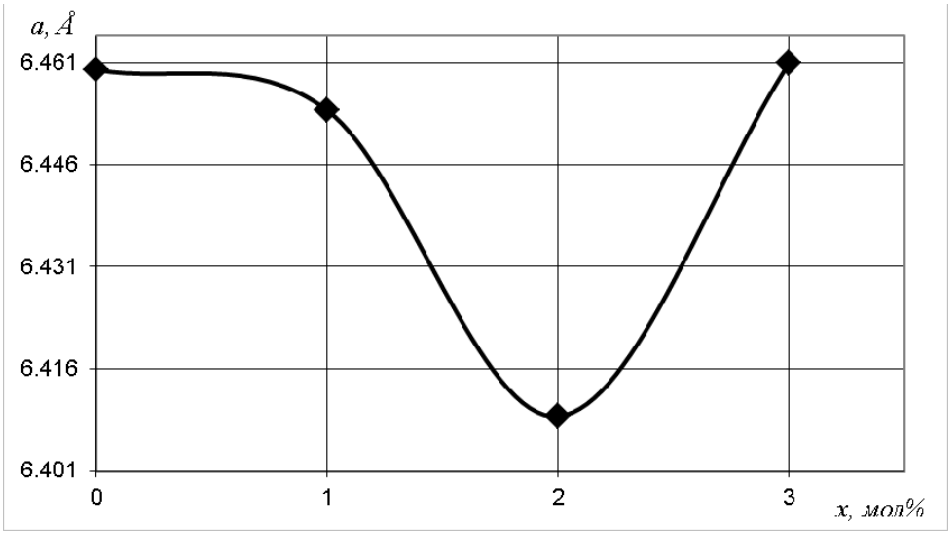


Рис. 2. Зависимость периода элементарной ячейки *a* исследуемых образцов PbTe и $PbTe_{1-x}CdSe_x$ от содержания примеси CdSe

На рис. 3 представлены результаты исследования концентрационной зависимости термо-ЭДС полученных образцов. Как видно из этих зависимостей, наибольшее значение термо-ЭДС характерно для соединения теллурида свинца, содержащего 4 мольных процента примеси селенида кадмия.

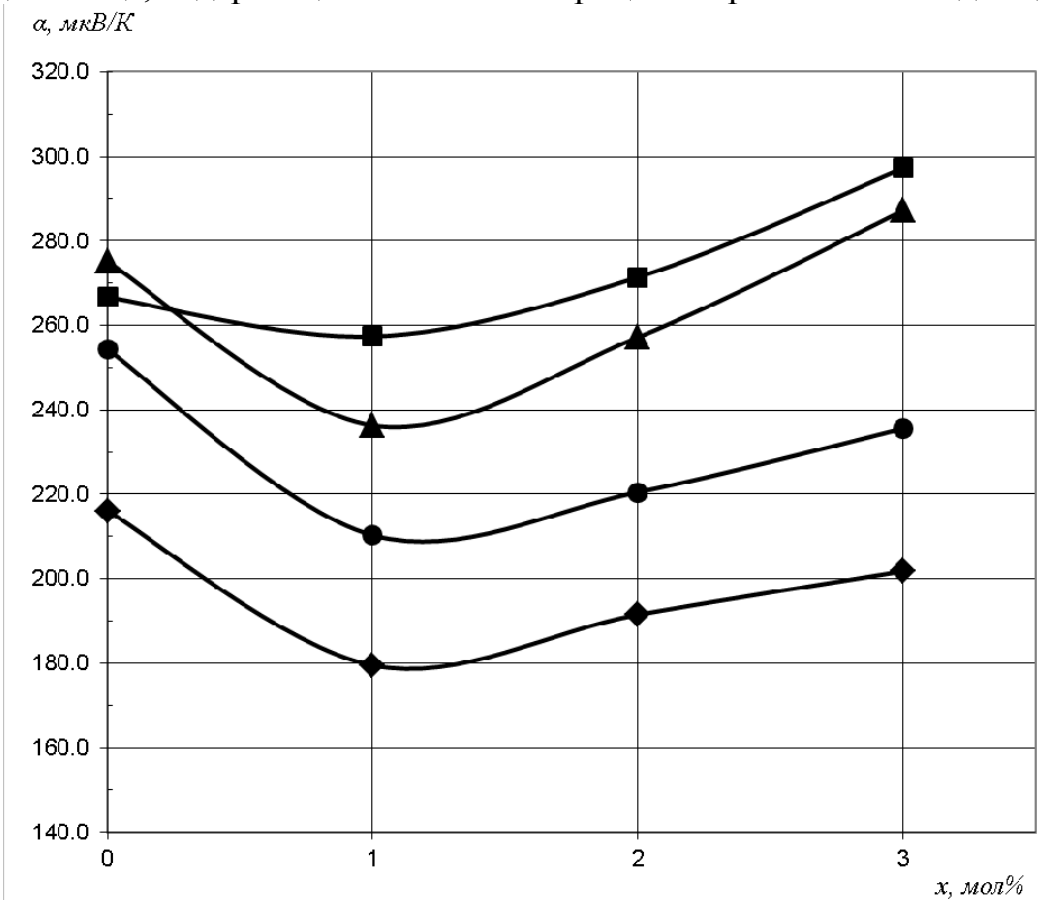


Рис. 3. Концентрационная зависимость PbTe и $PbTe_{1-x}CdSe_x$, x = 1, 2, 3 мол% CdSe при разных температурах: ♦ – 320 К; ● – 360 К; ▲ – 400 К; ■ – 440 К

Выводы

1. Проведен рентгенофазовый анализ PbTe и $PbTe_{1-x}CdSe_x$, x = 1, 2, 3 мол% CdSe. Установлено, что в исследуемых образцах не обнаружены дифрак-ционные линии от отдельных компонентов или их оксидов.

2. Исследована концентрационная зависимость полученных образцов. Выявлено, что наибольшие значения термоЭДС во всем температурном диапазоне характерны для $PbTe_{1-x}CdSe_x$, содержащего 3 мол% CdSe.

Автор выражает благодарность Центру коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ за проведенный рентгенофазовый анализ исследуемых образцов.

Работа выполняется при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно–технической сфере. Грант № 0017817.

Литература

1. Л.П. Булат, Е.К. Иорданишвили, А.А. Пустовалов, М.И. Федоров. Термоэлектричество в России: история и современное состояние // Международный научный журнал «Термоэлектричество», № 4, 2009. С. 7–31.
2. Галущак М.А., Горичок И.В., Криницкий А.С., Фреик Д.М. Термоэлектричество теллурида свинца, легированного Sb и Bi // Международный научный журнал «Термоэлектричество», № 2, 2014. С. 24–31.

X–RAY ANALYSIS AND CONCENTRATION DEPENDENCE OF THE THERMOELECTRIC POWER OF $PbTe_{1-x}CdSe_x$ SYSTEM

Kalmykov R.M.

Kabardino–Balkarian state university, Nalchik
kalmykov.rustam@yandex.ru

In this article we carried out X–ray analysis and studied the concentration dependence of the thermoelectric power semiconductor compounds based on lead telluride containing different molar concentrations of cadmium selenide.

***Keywords**: lead telluride, cadmium selenide, X–ray analysis, concentration dependence*

УДК: 539.217.5:546.28

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ СПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ In-Pb И Sn-Pb МЕТОДОМ РФЭС

Калажоков Х.Х., Калажоков З.Х., Хацукова Р.И., Мамаев Р.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
z-kalazh@yandex.ru

Приводятся результаты исследований приповерхностной области бинарных сплавов систем Sn-Pb и In-Pb методом РФЭС. Показано, что индий и олово в приповерхностной области сплавов содержатся в виде оксида, а большая часть свинца – в металлическом состоянии.

Сплавы легкоплавких металлов изучены достаточно хорошо методами термодинамики в жидком состоянии [1]. Однако, изучение их теми же методами в твердом состоянии встречает непреодолимые трудности из-за чего не имеем достаточную информацию о строении, составе и фазовой структуре приповерхностной области сплавов легкоплавких металлов. В связи с этим была поставлена задача изучения поверхностной области бинарных сплавов систем In-Pb и Sn-Pb в твердом состоянии одним из самых информативных методов-методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Сплавы готовились сплавлением навесок в вакууме порядка $p_0=1\cdot10^{-5}$ мбар, исследования были проведены на РФЭ-спектрометре системы «K-Alpha» фирмы «Thermo Scientific» в Кабардино-Балкарском государственном университете.

В качестве примера здесь представим результаты, полученные для образцов Sn+8,96 ат.% Pb и In+8,5 ат.%Pb.

На рисунке 1приведены обзорные спектры поверхности образца сплава Sn+8,96 ат.% до и после очистки ионами аргона. На спектре отчетливо видны дублеты фотоэлектронных пиков остовных уровней олова и свинца (Sn3d, Pb4f). Поверхность образца до травления характеризуется наличием соединений основных компонентов сплава с кислородом и углеродных загрязнений, что подтверждается заметными пиками O1s и C1s на спектрах, снятых до ионной очистки (Рис. 1 а). Содержания компонентов в поверхностном слое образца представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализа спектров поверхности сплава Sn-Pb до ионной очистки

Линия	Энергия связи	Отн. содерж., ат.%
Sn3d	484.5	27.13
O1s	531.12	29,27
Pb4f5	136.7	1,36
C1s	284.70	42,24

Поверхность сплава была подвергнута травлению ионами аргона, при энергии 1000 эВ и токе ионов 2 мкА в течение 300 секунд до полного исчезновения пика углерода, связанного с органическими загрязнениями поверхности образца. На Рис. 1 (б) видно, что содержание кислорода на поверхности после травления также сведено к минимуму. Содержание компонентов поверхностного слоя после травления представлены в табл. 2.

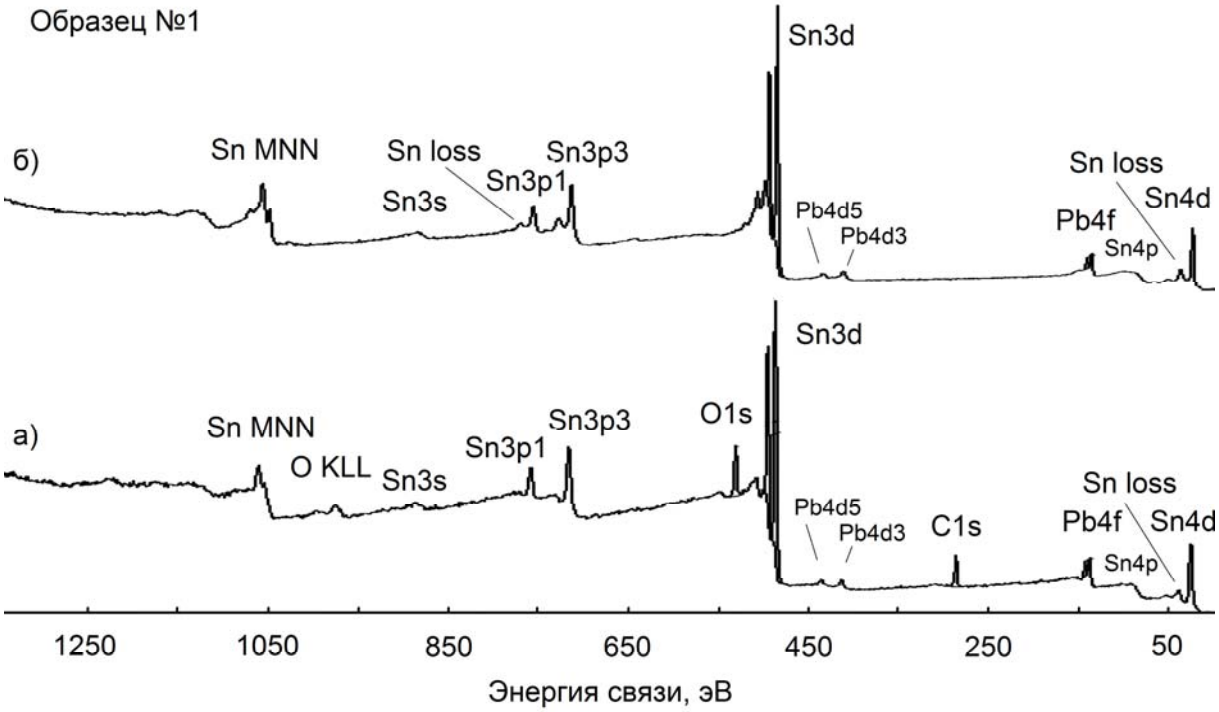


Рис. 1. Обзорные РФЭ-спектры поверхности образца Sn-Pb, до (а) и после (б) очистки ионами аргона

Таблица 2. Результаты анализа спектров поверхности сплава Sn-Pb после ионной очистки

Линия	Энергия связи	Отн. содерж., ат.%
Sn3d	485.1	95.09
Pb4f5	137.1	4,91

Для идентификации химических состояний элементов, присутствующих на поверхности сплава, были проанализированы спектры высокого разрешения линий Sn3d, Pb4f, O1s и C1s. На Рис. 2 показаны спектры линии дублета Sn3d (*а*) и оже-линии $M_4N_{45}N_{45}$ (*б*) (*б*) поверхности сплава Sn-Pb.

В линии фотоэмиссии дублета Sn3d5/2 можно выявить два составляющих пика в области энергий 484,5 и 486,1 эВ. Для идентификации химических состояний и исключения влияния возможных смещений энергий связи электронов из-за зарядки оксидного слоя поверхности использовался модифицированный параметр Вагнера, который представляет собой сумму энергии связи пика фотоэлектронной линии и кинетической энергии оже-электронов:

$$\alpha' = E_B + E_K \,. \qquad (2)$$

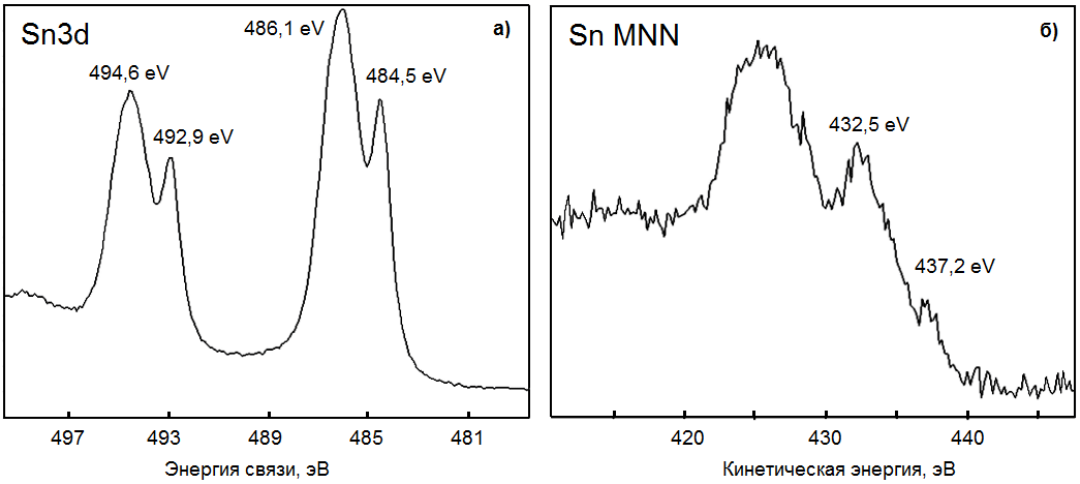


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности образца Sn+8,96 ат.% Pb до очистки: а) линия Sn3d; б) оже-линия Sn M4N45N45

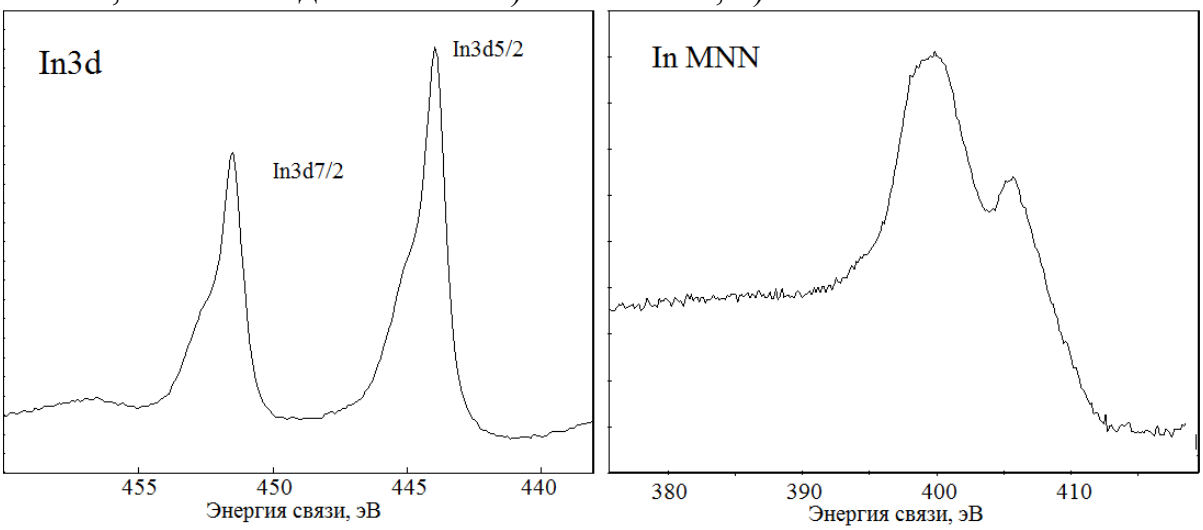


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности образца In+8,5 ат.% Pb до очистки: а) линия In3d; б) оже-линия In M4N45N45

Значения энергий связи электронов фотоэлектронных пиков линии Sn3d5/2 и кинетических энергий оже-электронов $SnM_4N_{45}N_{45}$, измеренные для атомов олова и индия на поверхности сплавов, а также, вычисленные значения оже-параметров, приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Результаты обработки данных РФЭС для олова в образце Sn+8,96 ат.% Pb

Пики	Sn3d5/2	Sn $M_4N_{45}N_{45}$	α′	Состояние
Пик 1	484,5	437,2	921,7	Sn^0 [2,3]
Пик 2	486,1	432,5	918,6	SnO_2 [2,3]

Таблица 4. Результаты обработки данных РФЭС для индия в образце In+8,5 ат.%Pb

Пики	In3d5/2	In $M_4N_{45}N_{45}$	α′	Состояние
Пик 1	444,23	406,3	850.5	In_2O_3 [4]

Таким образом, индий на поверхности сплава системы индий-свинец находится в виде оксида In_2O_3, а олово преимущественно в окисленном состоянии SnO_2 и незначительная часть его остается в металлическом состоянии. Эти результаты подтверждаются значениями параметра Вагнера (см. Рис. 2 и 3, табл. 3 и 4).

Анализ пиков дублета свинца Pb4f в системах индий-свинец и олово-свинец показывает, что почти весь свинец находится в металлическом, неокисленном состоянии. На это указывает энергия связи пика Pb4f7/2 равной 137,2 эВ (Рис. 4), что хорошо согласуется с данными [3].

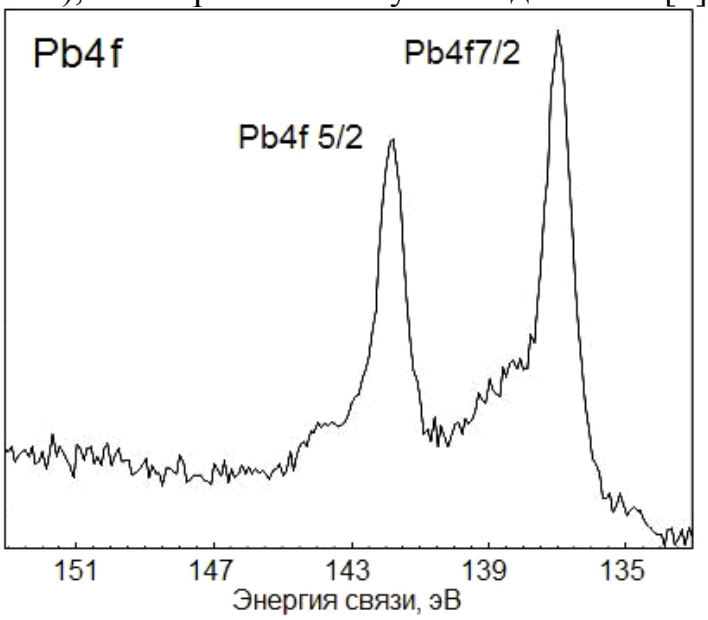


Рис. 4. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Pb4f поверхности образца Sn+8,96 ат.% Pb до очистки

Анализ результатов таблиц 1 и 2 показывает, что

Последующие травления поверхности сплава показали, что отмеченные выше соотношения компонентов и их химические состояния не подвергаются заметным изменениям.

Литература

1. Дадашев Р.К. Термодинамика поверхностных явлений. М: ФИЗМАТЛИТ. 2007. 279 с.
2. http://srdata.nist.gov/
3. Hegde R.I., Sainkar S. R., Badrinarayanan S., Sinha A.P.B.//J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 24, 19 (1981)
4. P.A. Bertrandt//J. Vac. Sci. Techol., **18**, 28 (1981)

УДК: 539.64:539.21

АДСОРБЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ Pb-Na, In-Na И Sn-Na В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Белгороков М.А., Дзугурова Л.С., Жангериева З.В., Темирчиева А.Р., Барагунова З.В., Калажоков З.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

С использованием уравнения изотермы работы выхода электрона бинарных металлических систем произведена оценка адсорбции компонентов сплавов систем Pb-Na, In-Na и Sn-Na в твердом состоянии.

Для оценки величины адсорбции компонентов сплавов бинарных систем *Pb-Na, In-Na* и *Sn-Na* нами использовано ее определение в *N*-варианте Гуггейгейма Адама [1]

$$\Gamma_i^N(x) = \frac{x^\omega - x}{\omega_m(x)}, \qquad (1)$$

где избыточная концентрация второго компонента системы $(x^\omega - x)$ может быть выражена известным соотношением [1]

$$x^\omega - x = \frac{(F_i - 1)(1-x)x}{1 + (F_i - 1)x}. \qquad (2)$$

Величины F_i определяются по методике [2] с использованием уравнения изотермы работы выхода электрона (РВЭ) сплава, предложенного в [3]

$$\varphi_i(x) = \alpha_i \frac{(F_i - 1)(1-x)x}{1 + (F_i - 1)x} + \varphi_{Ai}(1-x) + \varphi_{Bi}x. \qquad (3)$$

Здесь α_i и F_i - параметры уравнения (3) , φ_{Ai} и φ_{Bi} -РВЭ чистых компонентов *i*-х подсистем (см. ниже), $\omega_m(x)$-мольная поверхность сплава состава *x,* определяемая в приближении жесткого раствора [4] как

$$\omega_m(x) = (N_0)^{1/3}(V_m(x))^{2/3}, \qquad (4)$$

где $V_m(x)$ - изотерма мольного объема сплава, определяемая выражением

$$V_m(x) = V_{Am}(1-x) + V_{Bm}x. \qquad (5)$$

Здесь V_{Am} и V_{Bm} - мольные объемы чистых компонентов рассматриваемой подсистемы. Заметим, что в наших расчетах нами учитывались возможные образования в системах *Pb-Na, In-Na* и *Sn-Na* интерметаллических соединений типа A_mB_n, например, *PbNa,* In_8Na_5 и Sn_3Na. При этом исходные системы разбивали на составляющие: *Pb-PbNa* и *PbNa-Na; Sn-*

Sn_3Na и *Sn_3Na-Na; In-In_8Na_5* и *In_8Na_5-Na_5* и др., применяя к каждой из них уравнение (3) для нахождения соответствующего параметра F_i .

Результаты наших расчетов адсорбции Г(x) [моль/м^2] компонентов в системах *Pb-Na, In-Na* и *Sn-Na* представлены на рис.(*а,б* и *в*).

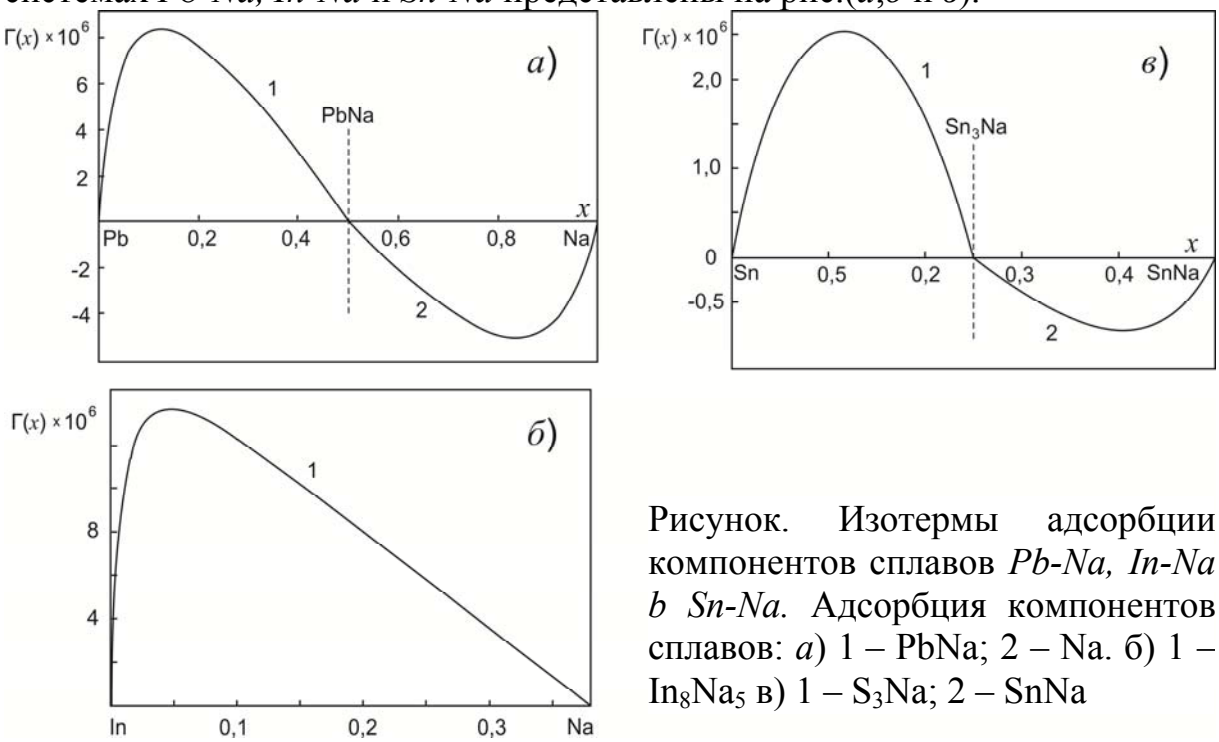


Рисунок. Изотермы адсорбции компонентов сплавов *Pb-Na, In-Na b Sn-Na.* Адсорбция компонентов сплавов: *а*) 1 – PbNa; 2 – Na. б) 1 – In_8Na_5 в) 1 – S_3Na; 2 – SnNa

Оказалось, что при добавлении натрия к *Pb, Sn* и *In* на поверхности сплавов сегрегируют преимущественно молекулы химсоединений *PbN, In_8Na_5* и *Sn_2Na.*

Расчет адсорбций вторых компонентов по такой же методике в жидких растворах систем щелочных металлов *Na-Cs, Na-K, Na-Rb, K-Cs, K-Rb, Rb-Cs* и определение максимальных значений адсорбции [5] позволил вычислить размеры молекул адсорбируемых на поверхности расплавов бинарных систем *Na-Cs, Na-K, Na-Rb, K-Cs, K-Rb* и *Rb-Cs* по формуле:

$$\Omega(x) = \frac{n}{\Gamma_m(x) N_0} . \qquad (6)$$

Сравнивая эти данные с теми, что получены по формуле

$$\Omega = \pi (R + r)^2 \qquad (7)$$

показано согласие этих данных. В (6) и (7) N_0, R и r-число Авогадро и радиусы атомов в адсорбирующемся комплексе. Показано, что на поверхности бинарных сплавов всех систем щелочных металлов, за исключением системы *Rb-Cs*, адсорбируются парные частицы типа *AB* системы *A-B*. А в случае системы *Rb-Cs* на поверхность выходят более сложные частицы. Ниже в таблице приведены рассчитанные по формулам (6) и (7) значения

площадей Ω в квадратных ангстремах, занимаемых комплексами на поверхности расплава.

Таблица 1. Сравнение вычисленных по (6) и (7) значений площадей, занимаемых комплексами на поверхности сплавов

система	Na-Cs	Na-Rb	Na-K	K-Cs	K-Rb	Rb-Cs
$\Omega_р$ по (6)	21,5	22,5	23.3	26,5	38,5	36.0
$\Omega_Э$ по (7)	22,9	20,0	17,4	28,6	26,0	32.5

Во всех случаях РВЭ сплава меньше РВЭ растворителя, что связано с тем, что молекулы ориентированы на поверхности сплава электроположительным концом наружу, что обеспечивает минимум РВЭ.

Авторы признательны научному руководителю магистерских диссертаций д.ф-м.н. Калажокову Х.Х. за постановку задач и постоянное внимание и помощь при их выполнении.

Литература

1. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М: Просвещение. -1966г. - 560с.
2. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов металлических систем. -Вестник казанского технологического университета. Т.17, №21, 2014г. С.104-107
3. Калажоков З.Х., Зихова К.В., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона бинарных сплавов. // Известия вузов. Сев.-Кав. Регион. Серия «Физические науки». 2010г. №6, С.47-48
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л: Химия. 1967г. С.388
5. Немченко В.П. Попель С.И..Оценко размеров адсорбирующихся частиц по изотермам поверхностного натяжения и плотности. ЖФХ. 1969.Т 53.№7.С. 1822-1828.

ADSORPTION OF ALLOY COMPONENTS OF BINARY SYSTEMS Pb-Na, In-Na AND Sn-Na IN THE SOLID STATE

Belgorokov M.A., Dzugurova L.S., Zhangerieva Z.V., Temirchieva A.R., Baragunova Z.V., Kalazhokov Z.Kh,

Using isotherm electron work functions equation for binary metal systems evaluated adsorption alloy components Pb-Na system, In-Na and Sn-Na in solid state.

УДК 541.123:546.21′831′832

ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА CdSb + 0,06 % MnSb ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Джамамедов Р.Г.[1], Моллаев А.Ю.[1], Кочура А.В.[2], Маренкин С.Ф.[3,4]

[1]Институт физики им. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала
a.mollaev@mail.ru
[2]Юго-Западный государственный университет, Курск
[3]Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, Москва
[4]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

В разбавленном магнитном полупроводнике p-$Cd_{1-x}Mn_xSb$(x=0.06) исследованы структурные свойства, барические зависимости удельного электросопротивления ρ, коэффициента Холла R_H и магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho_0(P)$ в области комнатных температур при высоком гидростатическом давлении до P≤9 ГПа. На барических зависимостях ρ(P) и $R_H(P)$ и $\Delta\rho/\rho_0(P)$ обнаружены обратимые структурные фазовые переходы. На основе собственных экспериментальных данных рассчитаны барические зависимости концентрации и подвижности носителей.

Введение

Одной из перспективных и сравнительно мало изученных групп РМП (разбавленный магнитный полупроводник) являются соединения A_2B_5, сложная кристаллическая структура которых предопределила наличие в них ряда интересных свойств. Их магнитные и транспортные свойства изучены слабо. Эти материалы в настоящее время являются одними из наиболее перспективных для создания на их основе спинтронных устройств, функционирующих при температурах не меньших комнатной. Следует отметить, что марганец оказался наиболее подходящей магнитной примесью благодаря своей высокой растворимости и диффузионной способности. Mn является переходным 3d-металлом, обладает не скомпенсированным магнитным моментом и является амфотерным, т.е. способен проявлять валентность, отличную от номера группы. Эти свойства обуславливают большой интерес к использованию Mn в качестве легирующего элемента при получении РМП с высокими температурами Кюри. Ранее в работах [1,2] были исследованы нелегированные монокристаллические образцы p-CdSb. Образцы были ориентированы по кристаллографическим направлениям [001] (образец №1) и [010] (образец №2). Измерения удельного электросопротивления проводились при высоком гидростатическом давлении P≤7ГПа при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур. На барических зависимостях ρ(P) и $R_X(P)$ были обнаружены

структурные фазовые переходы. В образце №1 наблюдался обратимый фазовый переход полупроводник-полупроводник, а в образце №2 - не обратимый фазовый переход сопровождающийся разложением вещества. Так же нами в предыдущих исследованиях были изучены структурные и электрические свойства композитного образца CdSb+3%MnSb при высоком гидростатическом давлении до 9 ГПа в области комнатных температур[3]. Целью исследований в разбавленном магнитном полупроводнике p-$Cd_{1-x}Mn_xSb$(x=0.06) являлось определение взаимосвязи структурных и электрических свойств и их корреляции с давлением до 9 ГПа в области комнатных температур.

Методика и техника эксперимента

Исходные кристаллы готовили направленной кристаллизацией по методу Бриджмена из поликристаллических слитков $Cd_{1-x}Mn_xSb$(x=0.06), которые был предварительно получены непосредственным сплавлением антимонидов кадмия и марганца. Для исследования образцы вырезались из центральной части кристалла, а затем подвергались химико-механической полировке с размером абразивных частиц в финальной стадии менее 20 нм. Установка для измерений кинетических коэффициентов при гидростатических давлениях P≤ 9ГПа представляла собой аппарат высокого давления типа «тороид» [4], которая была нами усовершенствована так, чтобы проводить одновременные измерения нескольких кинетических коэффициентов[5]. В целях одновременного измерения удельного электросопротивления и эффекта Холла использовался многовитковый соленоид [6], позволявший получать магнитное поле напряженностью H≤5кЭ. В качестве рабочей ячейки использовалась фторопластовая капсула с объемом ≈ 80 мм^3, которая имела 12 электровводов. Это позволяло измерять удельное электросопротивление, эффект Холла и контролировать давление при компрессии и декомпрессии. Манганиновый манометр был отградуирован по реперным точкам (Bi, Tl, и т.д.). Образцы для измерений изготавливались в виде параллелепипеда размерами 2.8x0.7x0.5мм. В качестве среды, передающей давление была использована смесь метанол-этанол (4:1), гидростатичная до 10 ГПа [11]. Контакты для измерения электрических свойств изготовляли пайкой припоями на основе олова. Погрешность измерения электросопротивления, эффекта Холла и давления не превышало ±3%, 3.5% и 3%, соответственно.

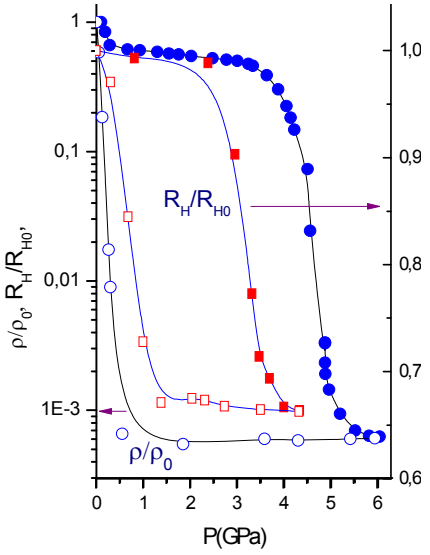


Рисунок №1

Экспериментальные результаты и их обсуждения

В разбавленном магнитном полупроводнике CdSb допированном марганцем x=0.06 измерены барические зависимости коэффициента Холла, электро- и магнетосопротивления и магнето полевые зависимости магнетосопротивления в области комнатных температур. На барических зависимостях электросопротивления и коэффициента Холла обнаружены обратимые структурные фазовые переходы при P=3.8 ГПа и P=2.5 ГПа соответственно. На рисунке №1 представлены барические зависимости приведенного к атмосферному давлению удельного электросопротивления и коэффициента Холла (чёрные символы - подъем давления, светлые - сброс).

Как видно из рисунка №1 начало фазового перехода на кривой $R_H(P)$ смещается в сторону низких давлений относительно положения начала фазового перехода на кривой электросопротивления ρ(P) что связано вероятнее всего большей чувствительностью к внешнему воздействию коэффициента Холла. Значение коэффициента Холла и электросопротивления до и после приложения нагрузки совпадает, что подтверждает заключение, что в p-$Cd_{1-x}Mn_xSb$(x=0.06) имеет место обратимый структурный фазовый переход полупроводник-полупроводник. При сбросе давления наблюдается гистерезис как в первом так и во втором случае, что подтверждает то, что в этом случае имеет место обратимый структурный фазовый переход.

На рисунке №2 представлены барические зависимости концентрации p(P) и подвижности μ(P) в области комнатных температур. Из рисунка видно, что при атмосферном давлении p≈ $9{,}1\cdot10^{17}$ $см^{-1}$ и до давлений P≈2.5 ГПа почти не меняется, затем при увеличении давления p возрастает и при P=4.3 ГПа выходит на насыщение. В области насыщения p=$1.3\cdot10^{18}см^{-1}$.

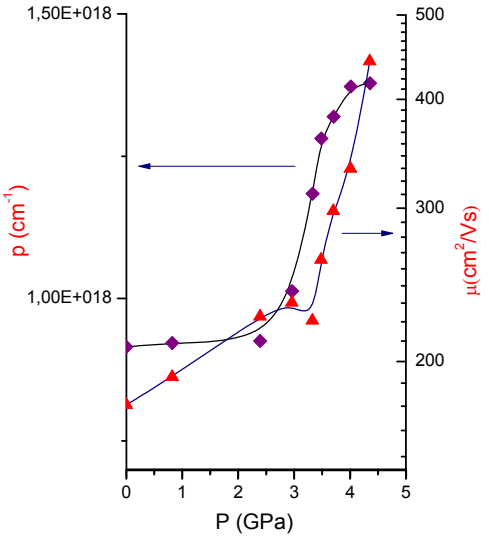


Рисунок №2

Значение подвижности при атмосферном давлении μ=178,2 $см^2/В\cdot с$ с ростом давления растет почти линейно и в наблюдаемой нами области меняется почти в три раза, что еще раз подтверждает заключение о фазовом переходе полупроводник–полупроводник.

На рисунке №3 представлены барические зависимости магнетосопротивления при фиксированных магнитных полях. Из рисунка (кривая 1) видно, что магнетосопротивление до давлений P=3.6 ГПа положительно но после становится отрицательным. С увеличением напряженности магнитного поля магнетосопротивления переходит в отрицательную область.

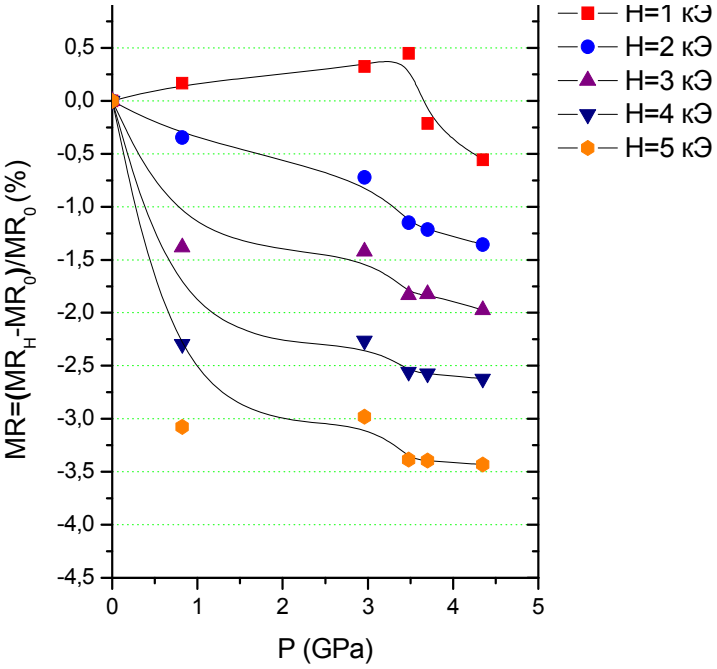


Рисунок №3

ОМС растет с ростом напряженности магнитного поля и достигает ≈3.5%. На кривой 1 обнаружен структурный фазовый переход положение которого удовлетворительно согласуется с началом фазового перехода на кривой электросопротивления. С увеличением напряженности магнитного поля начало фазового перехода размывается и сдвигается в область низких давлений. В исследуемом РМП p-$Cd_{1-x}Mn_xSb$(x=0.06) по результатам исследования удельного электросопротивления и коэффициента Холла обнаружен обратимый структурный фазовый переход полупроводник-полупроводник в области комнатных температур при высоком гидростатическом давлении до P≤9 ГПа, что подтверждается измерениями структурных свойств и спектра КРС. Рассчитаны барические зависимости подвижности и концентрации носителей. По измеренным характеристикам магнетосопротивления в области комнатных температур при высоком гидростатическом давлении можно заметить, что с увеличением напряженности магнитного поля начало фазового перехода размывается и сдвигается в область низких давлений.

Литература

1. A. Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, R.G. Dzhamamedov, S.F. Marenkin, S.A. Varnavskii, Inorg. Mater. 41, 273 (2005).
2. A. Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, R.G. Dzhamamedov, S.F. Marenkin, S.A. Varnavskii, Fizika i Tehnika Visokikh Davlenii 14, 132 (2004).
3. R.G. Dzhamamedov, A.Ju. Mollayev, A.V. Kochura, P.V. Abakumov, R.K. Arslanov, S.F. Marenkin, M.B. Dobromyslov Structural phase transition in CdSb+3%MnSb composite at a high hydrostatic pressure Journal of Nano- and Electronic Physics, 2015. V. 7. № 4, P. 04088(4).
4. L.G. Khvostantsev, L.P. Vereshagin, A.P. Novikov, High Temp. High Pressure. 9, 637 (1977).
5. A. Yu. Mollaev, L.A. Saipulaeva, R.K. Arslanov, S.F. Marenkin, Inorg. Mater. 37, 327 (2001).
6. G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, J. Appl. Phys. 44, 5377 (1973).

GALVANOMAGNETIC PROPERTIES OF CdSb+0.06%MnSb DILUTE MAGNETIC SEMICONDUCTOR AT HIGH PRESSURE

Dzhamamedov R.G.[1], Mollaev A. Ju. [1], Kochura A.V. [2], Marenkin S.F.[3,4]

[1]Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala
[2]South-West State University, Regional centre of nanotechnology, Kursk,
[3]Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow
[4]Moscow Institute of Steel and Alloys, Moscow

The p-$Cd_{1-x}Mn_xSb$(x=0.06) dilute magnetic semiconductor has been subjected to a complex study of its structural properties and baric dependences of the electrical resistivity ρ*, Hall coefficient R_H, and magnetoresistance $\Delta\rho/\rho_0(P)$ at high hydrostatic pressure up to P≤9 GPa in the room temperature range. Reversible structural phase transitions have been found on the* ρ*(P), $R_H(P)$ and* $\Delta\rho/\rho_0(P)$ *dependences. Baric dependences of concentration and mobility have been calculated on the base of proper experimental data.*

УДК 541.123:546.21'831'832

МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ГРАНУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЕ Cd_3As_2+MnAs (30%) ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Алибеков А.Г., Габибов С.Ф., Моллаев А.Ю., Сайпуллаева Л.А.

Институт физики им. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала

При высоком гидростатическом давлении до $P \leq 9$ ГПа в 70 мол. % Cd_3As_2+30 мол .% MnAs были измерены удельное электросопротивления ρ, коэффициент Холла R_H, магнетосопротивление $(R_м-R_0)/R_0$ и магнетополевые зависимости сопротивления при фиксированных давлениях. На барических зависимостях ρ, R_H и $(R_м-R_0)/R_0$ обнаружен фазовый переход при давлении $P = 4 \div 4{,}3$ ГПа, а на магнетополевой зависимости сопротивления обнаружено отрицательное изменение сопротивление индуцированное давлением.

Введение

В качестве перспективных магнитных материалов рассматриваются гранулированные структуры, представляющие собой полупроводниковую матрицу с нанокластерами ферромагнетика. В ИОНХ РАН был синтезирован новый композит Cd_3As_2+MnAs с температурой Кюри 320К и металлическим типом проводимости. Электрические и магнитные свойства композита определяли нанокластеры MnAs [1].

В работе [2] были измерены электро- и магнетосопротивление в композитах 57мол% Cd_3As_2+47мол%MnAs. Согласно этим измерениям на барических зависимостях электросопротивления ρ(P) при подъеме и сбросе давления был обнаружен структурный фазовый переход, а на электрополевых зависимостях магнетосопротивления при фиксированных давлениях зафиксировано отрицательное магнетосопротивление (ОМС) индуцированное давлением.

Целью работы является желание проследить зависимость электрических и магнитных свойств от состава композита.

Методика и техника эксперимента

Объемный образец 70 мол.%Cd_3As_2-30 мол.%MnAs был синтезирован вакуумно-ампульным методом из отдельных элементов в графитизированных кварцевых ампулах в электрической печи с автоматической регулировкой температуры с точностью ± 1 град. Для уменьшения эффекта переноса в свободный объем ампулы легколетучего компонента – мышьяка, ампула была помещена в изотермическую зону печи. Синтез проходил в несколько этапов. Во время первого этапа, который длился 2 часа, происходило расплавление кадмия. Во время второго этапа, продолжительностью 48 часов, происходило взаимодействие расплавленного кадмия и мелкодисперсного марганца с газообразным мышьяком при 730°С. Во

время третьего этапа при 935°С продолжительностью 96 часов, происходило взаимодействие и гомогенизация расплава Cd_3As_2 с MnAs. На завершающем этапе образец закаливали в воде при комнатной температуре.

Идентификацию образца производили с помощью методов: порошковой дифрактометрии (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА) и оптической микроскопии.

РФА анализ проводился в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE (Cu k_α – излучение, λ=0,1540 нм.) Для расшифровки рентгенограммы использовалась база порошковых дифрактометрических данных ICDD PDF-2 и программная среда Diffrac.Suite EVA. Микроструктуры изучались с помощью оптического микроскопа EPIQUANT.

Давление генерировалось пресс установкой усилием ~500 кН. Установка для измерения кинетических коэффициентов при гидростатических давлениях $P \leq 9$ ГПа представляла собой аппарат высокого давления типа «Тороид», который был усовершенствован так, чтобы производить одновременные измерения нескольких кинетических коэффициентов. В целях одновременного измерения удельного электросопротивления, эффекта Холла и магнетосопротивления использовался многовитковый соленоид, позволяющий получать магнитное поле напряженностью $H \leq 5$кЭ. В качестве рабочей ячейки использовалась фторопластовая капсула с объемом ~ 80 мм^2, которая имела 12 электрических контактов. Это позволяло измерять удельное электросопротивление, эффект Холла и контролировать давление при компрессии и декомпрессии. Манганиновый манометр был отградуирован по реперным веществам (Bi, Ti, и т.д.). Образцы для измерений изготавливались в виде параллелепипеда размерами 2.8x0.7x0.5 мм. В качестве среды передающей давление была использована смесь этанол-метанол (4:1), гидростатичная до 10 ГПа. Контакты для измерения электрических свойств изготовляли пайкой припоями на основе олова. Погрешность измерения электросопротивления, эффекта Холла и давления не превышало ±3%, 3.5% и 3% соответственно. Более подробно методика описана в работах [3, 4].

Результаты и их обсуждение

В ИОНХ РАН проведена идентификация образца 70 мол.% Cd_3As_2+30 мол.% MnAs. При расшифровке пиков установлено, что рентгенограмма (рис.1) содержала две основные фазы Cd_3As_2 – тригональная и MnAs – гексагональная (ферромагнитная). Кроме того было отмечено незначительное количество фазы $CdAs_2$. На микроструктуре образца наблюдали фазу Cd_3As_2 и эвтектику Cd_3As_2+MnAs (рис.2).

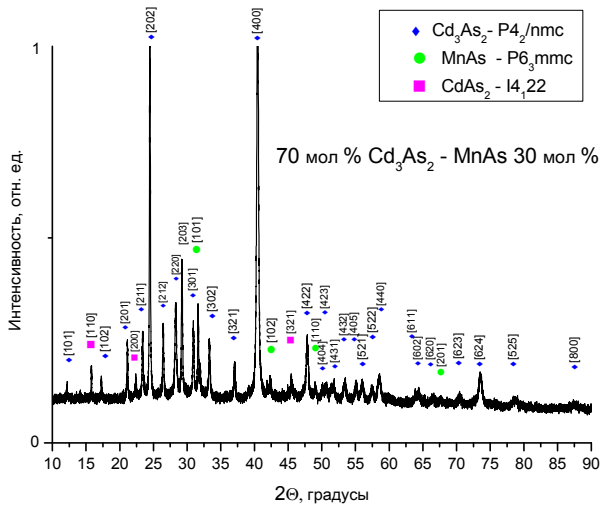


Рис. 1. Рентгенограмма образца 70 мол.% Cd_3As_2+30 мол.% MnAs

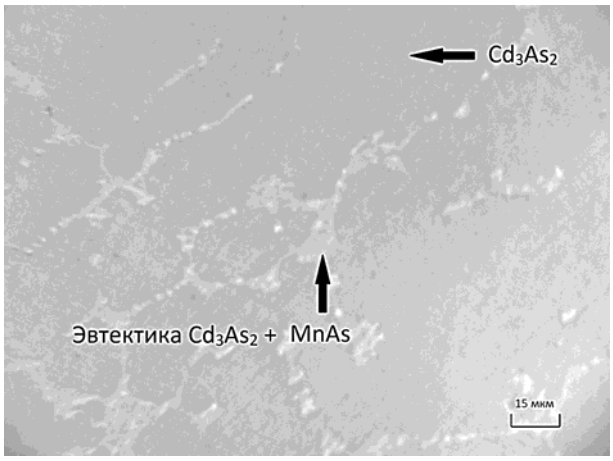


Рис. 2. Микроструктура образца

Композиты Cd_3As_2+MnAs является ферромагнетиками с температурой Кюри ~320К, обладают металлическим типом проводимости, величина намагниченности в них увеличивается с ростом содержания фазы. На рис.3 представлены барические зависимости удельного электросопротивления $\rho(P)/\rho_0(P)$ и коэффициента Холла $R_H(P)/R_{H0}(P)$ для образца Cd_3As_2+MnAs. Удельное сопротивление до давления P≈3,7 ГПа практически не менялось, а затем резко возрастало приблизительно в 12 раз и при P≈4,3 ГПа, при этом наблюдался необратимый фазовый переход.

Коэффициент Холла до давлений P≈2,3 ГПа проходит через максимум, а затем падает, и при P≈3,6 ГПа имеет минимум, а затем возрастает в 2 раза и при P≈4 ГПа наблюдается четкий пик, который был, также интерпретирован как фазовый переход. Барическая зависимость коэффициента Холла хорошо коррелируется с барической зависимостью ρ(P), для которой, также характерно наличие при P≈4 ГПа четкого пика.

На рис.4 представлены приведенные к атмосферному давлению расчетные значения концентрации и подвижности носителей. Из рисунка видно, что с ростом давления подвижность падает и в области фазового перехода имеет излом в области насыщения P>7 ГПа, $\mu \approx 470$ см^2/(В·с). Концентрация носителей до давлений P ≈ 2,8 ГПа слабо меняется, проходит через максимум и падает, в точке фазового перехода P≈4 ГПа имеет минимум, затем резко возрастает и концентрация достигает $n \approx 2{,}7 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$.

Проведя анализ барических зависимостей концентрации и подвижности можно сделать вывод, что при приложении давления в образце 70 мол.% Cd_3As_2+30 мол.% MnAs имеют место структурный фазовый переход полупроводник-полупроводник. Барические зависимости магнетосопротивления (рис.5) при P≈4 ГПа также подтверждали наличие фазового перехода. Величина пика фазового перехода на барической зависимости приведенного магнетосопротивления растет с увеличением напряженности магнитного поля.

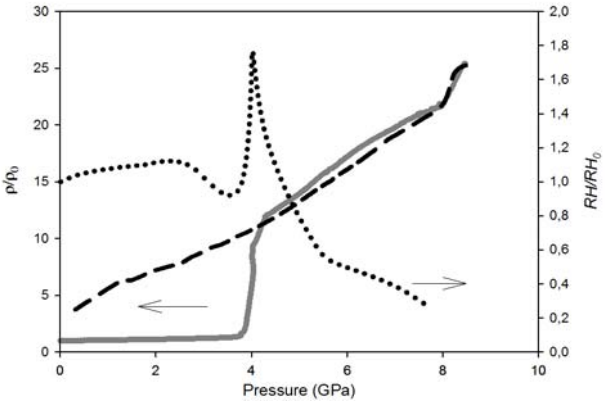


Рис. 3. Барические зависимости приведенного к атмосферному давлению удельного электросопротивления (при подъеме и сбросе давления) и коэффициента Холла

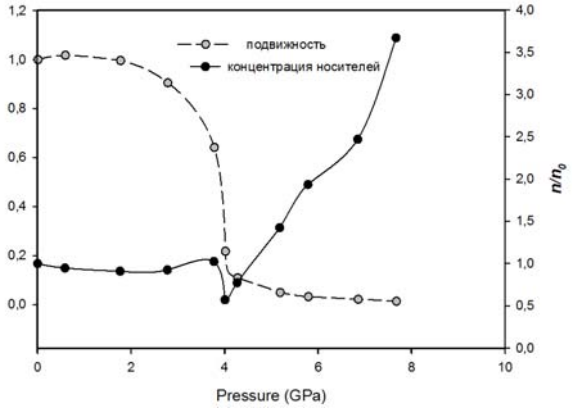


Рис. 4. Барические зависимости магнетосопротивления при фиксированных значениях магнитного поля

Магнетополевые зависимости сопротивления при фиксированных давлениях приведены на рис.6. В отсутствии давления магнетосопротивление положительно (кривая 1). С приложением давления магнетосопротивление падает по абсолютной величине и появляется область отрицательного магнетосопротивления (ОМС) с максимумом при P≈0,6 ГПа (кривая 2). ОМС в максимуме достигает –1,1%.

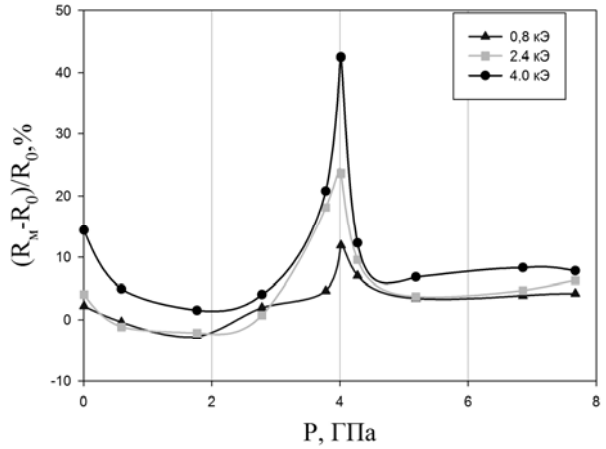


Рис. 5. Барические зависимости концентрации и подвижности носителей образца 70 мол. % Cd_3As_2 + 30 мол. % MnAs

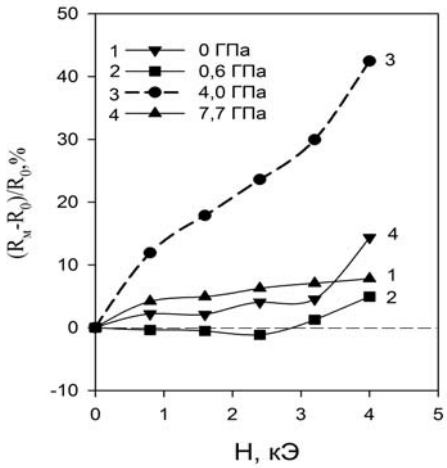


Рис. 6. Магнетополевые зависимости магнетосопротивления при фиксированных давлениях

При дальнейшем повышении давления до P≈4 ГПа (области фазового перехода) магнетосопротивление возрастает по абсолютной величине, область ОМС исчезает (кривая 3). Дальнейшее повышение давления (кривая 4) приводит к уменьшению магнетосопротивления по абсолютной величине, при напряжённости магнитного поля H=4 кЭ появляется максимум. Такое поведение магнетосопротивления может быть объяснено конкуренцией лоренцевского и спин-зависимого механизмов рассеяния зарядов.

Заключение

На барических зависимостях удельного электросопротивления, коэффициента Холла и магнетосопротивления обнаружены фазовые переходы, положение которых на шкале высоких давлений удовлетворительно согласуется. Поведение магнетополевых зависимостей магнетосопротивления при фиксированных давлениях объясняется наличием двух конкурирующих механизмов рассеяния: лоренцовского и спин-зависимого рассеяния.

Литература

1. *Marenkin S.F., Trukhan V.M., Trukhanov S.V. et al.* // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. V. 58. № 11. P. 1324.
2. Alibekov A.G., Mollaev A.Yu., Saipullaeva L.A. *et al.* // Inorganic Materials. 2016. V. 52. № 4. P. 357.
3. Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.P., Novikov A.P. // High Temperatures - High Pressures. 1977. V. 9. № 6. P. 637.
4. Mollaev A.Yu., Saypulaeva L.A., Arslanov R.K. *et al.* // Inorganic Materials. 2001. V. 37 № 4. P. 405.

MAGNETO TRANSPORT PHONEME IN GRANULAR STRUCTURE Cd_3As_2+MnAs (30%) AT A HIGH PRESSURE

Alibekov A.G., Gabibov S.F, Mollaev A.Yu., Saypullaeva L.A.

At high hydrostatic pressure up to P≤ 9 GPa 70 mol.% Cd_3As_2+30mol.% MnAs were measured electrical resistivity ρ, the Hall coefficient R_H, the magnetoresistance $(R_m-R_0)/R_0$ and magneto dependence of the resistance at a fixed pressure. On the pressure dependence of ρ, R_H and (R_m-R_0) / R_0 found a phase transition at a pressure P =4÷4,3 GPa, and magneto depending on resistance detected negative changes in resistance induced by pressure.

УДК 538.915, 538.935

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ТРАНСПОРТНЕО ПОВЕДЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $CuCr_2Se_4$

Арсланов Т.Р.[1], Хохлачев П.П.[1], Chatterji T.[2]

[1]Институт физики им. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала
[2]Institute Laue-Langevin, Grenoble

В работе приводится экспериментальное исследование влияния гидростатического давления до 8 ГПа на транспортные характеристики монокристалла $CuCr_2Se_4$ в области комнатных температур. Данные об удельной электропроводности и эффекте Холла указывают, что приложение давления позволяет эффективно настраивать полуметаллическое состояние.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к свойствам ферромагнитных халькогенидных шпинелей MCr_2X_4 (где M – двухвалентный элемент и X = S, Se, Te). Эти материалы выступают перспективными кандидатами для спиновой электроники (спинтроники), в которой реализуется сильное взаимодействие между электронной и спиновой подсистемами, что приводит к кардинальным изменениям в электронном транспорте и оптических свойствах вблизи температуры Кюри (T_C) [1-3]. Исследования оптического эффекта Керра для ряда халькогенидных шпинелей в сравнении с перовскитными оксидами, выявили схожие фотоиндуцированные особенности их спиновой динамики [4] $CuCr_2Se_4$ привлекает особое внимание, поскольку он является ферромагнитным при комнатной температуре (T_C=430 К). Номинальная валентность Cr в $CuCr_2Se_4$ составляет 3.5^+ и, следовательно, соединение обладает металлическим типом проводимости. В тоже время некоторые теоретические модели прогнозируют, что с помощью определенного уровня легирования (например, Cd) $CuCr_2Se_4$ может быть полуметаллом, т.е. быть отличным металлом для одного спинового канала и изолятором для другого спинового канала [5]. Следует отметить, что реализация полуметаллического состояния в $CuCr_2Se_4$ является выгодной для достижения полностью спин-поляризованного тока, т.е. наблюдения спинового эффекта Холла в объемных образцах. Замещение Se на Br в $CuCr_2Se_{4-x}Br_x$ приводит к понижению плотности основных носителей заряда (дырок), однако поскольку связь между локальными моментами Cr остается первоначальной под углом 90^0, то сверхобменное взаимодействие вдоль Cr-Se-Cr длин связей не нарушает их магнетизма. Примечательно, что легирование Br, $CuCr_2Se_4$ демонстрирует ряд спин-зависимых явлений, таких как: без диссипативный аномальный эффект Холла [6], аномальный тепловой ток Холла и эффект Нернста [7], колоссальное магнетосопротивление и Андреевское отражение [8], аномальный термоэлектрический транспорт, обусловленный Бери фазой [9]. Таким образом, все эти приме-

ры указывают, что физические свойства халькогенидных шпинелей могут быть качественно усовершенствованы путем химического легирования. Однако, известно, что воздействие физического давления вносит существенное возмущение в электронную структуру, за счет продолжительного изменения структурных параметров, объема элементарной решетки, а так же непосредственного влияния на ширину запрещенной зоны. Исследования халькогенидных шпинелей MCr_2X_4 под давлением скудны [10], что, разумеется, требует дальнейшего их экспериментального и теоретического развития. В частности, особый интерес представляет влияние высокого (всестороннего) давления на транспортное поведение в $CuCr_2Se_4$.

В настоящей работе представлено поведение удельной электропроводность и эффекта Холла в монокристалле $CuCr_2Se_4$ вдоль двух кристаллографических направлений (*a* и *b осей*) при воздействии гидростатического сжатия. Высококачественный монокристалл $CuCr_2Se_4$, был синтезирован в Институте Лауэ-Ланжевена (Франция, Гренобль) (Рис.1). Для создания высокого давления до 8 ГПа была использована

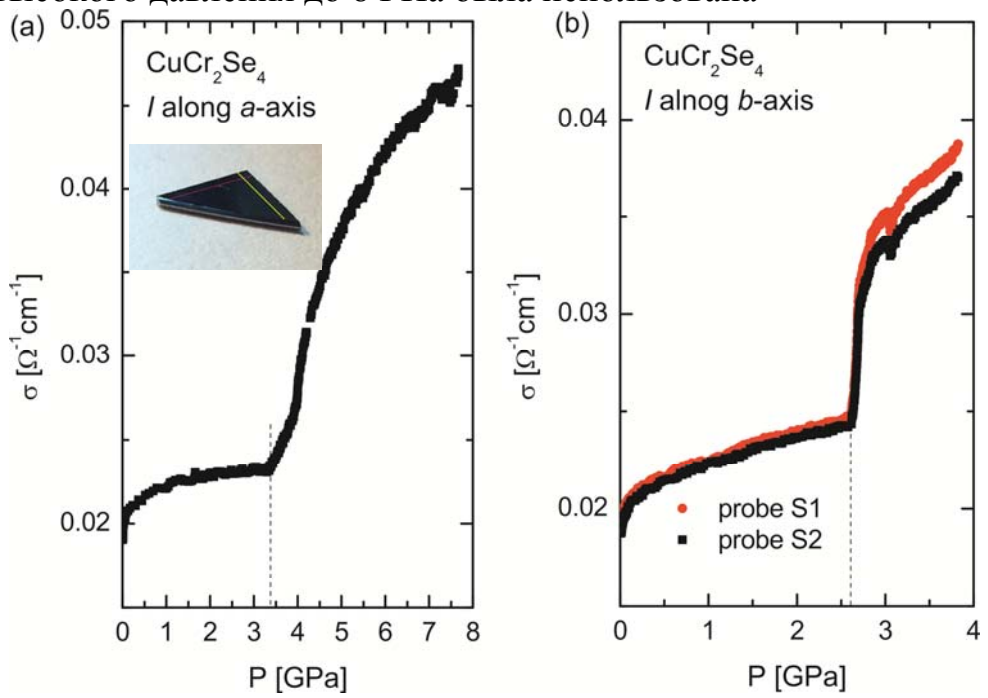


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности для $CuCr_2Se_4$ измеренные вдоль кристаллографических направлений *a* (a) и *b* (b) (на вставке желтая и розовая линии, соответственно).

камера типа «ТОРОИД» с использование двух оппозиционных матриц WC [11]. Измерение удельной электропроводности и коэффициента Холла было выполнено с использованием 6-ти контактного метода [12].

На Рисунке 1 представлены барические зависимости удельной электропроводности $\sigma(P)$, измеренные вдоль двух направлений образца. Примечательно, что на фоне монотонного роста $\sigma(P)$, при давлениях P=3.4 ГПа и P=2.6 ГПа (Рис. 1(a) и 1(b), соответственно) имеет место резкое повешение σ. Зависимость коэффициента Холла $R_H(P)$ измеренная вдоль двух на-

правлений *a* и *b* (Рис. 2) демонстрирует также особенности, связанные с ростом концентрации. Полученные данные, могут свидетельствовать, о возможном сценарии наступления фазового перехода, которые сопровождается индуцированной давлением металлизацией [13]. По оценкам концентрации носителей ($n=1/R_H e$) вдоль направления *a*, начальная концентрация составляет 1.9×10^{19} cm^{-3}, в то время как в области высоких давлений данная величина увеличивается до 2.03×10^{22} cm^{-3} при P=7.1 ГПа. Изменение транспортных свойств в $CuCr_2Se_4$ может быть в первую очередь обусловлено структурным переходом. Однако в литературе нет точных данных, указывающих о полиморфизме кубической структуры шпинели до давлений 8 ГПа. Таким образом, вполне вероятно, что изоструктурное изменение структуры $CuCr_2Se_4$ сопровождается ростом $\sigma(P)$ и концентрации носителей заряда.

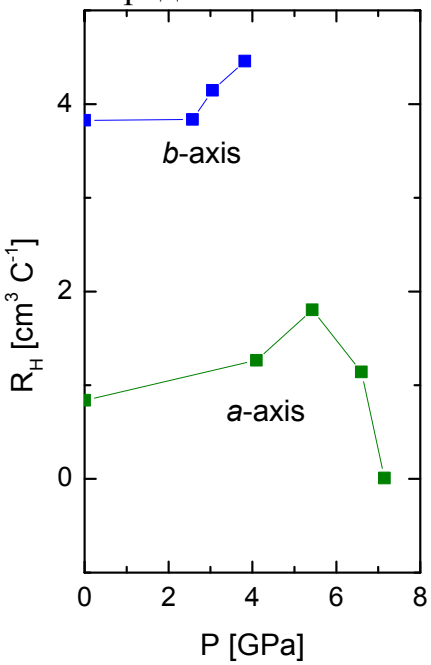


Рис. 2. Зависимости коэффициента Холла R_H от давления для $CuCr_2Se_4$ измеренные вдоль двух направлений. Концентрация носителей заряда ($n=1/R_H e$) при атмосферном давлении составляет 1.9×10^{19} cm^{-3} и 4.18×10^{19} cm^{-3}

Наблюдаемое экспериментально поведение транспортных свойств в области комнатных температур, конечно, не является исчерпывающим, но позволяет сделать вывод, что использование давления может обеспечить реализацию полуметаллического состояния в $CuCr_2Se_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00661 мол_а»

Литература

[1] S Bordacs, I Kezsmarki, K Ohgushi and Y Tokura, New J. Phys. 12, 053039 (2010)
[2] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, Nature (London) 386, 156 (1997)
[3] V. Antonov, V. Antropov, B. Harmo, A. Yaresko, and A. Perlov, Phys. Rev. B 59, 14552 (1998).
[4] T. Ogasawara, K. Ohgushi, Y. Tomioka, K. S. Takahashi, H. Okamoto, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 94, 087202 (2005).

[5] Y.-H. A. Wang, A. Gupta, M. Chshiev, and W. H. Butler, Appl. Phys. Lett. 92, 062507 (2008).
[6] Wei-Li Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, N. P. Ong, Science 303, 1647 (2004).
[7] Wei-Li Lee, S.Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. 93, 226601 (2004).
[8] K. Borisov, J. Alaria, J. M. D. Coey, and P. Stamenov, Journal of Applied Physics 115, 17C717 (2014).
[9] Di Xiao, Yugui Yao, Zhong Fang, and Qian Niu, Phys. Rev. Lett. 97, 026603 (2006).
[10] Takeshi Kanomata, Kiwamu Shirakawa, and Takejiro Kaneko, J. Phys. Soc. Jpn. 52, 1387-1393 (1983).
[11] L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, High Pressure Res. 24, 371 (2004).
[12] T. R. Arslanov, et al. Sci. Rep. 5, 7720; DOI:10.1038/srep07720 (2015);
T. R. Arslanov, L. Kilanski, S. López-Moreno, A. Yu. Mollaev, R. K. Arslanov, I. V. Fedorchenko, T. Chatterji, S. F. Marenkin, and R. M. Emirov, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 125007 (2016).
[13] A. T. Satya, Awadhesh Mani, A. Arulraj, N. V. Chandra Shekar, K. Vinod, C. S. Sundar, and A. Bharathi, Phys. Rev. B 84, 180515(R) (2012)

EFFECT OF HIGH PRESSURE ON THE TRANSPORT BEHAVIOUR OF CUCR2SE4 SINGLE-CRYSTAL

Arslanov T.R.[1], Khokhlachev P.P.,[1] Chatterji T.[2]

[1]Amirkhanov Institute of Physics, Daghestan Scientific Center, RAS, Makhachkala
[2]Institute Laue-Langevin, Grenoble

УДК 544.164.032.52

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХРОМНОГО ЭФФЕКТА В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Хуболов Б.М.[1], Подлинов В.П.[2]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь
boris_khubolov@rambler.ru, boris_khubolov@mail.ru

Обзорно рассмотрены некоторые особенности электрохромно чувствительных монокристаллов и тонких пленок сложных оксидов переходных металлов. На основе результатов исследований, позволяющих делать выводы о конкретных моделях физического процесса, лежащего в основе электрохромного эффекта, сформулированы наиболее актуальные вопросы дальнейших исследований сложных оксидов переходных металлов, для получения прикладных результатов, могущих лечь в основу высокоэффективной технологии электрохромных устройств.

Электрохромизм – явление обратимого изменения оптических свойств вещества под воздействием приложенного к нему электрического тока. За счет электронно-ионных реакций в некоторых химических соединениях происходит образование центров окраски, обуславливающих поглощение света, что приводит к изменению цвета [1,2].

Материалы, обладающие электрохромной чувствительностью, называют электрохромными (ЭХМ). Они могут быть органической или неорганической природы. К органическим относят следующие вещества: дифталоцианин лютеция [3] или иттербия [4], производные виологена [5], дипиридилия или метоксифлуоресцена [6], полианилин и другие. К неорганическим относят оксиды молибдена, вольфрама, титана, ванадия, кобальта, никеля, иридия, рутения, марганца и т.д. [1,2].

Окраска ЭХМ зависит как от величины, так и от знака приложенного электрического напряжения. Поэтому их можно условно разделить на две группы: катодные [1] и анодные [7]. Первые окрашиваются при подаче на них отрицательного напряжения, вторые – положительного.

Анализ мировой литературы показал, что подавляющее большинство многочисленных сообщений посвящено исследованию электрохромизма тонких пленок триоксида вольфрама. В своей работе мы решили заменить пленки триоксида вольфрама более перспективным материалом – оксидными вольфрамовыми бронзами (ОВБ), которые имеют общий с триоксидом вольфрама механизм изменения цвета.

Нами электрохимическим методом были синтезированы сложные оксиды переходных металлов – оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) следующих составов [8]: $Na_{0.9}WO_3$, $Na_{0.6}WO_3$, $Na_{0.3}WO_3$, $K_{0.54}WO_3$, $K_{0.3}WO_3$, $Li_{0.4}WO_3$, $Cs_{0.3}WO_3$, $Tl_{0.3}WO_3$.

Мы разработали технологию получения тонких пленок вышеперечисленных бронз [8] на промышленной установке вакуумного напыления УВН-71П с вращающейся каруселью, куда помещали 25 стеклянных подложек диаметром в 1 дюйм. Пленки бронз мы наносили на диски из оптического стекла или кварца с прозрачным проводящим слоем ITO (смесь оксидов индия и олова), имеющим удельное сопротивление 10-20 Ом·см$^{-2}$. Атомно-адсорбционным методом [9], электронографией [10] и рентгенофазовым анализом [9] определены их состав и структура, идентичные испаряемым материалам. Электронной микроскопией [10], дифференционно-термическим анализом [9] больших количеств вакуумного конденсата, измерением температурных зависимостей электропроводности [11] полученных пленок определены особенности их кристаллизации. Эти особенности заключаются в большом влиянии размерных эффектов, времени термообработки, состава атмосферы в вакуумной камере на температуру фазовых переходов, величину удельной электропроводности и размер кристаллов в пленках.

Спектральные измерения пленок [12], осажденных на подложки в диапазоне температур 100÷300°С, показали однотипность спектральных характеристик с пиком экситонного поглощения в ближнем ультрафиолете. Полоса минимального поглощения лежит в диапазоне длин волн 420÷480 нм, а примесного поглощения с шириной полосы – в области 650÷1200 нм с максимумом в диапазоне 1000-1100 нм. У пленок, осажденных при 200°С и 300°С, интенсивность пика примесного поглощения выше, чем у пленок с температурой подложки 100°С, что указывает на зависимость условий формирования тонких пленок от температуры подложки.

Импедансом показано, что анодная обработка ведет к образованию поверхностного слоя, в котором формируется пространственный заряд, о чем свидетельствует существенное возрастание емкости [13, 14]. Независимость электрохимических свойств исследованных образцов от природы и концентрации электролита и сильная зависимость от предварительной анодной обработки говорят о том, что полученные закономерности отражают процессы в твердой фазе. Импедансные исследования пленок бронз показали, что они ведут себя как монокристалл, анодированный в течение длительного времени.

Наши исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [15] бронз с различными значениями коэффициента нестехиометрии «Х» непосредственно после синтеза монокристаллов и их последующей окраски, а так же тонких пленок бронз показали, что валентное состояние вольфрама связано как с составом, так и с режимом электрохимической обработки бронзы (окрашивание проводили в кислотных растворах), и, в зависимости от условий, может принимать значение +4, +5, +6. При окрашивании в спектрах доминируют линии W^{+4}, а при обесцвечивании W^{+5}. Модель окрашивания электрохромного слоя с участием четырех-

валентного вольфрама отражает обратимость электродных реакций, связанных как с транспортными процессами, так и с активационными процессами диспропорционирования ионов W^{+5}.

С учетом полученных результатов фундаментальных исследований, мы разработали конструкцию и лабораторную технологию изготовления электрохромных аттенюаторов (ослабителей падающих световых потоков) для промышленных телевизионных систем.

В настоящее время сформировалось два пути к созданию твердотельных устройств с переменным светопропусканием, определяемые назначением этих устройств. Первый – это создание приборов «триплексного» типа с твердым полимерным ионным проводником. В качестве твердого электролита используют полимерные сульфоновые кислоты или комплексы полиэтиленоксида (PEO). Электролит располагается между двумя стеклянными подложками с напыленными слоями, одновременно выполняя функцию клея и ионного проводника. Такая электрохимическая система изолирована от окружающей атмосферы и не зависит от ее перепадов давлений и влажности. Второй путь – это создание «открытых» структур (все слои нанесены на оду сторону стеклянной основы) с использованием неорганических материалов, обладающих высокой ионной проводимостью: $LiAlF_4$, $LiNbO_2$, $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ и пр.

За основу прикладной части своей работы мы вязи первый вариант из-за его простоты и конструктивной возможности получения приборов с высоким поглощением падающего света в окрашенном состоянии (оптическая плотность 2÷3). Возможность создания устройств с таким светопропусканием на основе неорганических суперионников нам представляется маловероятной.

Как говорилось выше, подавляющее большинство разработок электрохромных приборов выполняется на основе пленок триоксида вольфрама, окрашивающихся, как и вольфрамовые бронзы, в синий цвет. Однако, для ряда практических применений (например, в окнах жилых зданий) такой цвет неудобен. Поэтому для некоторых ЭХУ в качестве электрохромного материала мы использовали тонкие пленки высшего оксида ниобия, который окрашивается в нейтральный темно-серый цвет. В общем виде разработанные нами приборы построены по следующим схемам: ||Стекло | ITO | Диэлектрик | $K_{0.3}WO_3$ | PEO | Полианилин | ITO | Стекло || и ||Стекло | ITO | Диэлектрик | Nb_2O_5 | PEO | NiO | ITO | Стекло ||.

В обеих анодных системах использованы противоэлектроды из анодных электрохромных материалов, имеющих с катодными сходные спектральные характеристики. Полианилин осаждали на ITO электрохимически из водного раствора анилина, а оксид никеля получали реактивным распылением в вакууме. В качестве ионного проводника применяли модифицированный оксид полиэтилена с высокой проводимостью по ио-

нам водорода. Основные технические характеристики разработанных нами электрохромных аттенюаторов приведены ниже.

Светопропускание в обесцвеченном состоянии	не менее 60
Светопропускание в окрашенном состоянии	не более 0.1
Эффективность окрашивания, $см^2 \cdot Кл^{-1}$	300÷400
Рабочее напряжение, В	2÷10
Диаметр рабочего поля, мм	20÷100

ЭХУ устойчивы к перепадам давлений и влажности атмосферы, вибрации и перегрузкам.

Недостатком этих приборов является невысокий ресурс работы из-за старения электролита.

По нашему мнению, для достижения основной цели работы – разработки и освоения технологии изготовления электрохромных приборов, необходимо дальнейшее проведение научно-исследовательской работы по решению ряда задач:

1. Материаловедческих, включающих в себя поиск электрохромных слоев с согласованными физико-химическими и электрофизическими свойствами, поиск новых литиевых суперионников, изучение процессов осаждения тонких пленок электрохромных материалов.

2. Физико-химических, включающих дальнейшее изучение электрохромного эффекта, электронно-ионных процессов на межфазных границах, физики функционирования электрохромных систем.

3. Технологических, включающих в себя разработку оптимальной конструкции электрохромного устройства, разработку лабораторной технологии осаждения необходимых тонких пленок, разработку и изготовление необходимого оборудования для нанесения пленок на стеклянные субстраты, разработку оборудования для управления электрохромными приборами.

Литература

1. Dautremon –Smith W.C. Part 1. Oxides with cathodic coloration // Displays. 1982. V. 3. № 1. P. 3-22.
2. Display devices / Edited by J.I. Pankove. Springer – Verlag. Berlin – Heidelberg – New York. 1980.
3. Castaneda F., Plichon V. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 236. № 1-2. P. 163-175.
4. Petty M., Lovett D.R., Townsend P., O'Connor J.M., Silver J. // J. Phys. D. 1989. V. 22. № 11. P. 1604-1607.
5. Barclay D.J., Dowden B.F., Lowe A.C., Wud J.C. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. № 10. P. 911-913.
6. Grant B., Clecak N.J., Oxsen M., Jaffe A., Keller G.S. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. № 4. P. 702-705.

7. Dautremon –Smith W.C.. Part 2. Oxides with anodic coloration // Displays. 1982. V. 3. № 2. P. 67-80.
8. Хуболов Б.М. Электрохромизм натрий –вольфрамовых бронз / Дис. … канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Каб.-Балк. Госун-т. 1990. 156 с.
9. Калиев К.А., Ракша В.П., Хоконова Ж.Х., Хуболов Б.М., Козак Л.А. / В сб.: «Химия и технология молибдена и вольфрама». Нальчик. 1987. С. 19-23.
10. Хуболов Б.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2005. № 6. С. 78-84.
11. Хуболов Б.М., Хоконов Х.Б., Подлинов В.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 2. С. 88-93.
12. Хуболов Б.М., Подлинов В.П., Хоконова Ж.Х. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2004. № 2. С. 95-99.
13. Хуболов Б.М., Хоконова Ж.Х., Подлинов В.П. // Вестник КБГУ. Сер. Физ. Науки. Нальчик: Изд-во Каб.-Балк. Госун-та. 2000. Вып. 4. С. 42-44.
14. Хуболов Б.М. // Вестник КБГУ. Сер. Физ. Науки. Нальчик: Изд-во Каб.-Балк. Госун-та. 2000. Вып. 5. С. 25-28.
15. Хуболов Б.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 7. С. 43-48.

FEATURES OF ELECTROCHROMIC EFFECT IN COMPLEX OXIDES OF TRANSITION METALS

Khubolov B.M.[1], Podlinov V.A.[2]

[1]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
[2]North Caucasus Federal University, Stavropol
boris_khubolov@rambler.ru, boris_khubolov@mail.ru

Several features of electrochrome-sensitive monocrystals and thin films of complex oxides of transition metals have been considered in general. On the basis of experimental results allowing one to draw conclusions on specific models of the physical process grounding the electrochromic effect the most actual questions are postulated for the further investigations of complex oxides of transition metals to obtain applied results applicable at launching a highly-effective technology of electrochromic devices.

УДК 539.2

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ В СТРУКТУРЕ Si – SiO_2

Кармоков А.М., Люев В.К.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
karmokov@kbsu.ru

Исследовано распределение легирующей примеси фосфора и сурьмы в структуре Si-SiO_2. Использовались монокристаллы кремния, легированные при выращивании фосфором КЭФ-0,3 и сурьмой КЭС-0,01, широко используемые при создании дискретных приборов и интегральных схем и хранившиеся в контейнере более двадцати лет при комнатной температуре. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования состава поверхностного слоя и распределение легирующих элементов по глубине оксидной пленки. Показано, что легирующий элемент, в результате сегрегации, накапливается в окисном слое в большом количестве.

Ключевые слова: *полупроводниковые структуры, граница раздела, монокристалл, старение, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, концентрация примеси, сегрегация, адсорбция, поверхностный слой, кремний, сурьма, фосфор, оксид кремния.*

Известно, что электронные свойства поверхности полупроводника во многом определяются состоянием окисного слоя на поверхности, которое существенно зависит от состава окружающей среды [1]. Для полупроводниковых структур важное значение имеет состояние границы раздела Si-SiO_2, которая и определяет электрофизические свойства различных полупроводниковых приборов [2,3].

Одним из способов управления поверхностными электронными процессами является метод адсорбции. Адсорбционно–десорбционные процессы дают большие возможности для исследования поверхностных электронных процессов [4], так как позволяют воспроизводимо изменять свойства поверхности. Контролируемое изменение начального состояния поверхности удобно производить различными режимами отжига исследуемого образца. Температурная обработка монокристаллов приводит к уплотнению поверхностного окисла за счет десорбции молекул воды и кислорода (дегидратации), а так же к ускоренной сегрегации легирующего элемента. Увеличение концентрации легирующего элемента в поверхностном слое, в свою очередь, должно приводить к увеличению поверхностных электронных состояний, а значит и поверхностного потенциала. Механизмы накопления легирующей примеси для атомарно чистой и реальной поверхности различны. Для современной микро- и нанотехнологии знание поверхностных свойств полупроводниковых материалов, в частности свойств границы раз-

дела полупроводник − диэлектрик, приобретают еще большую актуальность. Поэтому интенсивность исследований в этом направлении возрастает.

Методы анализа.

Исследования методом РФЭС проводились на современном рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha производства фирмы Thermo Fisher Scientific [7]. Данный прибор представляет собой компактную, интегрированную систему, работу которой полностью контролирует компьютер с программой Avantage. В качестве источника рентгеновского излучения используется $K\alpha_{12}$-линия Al ($h\nu$ = 1486,6 эВ). Прибор позволяет определить элементный состав исследуемой поверхности, химическое и электронное состояние элементов, распределение элементов по поверхности (картирование) и вглубь (профиль распределения). Вакуум в камере анализатора, во время проведения эксперимента, был не хуже $2{,}5\times10^{-8}$ мбар. Монохроматор рентгеновского излучения с алюминиевым анодом, три независимые видеокамеры слежения за положением образца и держатель образца сконструированы как единая система, которая обслуживается через компьютер программой Avantage.

Работы со всеми образцами проводились при комнатной температуре. Для нейтрализации заряда использовалась электронная пушка. Спектры снимались без предварительной очистки поверхности образца. Сначала был зарегистрирован обзорный спектр выбранной точки на образце (рис.1) и получены интегральные значения концентраций компонентов, составляющих поверхностный слой пленки. Сечение пучка было выбрано 400 мкм для улучшения отношения сигнал-шум на детекторах электронов. Обзорный спектр был снят методом развертки по энергиям в режиме фиксированной энергии пропускания полусферического анализатора (Pass Energy ~ 200eV). Сканирование производилось в диапазоне 0÷1400 эВ с помощью рентгеновского монохроматора с шагом 1 эВ. В ходе исследований были сняты спектры высокого разрешения основных составляющих компонентов полученных в обзорном спектре: O, C, Si и P. Сканирование производилось с шагом 0,1 эВ и производилось усреднение кривой при многократном повторении (5 сканирований). Энергия пропускания при снятии спектров отдельных элементов выбиралась 50 эВ.

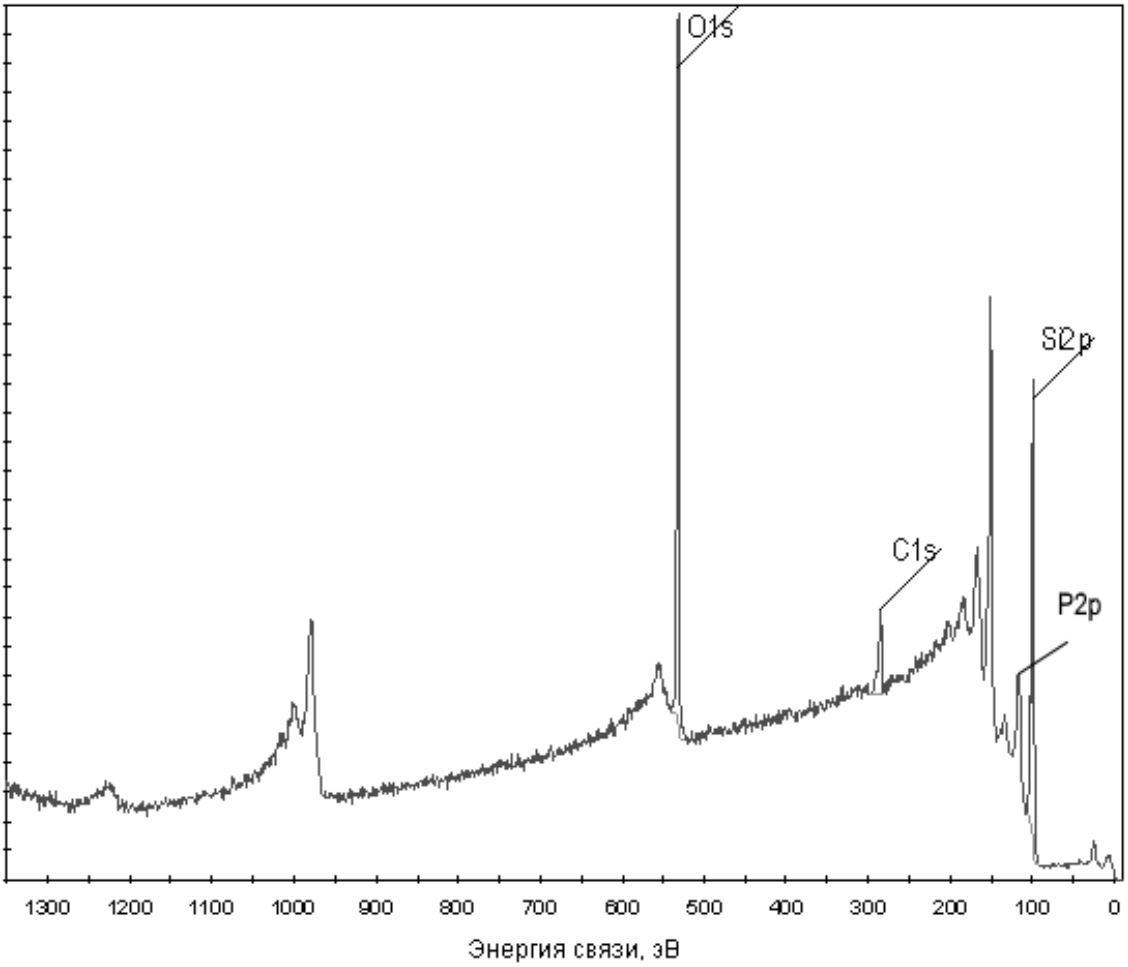


Рис. 1 РФЭ – спектр поверхности образца КЭФ – 0.3 (111)

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты, полученные методом рентгеновской фото - электронной спектроскопии, представлены на рисунках 2 и 3. Они свидетельствуют о том, что на поверхности анализируемых монокристаллов в большом количестве содержится легирующий элемент (45ат.% фосфора в КЭФ – 0.3 и 25ат.% сурьмы в КЭС – 0.01). В более ранних исследованиях [5,6] методом оже–электронной спектроскопии и вторично–ионной масс-спектрометрии на поверхности образцов этой же партии пластин их не было обнаружено. Послойный анализ оксидного слоя и границы раздела показал, что в нем не присутствует легирующий элемент, а если он и имеется, то лежит за пределами чувствительности метода. По достижении состояния атомарно чистой поверхности, о которой мы судили по оже- спектрам, были проведены исследования по влиянию низкотемпературной обработки исследуемых образцов на состав поверхностного слоя. Данные по температурной и временной зависимости поверхностной сегрегации позволили сделать предположение, что имеет место адсорбция однозарядных донорных частиц примеси. Наличие сегрегированного заряда в поверхностном слое полупроводника приводит к возникновению потенциала, препятствующего

дальнейшему накоплению примеси, количество которого на поверхности не превышает 2-3 ат.%.

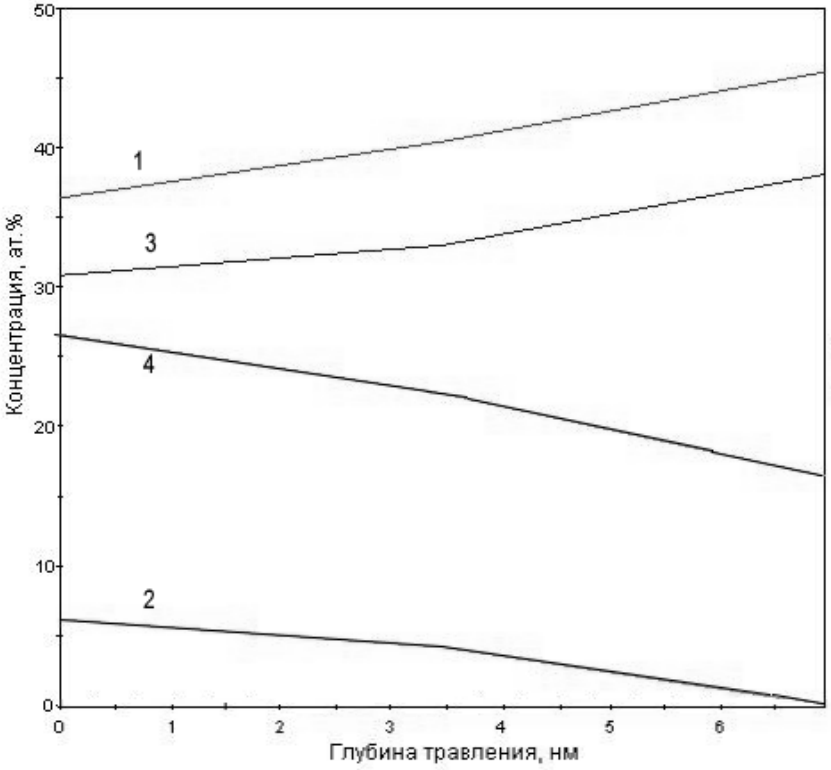


Рис. 2. Распределение элементов в поверхностном слое образца КЭФ – 0.3(111): 1 – P 2p; 2 – SiO_2; 3 – SiO; 4 – O 1s

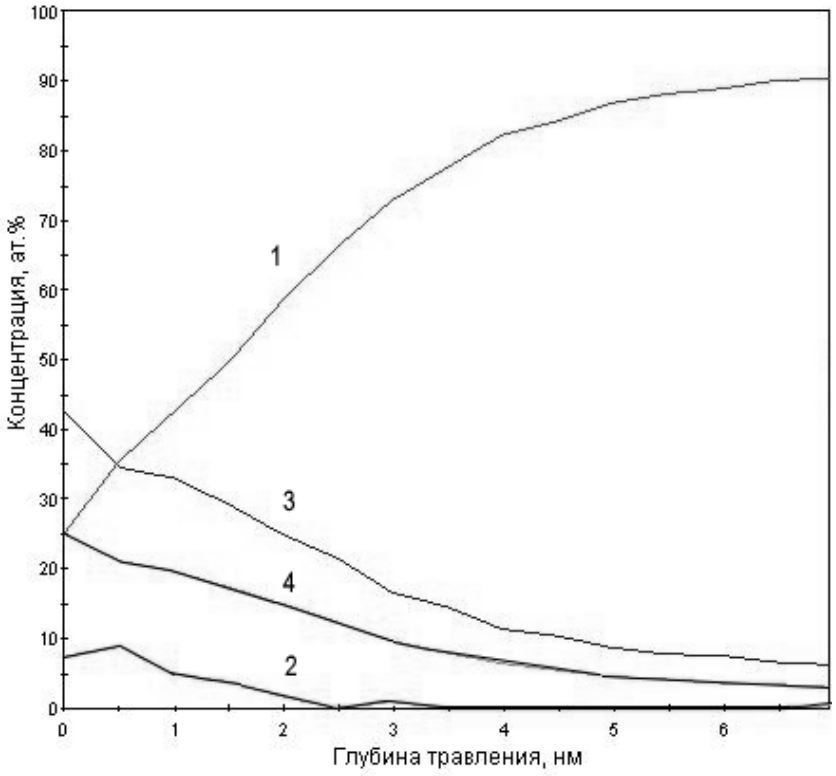


Рис. 3. Распределение элементов в поверхностном слое образца КЭС – 0.01(111): 1 – Si 2p; 2 – SiO_2; 3 – O 1s; 4 – Sb 3d

В данной работе анализировался слой SiO_2 толщиной порядка семи нанометров. Распределение, сегрегировавшего в этот слой легирующего кремний элемента, различаются в зависимости от элемента. Если содержание фосфора на поверхности составляет 36ат.%, то по мере продвижения вглубь образца его количество линейно возрастает и ближе к границе раздела с кремнием достигает 45ат.%. Поведение сурьмы в окисном слое противоположное. Его количество монотонно падает от значения 25ат.% на поверхности до 3ат.% на глубине 7 нм. Такое большое содержание примеси в окисном слое и на границе раздела, вероятно, связано с распадом регулярного твердого раствора и гетерирующим действием окисного слоя.

Выводы

Анализ профилей распределения легирующих элементов в монокристаллах кремния, проведенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показал, что длительное хранение пластин при комнатной температуре приводит к накоплению примеси в окисном слое и на границе раздела Si-SiO_2. Это связано с распадом регулярных твердых растворов Si-Sb и Si-P и гетерирующим действием поверхностного слоя. Адсорбция фосфора протекает значительно интенсивнее сурьмы. Кроме того, распределение фосфора в оксидном слое отличается от распределения сурьмы. Его содержание линейно возрастает по мере приближения к границе раздела, тогда как количество сурьмы монотонно падает от 25 ат.% до 3 ат.% в слое толщиной 3-4 нм. Такое перераспределение легирующей примеси должно приводить к изменению поверхностных характеристик кремния.

Литература

1. Бедный Б. И., Калинин А. Н., Карпович И. А. Влияние адсорбции атомов металлов в вакууме на свойства реальной поверхности германия // Извест. вузов. Физика. – 1976. – №4. – с. – 123 – 124.
2. Кармоков А.М., Кожокова Ф.М., Молоканов О.А. Влияние процесса силицидообразования и перераспределение примеси В в системах Ni-Si и Ti-Si. // Поверхность. Физика, химия, механика.- 1995.- N2.- с. – 41-44.
3. Кармоков А.М., Кожокова Ф.М., Молоканов О.А. Исследование сегрегации легирующих примесей на межфазной границе кремний-металл. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1996. - N2. - с. 81 - 86.].
4. Кисилёв В. Ф., Козлов С. М. Влияние адсорбционно − десорбционных процессов на поверхностные электронные состояния германия и кремния // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. − №2. –С. −13 – 23.
5. Люев В.К., Шебзухов А.А., Кармоков А.М. Поверхностная сегрегация легирующей примеси элемента донорного типа в монокристаллах кремния и германия. // Журнал физической химии. – 1998. - т. 71. - № 6. - с. 1111-1115.

6. В.К. Люев, А.М. Кармоков, А.А. Шебзухов. Поверхностная сегрегация фосфора, сурьмы и мышьяка в бинарных твердых растворах на основе кремния. //Коллоидный журнал.- 1996.- т.58.- №4.-с.505-510.
7. X-ray Photoelectron Spectroscopy.- http://www.nanolabtechnologies.com/k-alpha-thermo.

AGING EFFECT ON THE REDISTRIBUTION OF DOPED INCURUTY IN Si-SiO_2 STRUCTURE

Karmokov A.M., Lyuev V.K.

Kabardino-Balkarian State University

The effect of aging on the redistribution of the dopant of antimony and phosphorus in the silicon and the composition of the interfacial layer and the oxide film in the Si-SiO_2 structure.In this paper for the research we used monocrystals of silicon during the growth doped with phosphorus and antimony, which are widely used in the creation of discrete devices and integrated circuits, and which were lain in a container for more than twenty years. To determine the effect of aging on the elemental composition of the surface layer we conducted a research with the method of X-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that the alloying element in the oxide layer is accumulated in a large amount. ***Key-words****: semiconductor structures, the interface, the single crystal, aging, X-ray photoelectron spectroscopy, the impurity concentration, segregation, adsorption, the surface layer, silicon, antimony, phosphorus, silicon oxide*

СЕКЦИЯ 2

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 539.27 : 544.77.052.1

КОАЛЕСЦЕНЦИЯ МЕТАЛЛОВ КАК МЕХАНИЗМ НАНОПАЙКИ: ПОИСК СТАБИЛЬНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

Колосов А.Ю.[1], Соколов Д.Н.[1], Сдобняков Н.Ю.[1], Комаров П.В.[1], Мясниченко В.С.[1,2], Богданов С.С.[1], Богатов А.А.[1]

[1]Тверской государственный университет, Тверь
[2]АО «Научно-производственная компания «Катрен», Новосибирск
nsdobnyakov@mail.ru

Проведено моделирование процесса нанопайки металлических наноконтактов золота различной формы между дорожками наноразмерной шины методом Монте-Карло. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлены оптимальные параметры для образования наноконтактов между дорожками наноразмерной шины. Проанализирована полученная устойчивая структура наноконтактов.

Среди инновационных технологий нового столетия ведущее место занимает наноэлектроника и ее подразделы. Особый интерес представляют изучение свойств наноконтактов и нанопроводов, которые могут быть получены даже при комнатных температурах. Обнаруженные физические свойства в наноструктурах, такие как низкоразмерный магнетизм, гигантская магнитная анизотропия, баллистическая квантовая проводимость, могут быть использованы в прикладных решениях. Металлические нанопровода и наноконтакты, обладающие магнитными свойствами, могут быть использованы как устройства спинтроники, представляющие собой своеобразные спиновые фильтры, пропускающие электроны одной спиновой поляризации. Появляется возможность создания устройств с магнитной записью, нанодиодов, нанопроволок, устройств одноэлектронного переноса, перестраиваемых за счет изменения размеров нанолазера. Однако физические и квантовые свойства наноконтактов и нанопроводов зависят не только от их размера, но и от способа их организации или самоорганизации. Проблема получения наноконтактов и проводников сверхмалых токов, обладающих высокой структурной устойчивостью, а также наноструктур с необычными оптическими и магнитными свойствами остается актуальной [1, 2].

Целью настоящей работы является моделирование процесса коалесценции наночастиц различной формы с различной ориентацией кристаллических решеток в температурном интервале до плавления и получение устойчивых наноконтактов между дорожками наноразмерной шины. В данной работе рассматривается несколько систем наноконтактов с различными параметрами кристаллической решетки и формой, изучалась возможность сохранения их после проведения моделирования. Системы представляют собой две подложки, играющие роль наноразмерных шин и наноконтактов

такт между ними. При моделировании расстояния между наноконтактом и шинами варьировались от $0,2$ нм до $0,3$ нм, частицы нагревались с 293 K до 773 K, а затем охлаждались, после чего проводился анализ структуры.

Для моделирования структурных превращений в нанокластерах был применён метод Монте-Карло (схема Метрополиса [3]) с учетом действия многочастичного потенциала Гупта [4].

Первая система (рис. 1) состояла из двух подложек Au_{1200} и параллелепипеда Au_{515}, имеющих ГЦК-структуру с ориентацией (100).

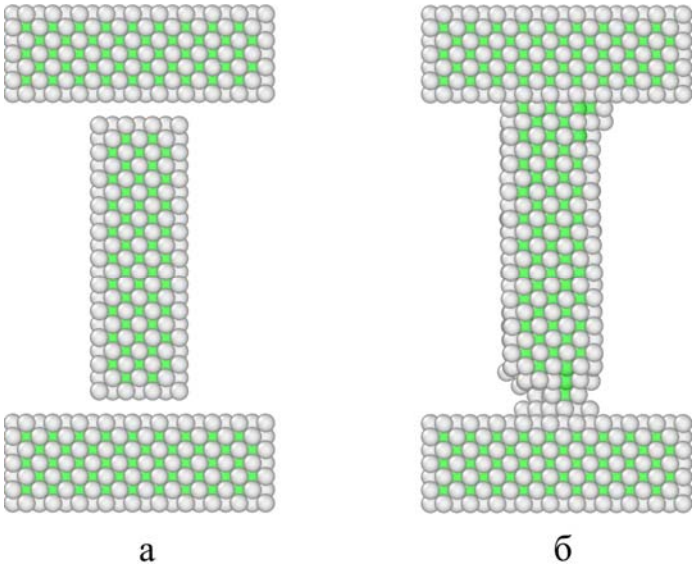


Рис. 1. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта Au_{515} между шинами Au_{1200} при температуре 293 K, а также результат структурного анализа нанокластера. Зеленые атомы – ГЦК. Расстояние от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет $0,2$ нм

В данном случае мы получили стабильный наноконтакт, однако, в области «спайки» ГЦК решетка полностью разрушена, и тип структуры определить не удается. В этой области происходит нарушение периодичности потенциала кристаллической решетки, что в свою очередь приводит к появлению энергетических состояний, которые значительно изменяют вид энергетического спектра носителей заряда. Эти состояния изменяют электронную структуру, делая ее абсолютно непохожей на электронную структуру объемного вещества. Новая структура может характеризоваться своей плотностью заряда, а также величиной запрещенной зоны, что в свою очередь дает возможность получить полупроводниковые и даже изолирующие свойства наноконтакта. При данной конфигурации, уже начиная с расстояния $0,2$ нм, не всегда удается получить наноконтакт с сохранившейся ГЦК решеткой.

Вторая система (рис. 2) состояла из двух подложек Au_{1200} и параллелепипеда Ag_{495}, имеющих ГЦК-структуру с ориентацией (100).

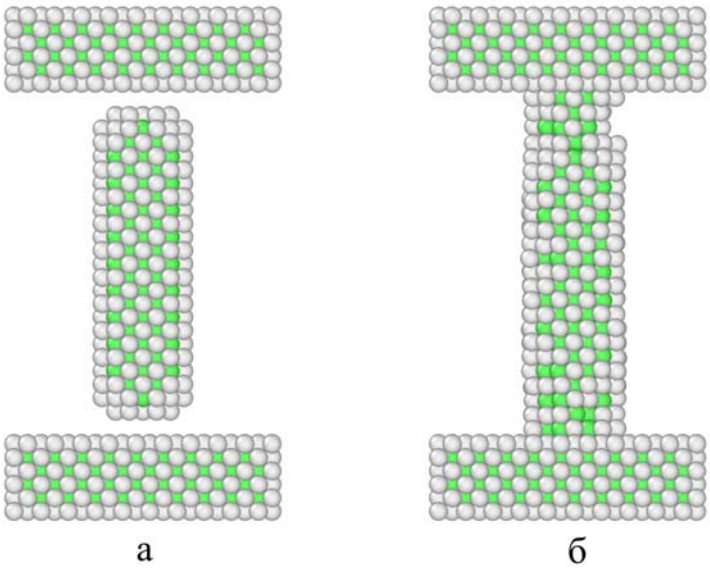


Рис. 2. Начальная (а), конечная (б) конфигурации системы наноконтакта Ag_{495} между шинами Au_{1200} при температуре 293 К, а также результат структурного анализа нанокластера. Зеленые атомы – ГЦК. Расстояние от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет $0,2$ нм

В данной системе образовался стабильный и упорядоченный наноконтакт, а в области «спайки» ГЦК структура сохранилась. В отличие от первой системы нарушение периодичности решетки практически не наблюдается. Таким образом, прогнозирование конечного состояния системы является возможным, что является положительным фактором при изучении возможности получения упорядоченной структуры.

Конфигурация третьей системы (рис. 3) состояла из двух подложек Au_{1200} (тип решетки – ГЦК) с ориентацией решетки (100) и параллелепипеда Ag_{693} с ориентацией (110). Тип решетки – ГПУ.

После анализа конфигурации было замечено резкое изменение структуры наноконтакта при взаимодействии с шинами, что хорошо отражает зависимость $U(T)$ (рис. 4). В данной системе происходит выравнивание плоскостей между наноконтактом и наноразмерными шинами посредством поверхностной диффузии и диффузии решетки. Тип решетки наноконтакта не изменился, однако в области спайки наблюдаются единичные участки наноконтакта с ГЦК и ОЦК. Скорее всего, это вызвано различной ориентацией решетки, нежели отличиями в ее типе.

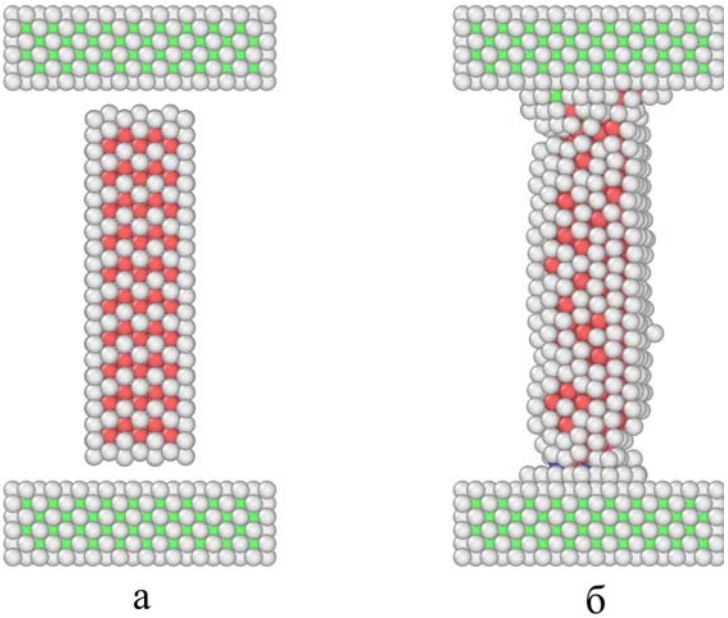


Рис. 3. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта Ag_{693} между шинами Au_{1200} при температуре 293 K, а также результат структурного анализа нанокластера. Зеленые атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие – ОЦК. Расстояние от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,2 нм

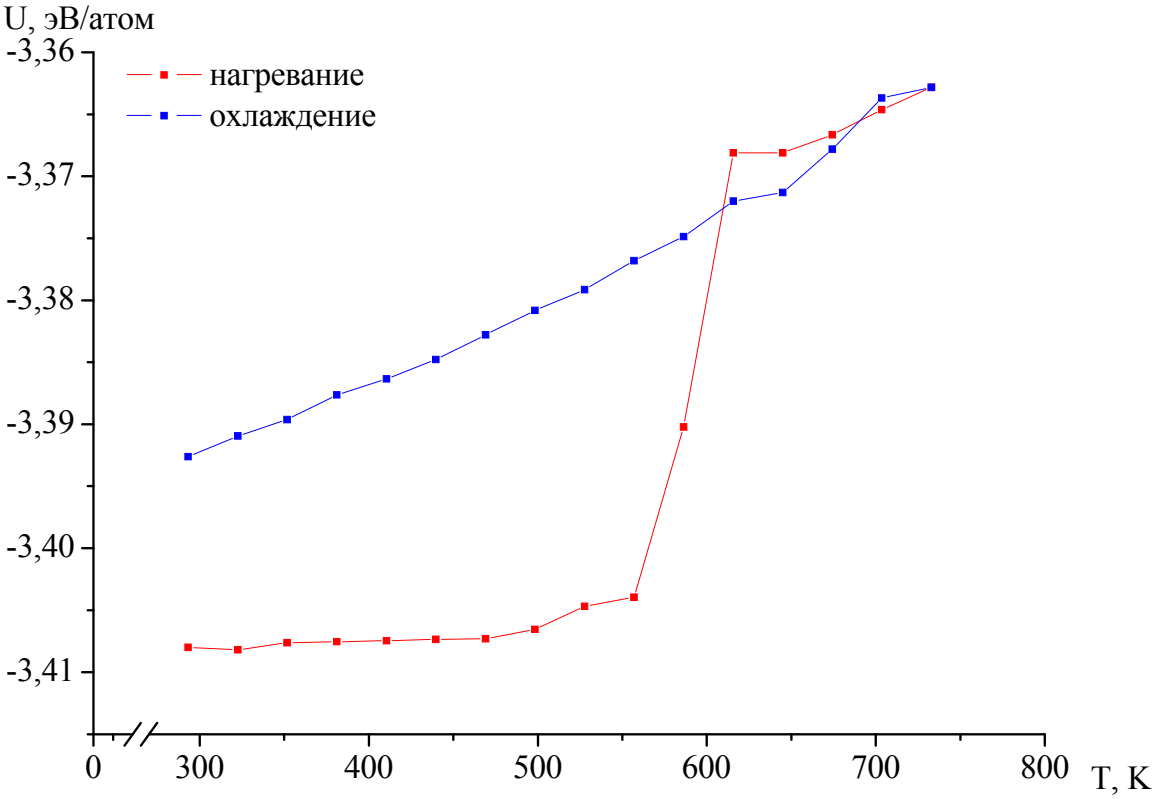


Рис. 4. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии $U(T)$ нанокластеров в третьей системе с наноконтактом Ag_{693}

Стоит отметить, что различная ориентация решетки между наноконтактом и шинами, даже при ее одинаковом типе, делает систему беспорядочной. Предсказать конечную структуру невозможно вследствие таких изменений, а значит, вероятность получить желаемые свойства, в этой конфигурации, на наш взгляд, очень мала. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при температурах до плавления можно получить упорядоченные наноконтакты только когда ориентация кристаллических решеток шин и наноконтактов будет одинакова. В противном же случае в областях спайки будет наблюдаться перестроение решетки и образование участков с беспорядочной структурой. Также важную роль играют деформационные свойства наноконтакта и его форма. При одинаковой форме и размерах наноконтакты золота образуют упорядоченные структуры гораздо реже, чем наноконтакты серебра уже начиная с расстояния $0,2$ *нм* между наноконтактом и шинами, тогда как серебряные взаимодействуют и при расстояниях $0,3$ *нм*.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-33-00742-мол-а).

Литература

1. Клавсюк А.Л. и др. Моделирование процесса формирования металлических наноконтактов методом молекулярной динамики. // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2237-2241.
2. Клавсюк А.Л. и др. Исследование механических свойств палладиевых наноконтактов методом молекулярной динамики. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 91. – Вып. 3. – С. 169-172.
3. Metropolis N. Equation of state calculations by fast computing machines. // Journal Chemistry Physics. − 1953. − V. 21. − № 16. − P. 1087-1092.
4. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface. // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.

METALS COALESCENCE AS A MECHANISM FOR NANOSOLDERING: SEARCHING STABLE CONFIGURATIONS

Kolosov A.Yu.[1], Sokolov D.N.[1], Sdobnyakov N.Yu.[1], Komarov P.V.[1], Myasnichenko V.S.[1,2], Bogdanov S.S.[1], Bogatov A.A.[1]

[1]Tver State University, Tver
[2]Scientific Production Company «Katren», Novosibirsk

The simulation of the creating gold nanoscale contacts between tracks of nanoscale buses for different system configurations by Monte-Carlo method was carried out. The interaction between nanoparticles was described by many-body Gupta potential. The optimum parameters for creating nanoscale contacts between tracks of nanoscale buses have been determined. The final stable structure of nanoscale contacts has been analyzed.

УДК 538.93

ВЛИЯНИЕ ТЕЛЛУРА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕКИЕ СВОЙСТВА FeSe

Рагимов С.С., Курбанов Ш.Дж.

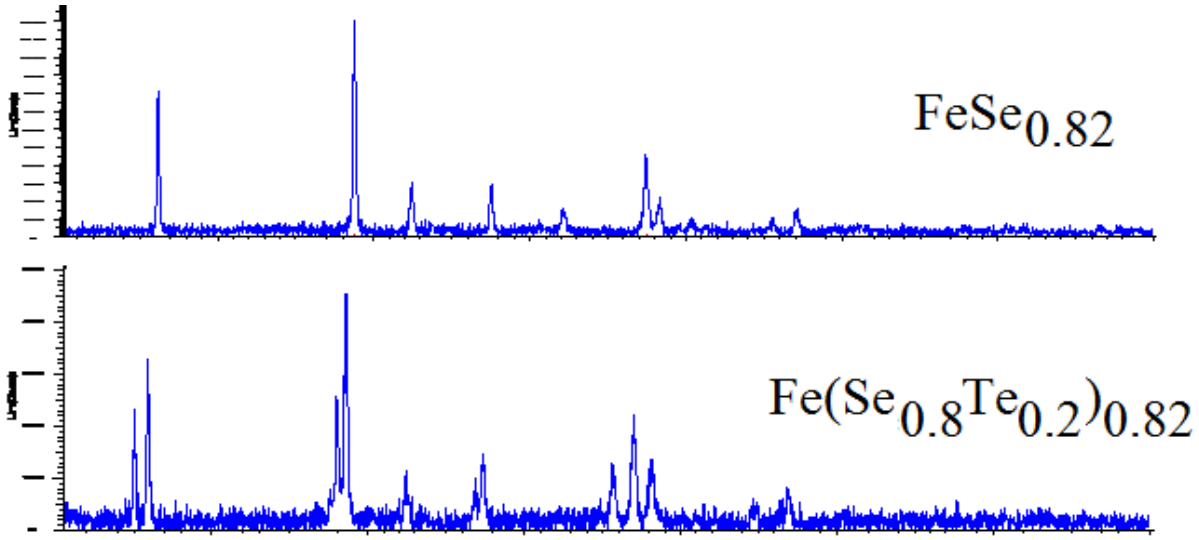
Институт Физики НАН Азербайджана, Баку
sadiyar@mail.ru

Проведено исследования электропроводности и термоэдс FeSe в температурной области 77-310К. Обнаружено, что в температурной области T<200К термоэдс имеет отрицательный знак, далее с ростом температуры он меняет знак с отрицательного на положительное. Установлено, что замещение элемента селена на теллур приводит к уменьшению значения электропроводности. Рентгенофазным анализом были оценены также размеры кристаллитов (Crystallite Size (Scherrer):642.8A).

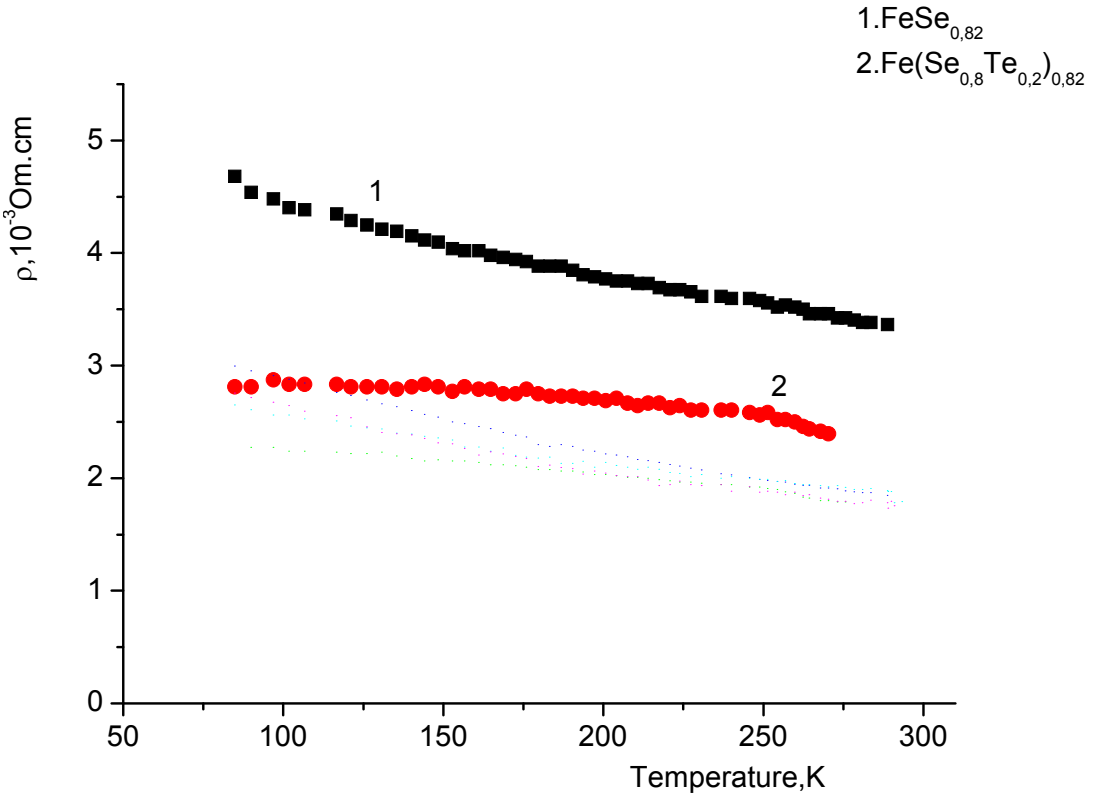
По сравнению с купратными, сверхпроводники на основе Fe имеют несколько уникальные свойств, таких как низкая высокие критические поля, кристаллографическая анизотропия, высокая плотность тока. Отметим, что на величину критическое значение температуры T_c сильное влияние оказывают с одной сторону стехиометрия, т.е. отклонение состава от 11. С другой стороны, температура перехода значительно повышается при приложении внешнего гидростатического давления.Интерес к исследованию высокотемпературных сверхпроводников, содержащих железо, возник с открытием сверхпроводимости в оксипнектидах железа [1], слоистых соединениях, аналогичных по структуре к ВТСП купратам. Дальнейшие исследования показали, что переход в сверхпроводящее состояние присутствует также у более простых по структуре соединений – халькогенидах железа [2]. Интересным фактором является то, что кристаллическая структура FeX существенно проще остальных железных сверхпроводящих соединений. С другой стороны в этих соединениях отсутствует дополнительная атомная плоскость, такая как ReO в пниктидах. Следует отметить, что в этой плоскости в основном и происходит допирование атомами с целью сделать железный оксипниктид сверхпроводящим.

В данной работе представлены результаты влияние теллура на электрофизические свойства FeSe.Синтез $FeSe_{0.82}$ и $Fe(Se_{0.8}Te_{0.2})_{0.82}$ выполнялся высокотемпературным ампульным методом. Рентгеноструктурный анализ исследованных образцов проведены на

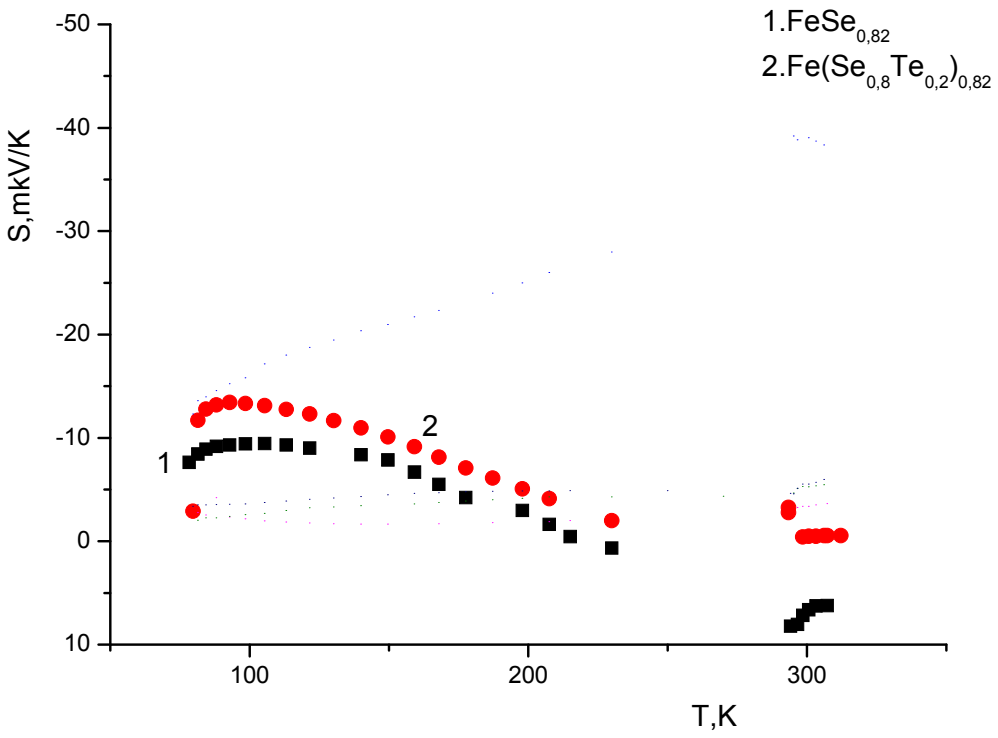
диффрактометре D8-XRD ADVANCE фирмы Bruker и рассчитаны программами EVA и TOPAS. Показано, что этот состав кристаллизуется в тетрагональной структуре со структурой PbO и параметрами решетки, a= 3.772A°; c=5.513A°. Были оценены также размеры кристаллитов (Crystallite Size (Scherrer):642.8A). Ниже на первом рисунке представлены полученные дифрактограммы $FeSe_{0.82}$ и $Fe(Se_{0.8}Te_{0.2})_{0.82}$.



Проведено исследование электропроводности и термоэдс синтезированных образцов $FeSe_{0.82}$ и $Fe(Se_{0.8}Te_{0.2})_{0.82}$ в температурной области 77-300 К.



На втором рисунке представлены температурные зависимости электропроводности, а на третьем- термоэдс исследованных образцов $FeSe_{0.82}$ и $Fe(Se_{0.8}Te_{0.2})_{0.82}$. Как видно, температурный ход электропроводности в обоих случаев имеет металлический ход, т.е. с ростом температуры значения электропроводности уменьшается. Замещение элемента селена на теллур приводит к уменьшению значения электропроводности.



Представляет интерес температурная зависимость термоэдс. В температурной области T<200K термоэдс имеет отрицательный знак, далее с ростом температуры он меняет знак с отрицательного на положительное. В температурной области выше 200K термоэдс имеет положительный знак, что указывает на дырочный тип проводимости. Это само по себе очень интересный факт трудно объяснить. Дело здесь в том, что обычно должна наблюдается обратная картина- переход от дырочного к электронному типу проводимости с повышением температуры. Такая температурная зависимость для термоэдс наблюдается при исследовании висмутовых сверхпроводников [3]. В области 300K и выше наблюдается переход от дырочного к электронному типу проводимости. С ростом температуры увеличивается концентрация электронов, что приводит к росту электронной части термоэдс. Вследствие этого термоэдс меняет знак от положительного к отрицательному. Обращает на себя внимание и переход температурной зависимости термоэдс через максимум в области 90K. Такой температурный ход термоэдс характерен для висмутовых и иттриевых купратных сверхпроводников. Перед фазовым переходом температурная зависимость термоэдс проходит через максимум далее, ниже критической температуре T_c обращается к нулю. Это объяснимо, если учесть, что количество электронов проводимости уменьшаются за счет спаривание в куперовские пары. При этом на температурной зависимости электропроводности обнаруживается дополнительная проводимость, за счет чего преждевременно уменьшается удельное сопротивление сверхпроводника. Вблизи температуры перехода в сверхпроводящее состояние возникают сверхпроводящие флуктуации, за счет чего и наблюдается уменьшение удельного сопротивления. Однако,

на температурной зависимости удельного сопротивления отклонение от линейности не наблюдается. Это связано с тем, что сверхпроводящее состояние для этих составов находится еще ниже по температурной шкале.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики- **Грант № EIF-2013-9(15)-46/08/1.**

Литература

[1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. J. Hosono, Iron-Based Layered Superconductor La[O1-xFx]FeAs (x=0.05-0.12) with Tc=26 K, Journal of American Chemical Society, 2008,Vol.130, p. 3296-3297.

[2] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W.The, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, Maw-Kuen Wu, Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe, Proc. National Acad. Sciences U.S.A.. – 2008. – Vol. 105. – p. 14262-14264.

[3] С.А.Алиев, С.С.Рагимов, В.М.Алиев Термоэдс и магнитотермоэдс в Bi-Sr-Ca-Cu-O, Физика низких температур, 1996, т.22, №6, стр. 679-682.

THE INFLUENCE OF Te ON THE ELECTRO PHYSICAL PROPERTIES OF FeSe

Ragimov S.S., Qurbanov Sh.J.

Institute of Physics NAS of Azerbaijan, Baku

It was investigated the electrical conductivity and thermal power of FeSe in 77-310K temperature interval. It was observed, that in T<200K temperature region thermal power has negative sign, than change the sigh to positive by temperature increasing. It was established, that the replace Se by Te leads to decrease of conductivity. By the X-ray data was found the crystallite size (Scherrer):642.8A.

УДК 538.93

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОЭДС FeTe

Рагимов С.С.[1], Курбанов Ш.Дж.[1], Рагимов Р.Ш.[2]

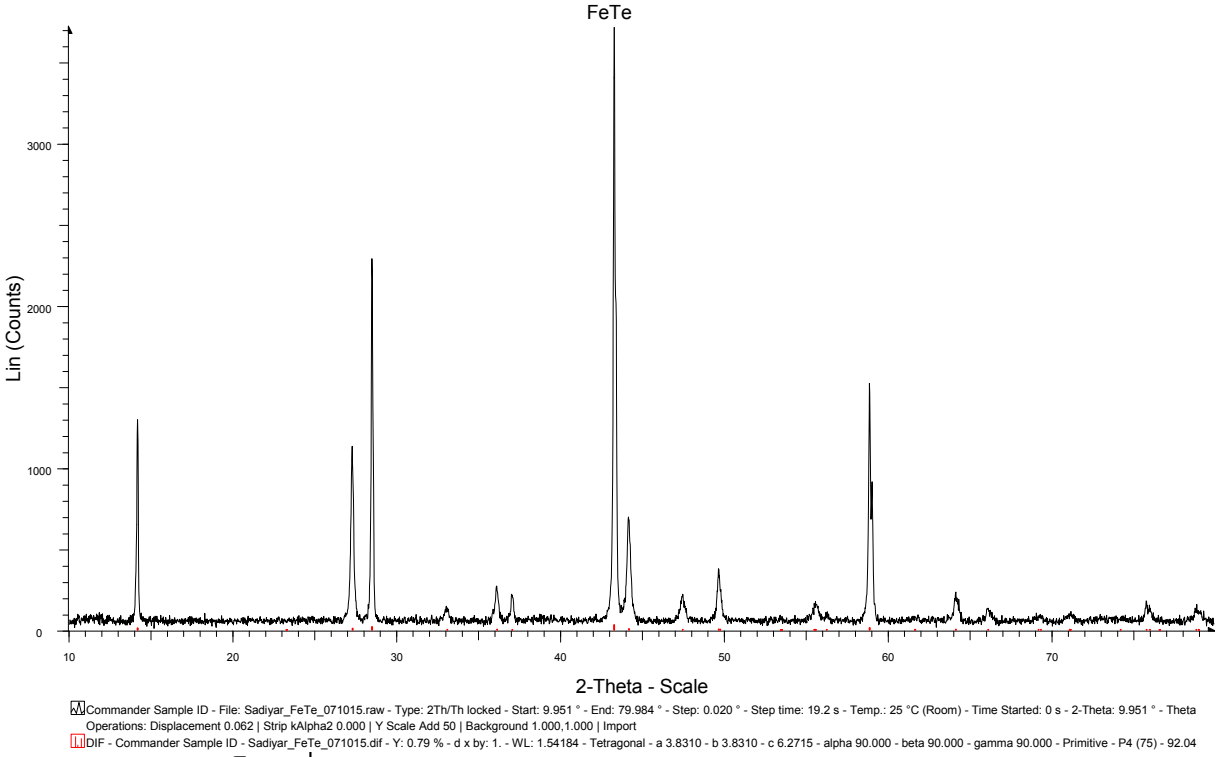
[1]Институт Физики НАН Азербайджана, Баку
[2]Бакинский Государственный Университет, Баку
sadiyar@mail.ru

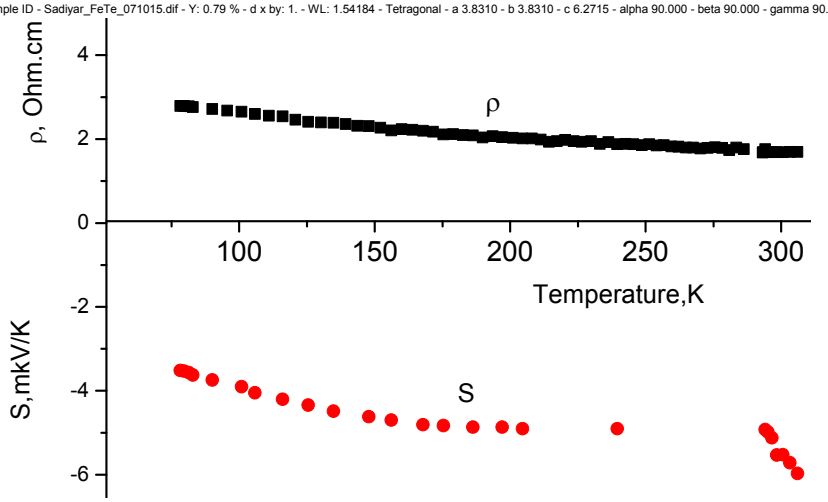
Проведено исследования электропроводности и термоэдс FeSe в температурной области 77-310К. Обнаружено, что в всей исследованной температурной области значение термоэдс слегка увеличивается, и имеет отрицательный знак. Выше температуры 270К темп роста термоэдс увеличивается. Рентгенофазным анализом были оценены также размеры кристаллитов (Crystallite Size (Scherrer):642.8A). Концентрация носителей заряда оцененная по эффекту Холла составило 8.10^{21}см$^{-3}$ при 300К.

Интерес к исследованию высокотемпературных сверхпроводников, содержащих железо, возник с открытием сверхпроводимости в оксипнектидах железа [1], слоистых соединениях, аналогичных по структуре к ВТСП купратам. Дальнейшие исследования показали, что переход в сверхпроводящее состояние присутствует также у более простых по структуре соединений – халькогенидах железа [2]. Несмотря на то, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние Тс в них не столь велика по сравнению с ВТСП купратами, исследование этих соединений представляет огромный интерес. Во первых, существование сверхпроводимости и ферромагнетизма в одном материале – это с научной точки зрения очень интересно. С другой стороны, структура этих соединений довольно проста. Поэтому исследование электрических свойств, особенно термоэдс в этих соединениях представляет большой интерес.

Синтез FeTe выполнялся высокотемпературным ампульным методом. В качестве исходных материалов использовались: карбонильное железо марки 13-2 (ОСЧ) и теллур, полученный перегонкой.

Рентгеноструктурный анализ исследованного образца проведен на диффрактометре D8-XRD ADVANCE фирмы Bruker и рассчитаны программами EVA и TOPAS. Показано, что этот состав кристаллизуется в тетрагональной структуре с пространственной группой P4/nmm (129) и параметрами решетки, a=3.8310; c=6.2715. Были оценены также размеры кристаллитов (Crystallite Size (Scherrer):642.8A). Ниже на первом рисунке приведена полученная дифрактограмма FeTe.





Проведено исследование электропроводности и термоэдс синтезированного образца FeTe в температурной области 77-320К. При исследовании электропроводности измерительный ток через образец составляло 5 мА. На втором рисунке представлена температурная зависимость электропроводности и термоэдс исследованного образца FeTe. Измерения показали, что знак термоэдс во всем исследованном интервале температур соответствует п-типу, указывающий на электронный тип проводимости. Отметим, что значение термоэдс не очень высокая и во всем исследованном интервале температур слегка увеличивается. Такая зависимость термоэдс от температуры согласуется с литературными данными [3]. Более того, такая картина и ранее была обнаружена при исследовании температурной зависимости термоэдс в других сверхпроводящих системах [4,5]. Это особенно ярко выражалась на температурных зависимостях образцов иттриевой системы после фазового перехода [4]. Независимость значения термоэдс от

температуры в широком температурном интервале обусловлено тем, что в проводимости участвует один тип носителей заряда (в данном случае только электроны). Отметим, что в случае иттриевых сверхпроводников в области 130-350К термоэдс от температуры не зависит [4]. Но отметим что, концентрация носителей заряда при этом в порядке 10^{22}см$^{-3}$. В случае висмутовых сверхпроводников в проводимости участвуют два типа носителей заряда (как электроны, так и дырки), и значение термоэдс с ростом температуры уменьшается, далее наблюдается перемена типа проводимости в области комнатной температуры и выше. Это связано увеличением концентрации электронов с ростом температуры [5]. Но как мы видим из рис.2, значение термоэдс с температурой слегка увеличивается, что указывает на присутствие только одного типа носителей заряда. С другой стороны, в данной температурной области наблюдается и изменение концентрации носителей заряда согласно данным по электропроводности. Эта в свою очередь обусловлена, прежде всего, с зонной структурой данного состава и вырождением образа. Концентрация носителей заряда данного образца оцененная по эффекту Холла составило 8.10^{21}см$^{-3}$ при 300К.

Литература

[1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. J. Hosono, Iron-Based Layered Superconductor La[O1-xFx]FeAs (x=0.05-0.12) with Tc=26 K, Journal of American Chemical Society, 2008,Vol.130, p. 3296-3297.

[2] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W.The, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, Maw-Kuen Wu, Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe, Proc. National Acad. Sciences U.S.A.. – 2008. – Vol. 105. – p. 14262-14264.

[3] A.L. Ivanovskii, New ternary ThCr2Si2-type iron-selenide superconducting materials: synthesis, properties and simulations, Accepted in Physica C, 2012

[4] S. Zhang, L.Y. Zhang and X.Q. Yang, Thermoelectric Power and Hall effect of High-Tc Superconductors in a two-component model, Modern Physics Letters B, Vol. 15, No. 3 (2001) 89

[5] С.А.Алиев, С.С.Рагимов, В.М.Алиев Термоэдс и магнитотермоэдс в Bi-Sr-Ca-Cu-O, Физика низких температур, 1996, т.22, №6, стр. 679-682

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THERMAL POWER OF FeTe

Ragimov S.S.[1], Qurbanov Sh.G.[1], Rahimov R.Sh.[2]

[1]Institute of Physics NAS Azerbaijan, Baku

[2]Baku State University, Baku

It was investigated the electrical conductivity and thermal power of FeTe in 77-310K temperature interval. It was observed, that the thermal power is increased with temperature and have negative sign. Above 270K the temp of rise of thermal power is increased. By the X-ray data were estimated the crystallite size (Crystallite Size (Scherrer):642.8A). The estimated concentration of charge carriers by Hall measurements is 8.10^{21}см$^{-3}$at 300K.

УДК 539.1

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПО ГЛУБИНЕ В ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОМ СЛОЕ ПОЛУПРОВОДНИКА

Калмыков Ш.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Исследовано влияние низкоэнергетического рентгеновского излучения на распределение атомов фосфора по глубине в имплантированном слое кремния типа КДБ-10 с энергией Е=40 кэВ и дозой Д=1·10^{15} ион/см^2 сочетанием методов рентгенофлуоресцентного анализа и эллипсометрии. Обнаружено, что длительное облучение низкоэнергетическим рентгеновским излучением ионно-имплантированного слоя полупроводника приводит к изменению профиля распределения ионно-внедренных атомов примеси.

Ионная имплантация (ИИ) давно стала традиционным и высокоэффективным способом управления свойствами полупроводников, что, в свою очередь, обеспечило быстрый прогресс полупроводниковой электроники и микроэлектроники [1].

Наиболее распространенным применением ИИ является процесс ионного легирования кремния в технологии формирования СБИС. Необходимый профиль распределения примеси в микро- и наноструктурах осуществляется управлением параметрами процесса ионного легирования или послеимплантационной обработкой имплантированного слоя различными внешними воздействиями (термическим и лазерным отжигами, облучением электронами и протонами и т.д.) [2, 3]. В связи с этим исследование влияния различных воздействий на ионно-имплантированный слой (ИИС) полупроводника продолжает оставаться актуальным.

В данной работе исследовалось влияние низкоэнергетического рентгеновского излучения (НРИ) на распределение атомов фосфора (Р) по глубине в имплантированном слое (ИС) кремния типа КДБ-10 с энергией *Е*=40 кэВ и дозой Д=1·10^{15} *ион/см*^{2} сочетанием методов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и эллипсометрии.

РФА элементного состава вещества основан на существовании определенной корреляции между концентрацией примесных атомов и интенсивностью их флуоресцентного излучения (ИФИ) [4]. Отсюда следует, что распределение ИФИ атомов примеси по глубине будет эквивалентно распределению их концентрации в ИИС полупроводника. Распределение же ИФИ можно найти следующим образом.

РФА элементного состава проводился на рентгеновском спектрометре Спектроскан Макс GV, длина волны зондирующего излучения которой

составляет λ = 1.5405 *Å*, предел обнаружения P - $5\cdot 10^{-4}$ % при экспозиции *t*=100 с.

Глубина проникновения рентгеновского излучения с длиной волны λ = 1.5405 *Å* в кремнии составляет несколько десятых долей миллиметра [4]. Толщина же ИС ионами P с *E*=40 *кэВ* составляет примерно 100 *нм* [5]. Таким образом, толщина ИС Si, подлежащего анализу, не менее чем на 3 порядка меньше, чем глубина проникновения возбуждающего рентгеновского луча, и, следовательно, глубина, из которой могут выходить флуоресцентное излучение (ФИ). Следовательно, при РФА ИФИ ионно-внедренных атомов примеси будет формироваться всеми атомами примеси (с учетом квантового выхода), содержащимися в ИС полупроводника. Поэтому очевидно, что, измеряя ИФИ при последовательном удалении контролируемых тонких слоев полупроводника, получим зависимость ИФИ от толщины удаленного слоя полупроводника $I=I(x)$.

Распределение ИФИ примеси по глубине можно определить как зависимость ИФИ, приходящейся на каждый удаленный слой Si ($I_n - I_{n+1} = \Delta I_n$, где n=0, 1, 2, 3,…), от координаты этого слоя [$x=(x_n+x_{n-1})/2$].

При необходимости график $\Delta I_n = f(x)$ можно преобразовать в профиль концентрации атомов примеси с помощью эталонного образца.

Удаление тонких слоев Si осуществлялось методом анодного окисления с последующим растворением окисла в HF после измерения ее толщины на эллипсометре ЛЭФ-3М-1. Толщину снятого слоя Si рассчитывали по формуле $d = 0{,}41 d_{sio_2}$ [6].

После стравливания анодного окисла и промывки образца в дистиллированной воде проводился РФА при анодном токе *i* = 2*мА* и *t*= 1*с* на одном образце и на другом - при *i* = 4*мА* и *t*=1*мин*. Все эти процедуры повторяли до тех пор, пока не исчезало ФИ атомов P из образца, т.е. пока полностью не удален ИИС.

На рис. 1. Представлены экспериментальные зависимости ИФИ ионно-имплантированных атомов фосфора от толщины снятого слоя кремния.

Как и следовало ожидать, интенсивность плавно уменьшается с увеличением толщины суммарно снятого слоя кремния.

Из графика на рис. 1*а* видно, что ИС заканчивается на глубине примерно равной 100 *нм*. Это соответствует теоретической толщине слоя Si, имплантированного ионами фосфора с энергией 40 *кэВ* [7, 8].

Из графика на рис. 1*б* следует, что увеличение интенсивности рентгеновского излучения (ИРИ) и времени экспозиции, т.е. дозы облучения при РФА привело к существенному увеличению толщины слоя Si, содержащего атомы P.

Для построения профилей ИФИ по глубине графики на рис. 1оцифровывались с шагом 5 нм. Графики, полученные с помощью этих данных по изложенной выше методике, представлены на рис. 2.

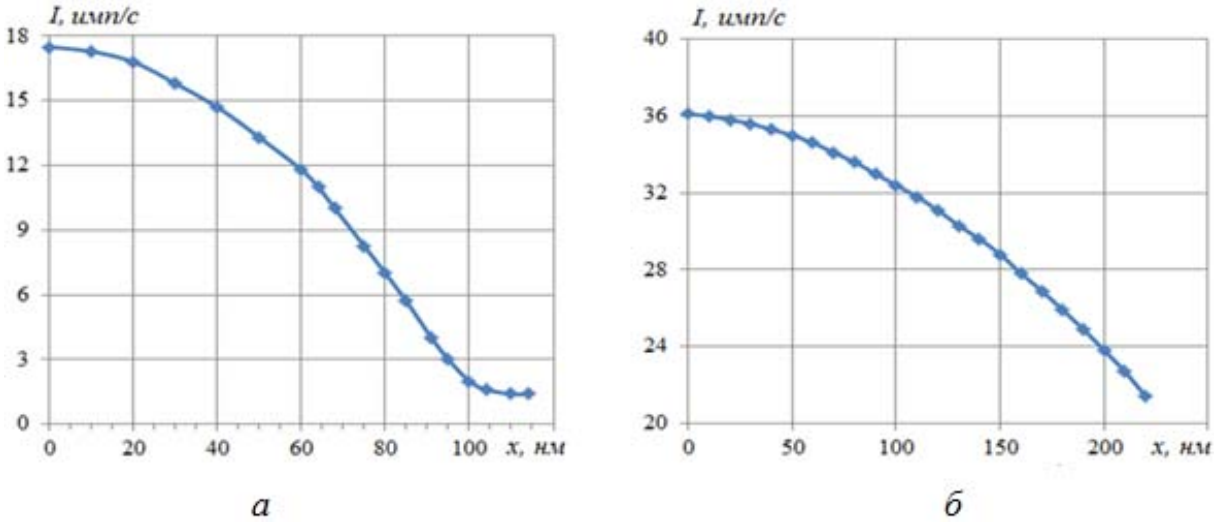


Рис. 1. Экспериментальные зависимости ИФИ ионно-имплантированных атомов фосфора от толщины снятого слоя кремния КДБ-10, облученного ионами P^+ с E=40 *кэВ* и $Д=1\cdot10^{15}$ *ион/см*^{2}. Параметры РФА: λ=1.5405*Å*, *а*– *i*=2*мА*, *t*=1*с*; б – *i*=4*мА*, *t*=1*мин*

Из графика на рис. 2*а* следует, что максимум распределения ИФИ находится на глубине около 80*нм*, тогда как максимум концентрации ИИ атомов P в Si с *E*=40 *кэВ* должен быть примерно на глубине 50*нм* [7, 8]. Отсюда следует, что максимум распределения концентрации P сместился вглубь образца примерно на 30 *нм*. При этом граница ИС сместилась вглубь образца незначительно. В результате, как и показывает график, градиент концентрации P от поверхности до максимума профиля распределения в целом заметно уменьшился, а вглубь от положения максимума - увеличился, т.е. спад концентрации примеси на границе ИС с монокристаллическим Si стал более резким.

График на рис. 2*б* показывает, что увеличение дозы облучения привело к еще более кардинальным изменениям параметров профиля распределения P в Si. В частности, из графика следует, что толщина слоя, содержащего атомы P, составляет более 200*нм*. Это означает, что под воздействием НРИ произошла миграция атомов P вглубь образца на расстояние, превышающее полный пробег P^+, более чем в два раза.

Таким образом, из полученных результатов следует, что атомы P в имплантированном слое кремния под действием потока квантов РИ мигрируют в глубь образца.

Квантовая теория света объясняет световое давление как результат передачи фотонами своего импульса атомам или молекулам вещества [9].

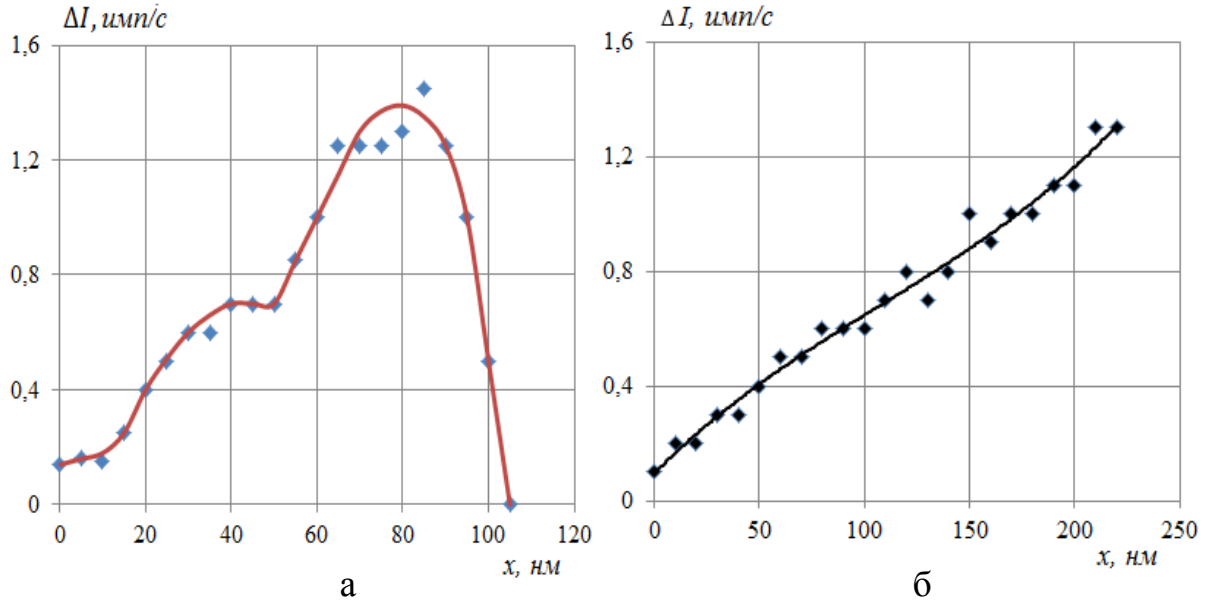


Рис. 2. Профиль распределения ИФИ атомов фосфора по глубине в слое кремния КДБ-10, имплантированного ионами P^+ с E=40*кэВ* и $Д$=1·10^{15}*ион/см*^{2}. Параметры РФА: λ=1.5405*Å*, E_e=40*кэВ*, *а* – I_e=2*мА*, t=1*с*; б – I_e=4*мА*, t=1*мин*

Известно также, что ИИ атомы примеси занимают в основном междоузельные положения и их энергия миграции находится в пределах 0 до 0,4 эВ [3, 8]. В аморфизованной области этот диапазон, возможно, еще меньше. Поэтому обнаруженный эффект проникновения атомов Р вглубь образца в процессе РФА можно объяснить как результат передачи фотонами зондирующего РИ своего импульса атомам, которая с увеличением дозы облучения становится существенной для ИИ атомов Р и вызывает их значительное смещение в глубь образца. Происходящее здесь можно сравнить с тем как ветер уносит в направлении своего движения легкие и слабо закрепленные, за чем-либо предметы. Только в нашем случае вместо ветра выступает направленный поток рентгеновских квантов, т.е. «квантовый ветер», который создает давление на каждый атом и уносит слабо связанные атомы примеси вглубь образца. В результате смещается максимум концентрации вглубь образца, уменьшается градиент концентрации Р от поверхности до глубины максимума распределения, а на границе фосфорсодержащего слоя с монокристаллом увеличивается. Т.е. НРИ при высокой дозе облучения ИИС кремния приводит к кардинальному изменению профиля концентрации примеси по глубине.

В заключение отметим, что РФА может быть применен для определения профиля распределения примеси в ионно-имплантированных слоях полупроводников при следующих условиях: малая толщина имплантированного слоя полупроводника, малая интенсивность падающего излучения, имплантированны ионы тяжелых атомов, падающее излучение слабо поглощается матрицей.

Обнаруженный эффект изменения профиля распределения ионно-имплантированных атомов примеси в полупроводнике под воздействием низкоэнергетического РИ может быть использован как технологический прием при необходимости модифицикации профиля распределения легирующей примеси при создании элементов микро- и наноэлектроники.

Литература

1. Матюхин С.И. //Известия ОрелГТУ. Серия "Естественные науки". 2003. № 1-2. С. 59-62.
2. Вавилов В.С., Челядинский А.Р. УФН. 1995. Т. 165. № 3. С. 347.
3. Вопросы радиационной технологии полупроводников. /Под ред. Л.С. Смирнова. Новосибирск: Наука, 1980. 296 с.
4. Программное обеспечение для работы со спектрометром SPEKTROSKAN Макс GV. Руководство пользователя. Издательство 3-е переработанное и дополненное. Санкт-Петербург, 1999. 52 с.
5. Мейер Дж., Эриксон Л., Дэвидс Дж. Ионное легирование полупроводников. - Издательство Мир, 1973. – 296 с.
6. Двуреченский Д.В., Серяпин В.Г. Анодное окисление кремния. Препринт. ИФП СО АН СССР. Новосибирск,1977. 25 с.
7. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей: /Л.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин; Минск: БГУ, 1980. – 352 с.
8. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. - М.: Наука, 1983. 360 с.
9. Эшкин А.УФН. 1973. Т. 110. № 1. С. 101.

THE EFFECT OF X-RAYS ON THE DISTRIBUTION OF IMPURITIES IN THE DEPTH ION-IMPLANTEDLAYER OF SEMICONDUCTOR

Kalmykov Sh.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The effect of low-energy X-rays on the distribution of phosphorus atoms in depth in the implanted layerof silicon type KDB-10 with energy E = 40 keV and the dose of D = $1 \cdot 10^{15}$ ions / cm^2 by a combination of X-ray fluorescence analysis methods and ellipsometry. It has been founding that the prolonged exposure of low-energy X-ray ion-implanted semiconductors layer leads to a change in the profile of the distribution of ion-implanted atoms of the impurities.

УДК 535.34

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСИЕ СВОЙСТВА ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО СЛОЯ КРЕМНИЯ

Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Исследовано влияние низкоэнергетического рентгеновского излучения на оптические и электрические свойства имплантированного ионами фосфора слоя кремния p-типа. Обнаружено, что длительное облучение низкоэнергетическим рентгеновским излучением ионно-имплантированного слоя кремния приводит к изменению профилей распределения эффективных оптических постоянных и удельной проводимости. Результаты объясняются изменением первоначальных распределений радиационных дефектов и ионно-внедренных атомов примеси по глубине под воздействием рентгеновского излучения.

Ионная имплантация (ИИ) давно стала традиционным и высокоэффективным способом управления свойствами полупроводников, что, в свою очередь, обеспечило быстрый прогресс полупроводниковой электроники и микроэлектроники [1]. Наиболее распространенным применением ИИ является процесс ионного легирования кремния в технологии формирования СБИС. Достижение необходимого профиля распределения примеси для получения нужных микро- и наноструктур осуществляется либо управлением параметрами процесса ионного легирования, либо после имплантационной обработкой имплантированного слоя полупроводника различными внешними воздействиями (термический и лазерный отжиги, облучение электронами и протонами и т.д.) [2,3].

Явления деградации могут интенсивно протекать при воздействии на полупроводниковые структуры излучения как с надпороговыми, так и с допороговыми значениями энергии. Последний случай, связанный с влиянием допороговых энергий, наиболее важен, поскольку он меньше исследован, чем случай, связанный с влиянием надпороговых энергий [4-6].

Эти обстоятельства обусловили целесообразность выполнения данной работы, целью которой являлась изучение оптических и электрических свойств ионно-имплантированного слоя кремния под воздействием низкоэнергети-ческого рентгеновского излучения.

В данной работе исследовано влияние низкоэнергетического рентгеновского излучения ($h\nu$ = 8 кэВ) на показатели преломления n и поглощения k и электрическую проводимость σ имплантированного ионами фосфора слоя кремния p-типа при комнатной температуре.

Исследовались образцы одинаковых геометрических размеров из одной и той же пластины кремния типа КДБ-10, имплантированной ионами фосфора с энергией 30 кэВ и дозой $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$.

Такая доза облучения формирует скрытый аморфизованный слой, который отделен от поверхности образца и монокристаллической подложки прослойками, неразрушенными до аморфизации [3].

Одни из этих образцов подвергались рентгеновскому облучению на установке Спектроскан Макс GV [7] в режиме измерения, при плотности тока электронного луча в рентгеновской трубке 4 мА, в течение 20 минут чистого времени. Глубина проникновения возбуждающего рентгеновского луча с длиной волны λ = 1,5405 Å, составляет несколько десятых долей мм, а толщина ионно-имплантированного слоя (ИИС) образца составляет примерно 90 нм [8,9]. Таким образом, при облучениях воздействию рентгеновского луча подвергался весь имплантированный слой.

На каждом образце проводились измерения поляризационных углов Δ и Ψ эллипсометром ЛЭФ-3М-1 и удельного сопротивления ρ при последовательном удалении тонких слоев кремния анодным окислением с последующим растворением пленки в плавиковой кислоте. Эти процедуры повторялись до тех пор, пока изменение ρ с удалением слоев не прекращались, что свидетельствовало о полном снятии имплантированного слоя.

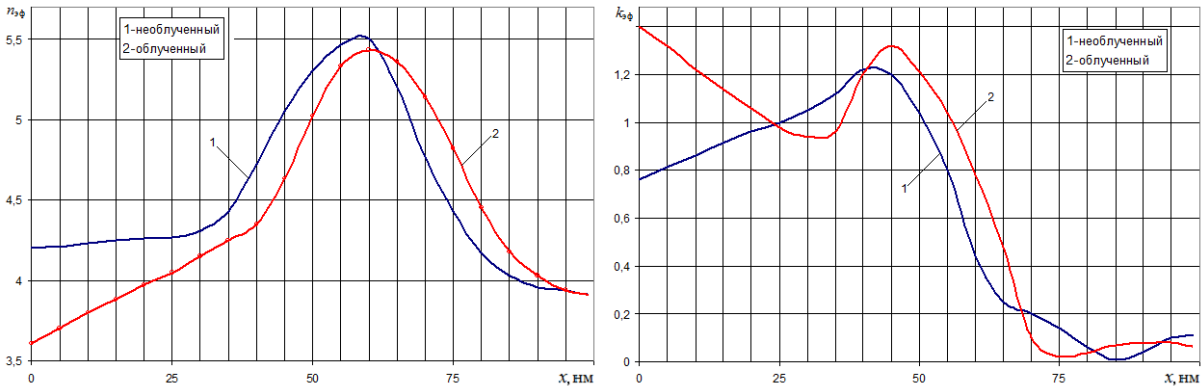
Толщина пластин кремния d = 37 мкм, а расстояние между зондами $s \approx 1$ мм. Таким образом, соблюдались условия $d<0.6s$, обеспечивающие погрешность измерения ρ менее 1% [10].

В четырехзондовом методе ρ пропорционально падению напряжения U между измерительными зондами при заданном токе I между токовыми зондами. Измерения проводились для образцов с одинаковыми геометрическими размерами и при одних и тех же значениях тока I. При этих условиях ρ и σ эквивалентны соответственно величинам U и $1/U$. Следовательно, зависимости ρ и σ от толщины снятого слоя x можно было представить функциями $U(x)$ и $1/U(x)$ соответственно. При необходимости размеры и геометрическая форма образца могут быть учтены введением соответствующей поправочной функции [11].

По результатам эллипсометрических измерений построены графики зависимостей $n_{эф} = f(x)$ и $k_{эф} = f(x)$, которые представлены на рис.1.

Отсюда следует, что НРИ вызывает некоторую реконструкцию радиационно-разрушенного слоя. Наиболее вероятными воздействиями могут быть частичное восстановление кристаллической структуры путем разрушения сложных и «отжига» простых дефектов и переход междоузельных атомов кремния и фосфора в узловые положения.

Графики $U(x)$ и $1/U(x)$ для образцов необлученного и облученного низкоэнергетическим рентгеновским лучом представлены на рис. 2.

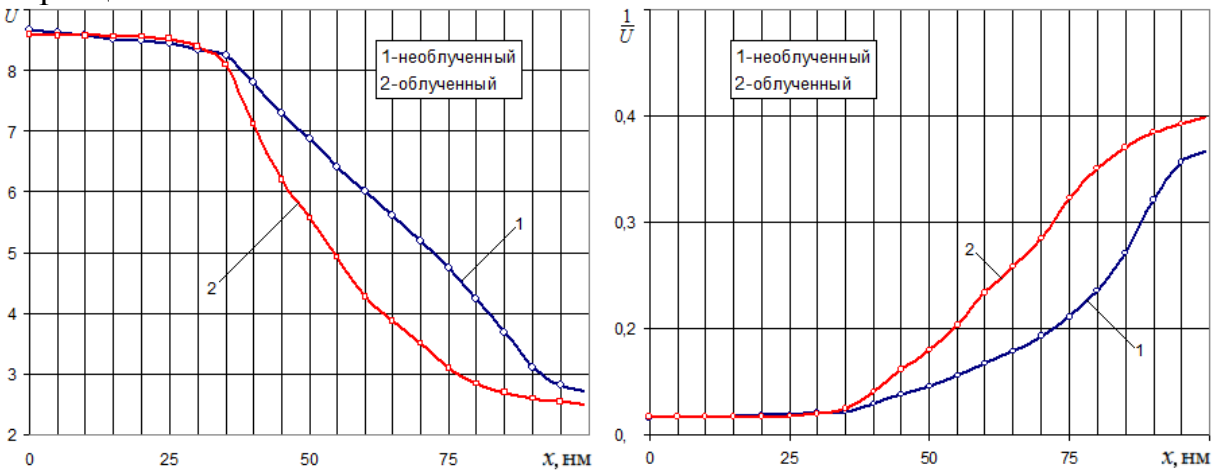


а б

Рис. 1. Зависимость эффективного показателя преломления (*а*) и эффективного показателя поглощения (б) от толщины стравленного слоя Si

Зависимости $U(x)$ на рис. 2 *а* построены по экспериментальным точкам. В дальнейшем эти графики оцифровывались с интервалом 5 нм и с помощью этих данных строились другие, вытекающие из них.

Из графиков видно, что с уменьшением толщины имплантированного слоя ρ обоих образцов уменьшаясь, стремятся к некоторому постоянному значению. Это свидетельствует о том, что ионная имплантация монокристаллического кремния привела к увеличению ρ поверхностного слоя образца.



а *б*

Рис. 2. Зависимости величин U и $1/U$ от толщины снятого слоя Si:
1 - для необлученного рентгеновским лучом образца;
2 - для облученного рентгеновским лучом образца

Приведенные графики показывают изменение ρ всего слоя с уменьшением его толщины. Характер распределения ионно-внедренной примеси и радиационных дефектов определяют по распределение удельной проводимости σ по глубине в имплантированном слое. Поэтому для получения более детальной информации о влиянии рентгеновского облу-

чения на электропроводность ИИС следует рассматривать распределение σ по глубине слоя.

Удельную проводимость тонкого слоя $\Delta\sigma_n$, находящегося на глубине, x_n определяют как

$$\Delta\sigma_n = \sigma_n - \sigma_{n+1},$$

где σ_n и σ_{n+1} - удельные проводимости, соответствующие последовательно измеренным значениям удельного сопротивления при удалении тонких слоев с образца [11].

На рис. 3 представлены графики зависимостей величины $\Delta(1/U_n)$, эквивалентной слоевой проводимости $\Delta\sigma_n$, от толщины снятого слоя кремния.

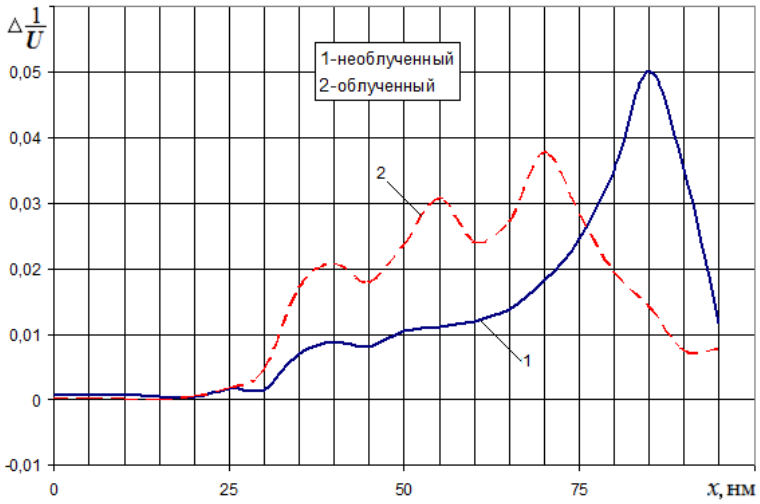


Рис. 3. Зависимости слоевой проводимости от глубины в имплантированном слое кремния: 1 - необлученного рентгеновским лучом образца; 2 - облученного рентгеновским лучом образца

Из рис. 3 видно, что распределение проводимости по глубине носит сложный характер для необлученного и облученного образцов. Очевидно, это обусловлено сложностью распределения дефектов и примесей, находящихся в разных зарядовых состояниях, которое обычно имеет место в ИИС полупроводников [2,3]. Облучение ионно-имплантированного слоя НРИ привело в целом к заметному увеличению проводимости в этом слое. Это может быть следствием уменьшения концентрации дефектов и увеличения числа электрически активных атомов фосфора. Отсюда следует, что под воздействием НРИ происходит некоторое восстановление кристаллической структуры нарушенного ионным облучением слоя кремния, которое сопровождается переходом междоузельных атомов фосфора в узловые положения.

Таким образом, из полученных результатов следует, что облучение НРИ при рентгенофлуоресцентном анализе ИИС полупроводника приводит к изменению исходной структуры и распределения внедренных атомов примеси. Обнаруженное воздействие НРИ на ИИС полупроводника позво-

ляет сделать вывод о возможности использования НРИ с целью управления модификацией поверхностного слоя полупроводников в микро- и наноэлектронике.

Литература

1. Матюхин С.И. //Известия ОрелГТУ. Серия "Естественные науки". 2003. №1-2. С. 59-62.
2. Вавилов В.С., Челядинский А.Р. Ионная имплантация примесей в монокристаллы кремния: эффективность метода и радиационные нарушения // УФН. 1995. Т. 165. № 3. С. 347.
3. Вопросы радиационной технологии полупроводников. Под ред. Л.С. Смирнова. Новосибирск: Наука, 1980. 296 с.
4. Адонин А.С., Беспалое А.В., Китиченко Т.С. и др. //Мікроелектроніка. 2000. Т. 29. № 4. С. 379.
5. Оболенский С.В., Скупов В.Д. //Поверхность. 2000. № 5. С. 75.
6. Стебленко Л.П., Науменко С.Н., Курилюк А.Н., Крит А.Н., Кобзарь Ю. Л., Калиниченко Д.В., Когутюк П. П. //Поверхность. 2015. № 9. С. 100.
7. Программное обеспечение для работы со спектрометром SPEKTROSKAN Макс GV. Руководство пользователя. Изд-во 3-е переработанное и дополненное. Санкт-Петербург, 1999. 52 с.
8. Мейер Дж., Эриксон Л., Дэвидс Дж. Ионное легирование полупроводников. М.: Мир, 1973. – 296 с.
9. Буренков Л.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Минск: БГУ, 1980. – 352 с.
10. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. - 360 с.
11. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М: Высшая школа, 1987. - 239 с.

STUDY OF THE EFFECT OF X-RAYS ON OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ION-IMPLANTED SILICON LAYER

Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The effect of low-energy X-rays on optical and electrical properties of the layer of implanted phosphorus ions p-type silicon. It has been found that long-term exposure of low-energy X-rays, ion-implanted layer of silicon leads to a change in the distribution profile of effective optical constants and conductivity. The results are explained by a change in the initial distribution of radiation defects and ion-implanted impurity atoms in depth under the influence of X-rays.

УДК 669.017:620.1; 669.017:620.1.05

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ МАГНИТОМЯГКОГО КЛАССА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПРИБОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ПЕРСОНАЛА ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Каширина А.А., Орыщенко А.С.

Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург

В статье представлены разработки ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в области электромагнитной защиты. Показано, что перспективными материалами для обеспечения электромагнитной совместимости компьютерной техники, элементов систем управления и защиты рабочего персонала являются магнитомягкие порошки сплава АМАГ-200, изготовленные из аморфной ленты методом дезинтеграторного размола. Разработан способ производства порошка с заданным фракционным составом и требуемым уровнем магнитных свойств; разработана технология получения металломатричного композита.

В условиях постоянно увеличивающегося количества генерирующих электромагнитное излучение систем и расширения диапазона рабочих частот и интенсивности излучения, актуальной становится защита прецизионных приборных комплексов и биологических объектов. Введено понятие электромагнитной экологии, действуют регламентирующие нормативные документы, в том числе Директива совета Европы № 89/336 и российские СанПиН и ГОСТы по электромагнитной совместимости (ЭМС) [1-3]. При отсутствии эффективной защиты происходит, в частности, ложное срабатывание управляющих систем, ухудшается качество сигнала при прецизионных измерениях. Также могут возникать аварийные ситуации, приводящие к травмированию и даже гибели людей (известно, что электромагнитное поле и его компоненты влияют на работу внутренних органов, особенно сердечно-сосудистой и центральной нервной систем). Известны случаи, когда длительное нахождение в зоне высокочастотного поля приводило к потере зрения у оператора [4].

На практике не всегда представляется возможным перенести техническое оборудование или биологические объекты на расстояние, при котором уровень поля снизится до предельно допустимого значения, или же ограничить время пребывания оборудования/персонала в зоне ЭМИ. Поэтому необходима разработка новых магнитных материалов и защитных композиций на их основе, позволяющих расширить диапазон рабочих частот и увеличить эффективность защиты. В ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» ведутся комплексные исследования магнитодиэлектриков на основе магнитомягкого порошка железных сплавов, изготовляемого методом высоко-

скоростной УДА (универсальной дезинтеграторно-активаторной) обработки. В качестве сырья используется аморфная лента, изготовленная методом спиннингования из расплава со скоростью охлаждения 10^6 град/с. При УДА обработке скорость вращения роторов достигает 24000 об/мин, что позволяет получать порошки различного гранулометрического состава без изменения исходной структуры загружаемого сырья [5].

В качестве материалов для радиопоглощающих защитных покрытий традиционно используются материалы на основе ферромагнитных элементов (альсиферы, пермаллои, карбонильное железо и ферриты) и углерода (например, углеродные нанотрубки). Данные материалы имеют свои достоинства, но главным их недостатком является узкий диапазон рабочих частот, в котором они могут эффективно работать, т.е. обеспечивать необходимый уровень поглощения (коэффициент отражения не более минус 15 дБ). [6-8]. Перспективным для расширения рабочего диапазона частот является применение магнитомягких порошков с аморфно-нанокристаллической структурой в качестве наполнителей для металлополимерных композитов. Термообработка позволяет варьировать долю кристаллической составляющей в порошке, изменение технологического режима изготовления позволяет варьировать фракционный состав порошка, также можно реализовать различные способы ориентации частиц наполнителя в композите. При использовании металлополимерных композитов становится возможным создание многослойных структур, в которых каждый слой работает в резонансном режиме и обеспечивает эффективное поглощение электромагнитных волн в своем диапазоне частот.

Нами разработана уникальная технология получения порошков чешуйчатой формы (рис. 1) различного фракционного состава за один технологический цикл. Технология включает контролируемую кристаллизацию при помощи термообработки и измельчение исходной аморфной ленты. Далее полученные порошки смешиваются с полимерным связующим и формируется радиопоглощающее покрытие.

Согласно проведенным исследованиям [9, 10] следует использовать различные режимы термообработки ленты для получения порошков отдельных фракций. Так, для получения порошка фракции 50-100 мкм следует обрабатывать аморфную ленту при температуре 430°С не менее 1 часа. При таком режиме за счет изменения в структуре [11] ленты она охрупчивается и уменьшается износ рабочих элементов дезинтегратора. Для получения порошка фракций менее 50 мкм следует термообрабатывать исходную ленту при 530°С не менее 1 часа. При такой температуре происходит частичная кристаллизация сплава и образование «сетки» из кристаллитов, по которой в процессе размола разрушается лента до частичек размером менее 50 мкм.

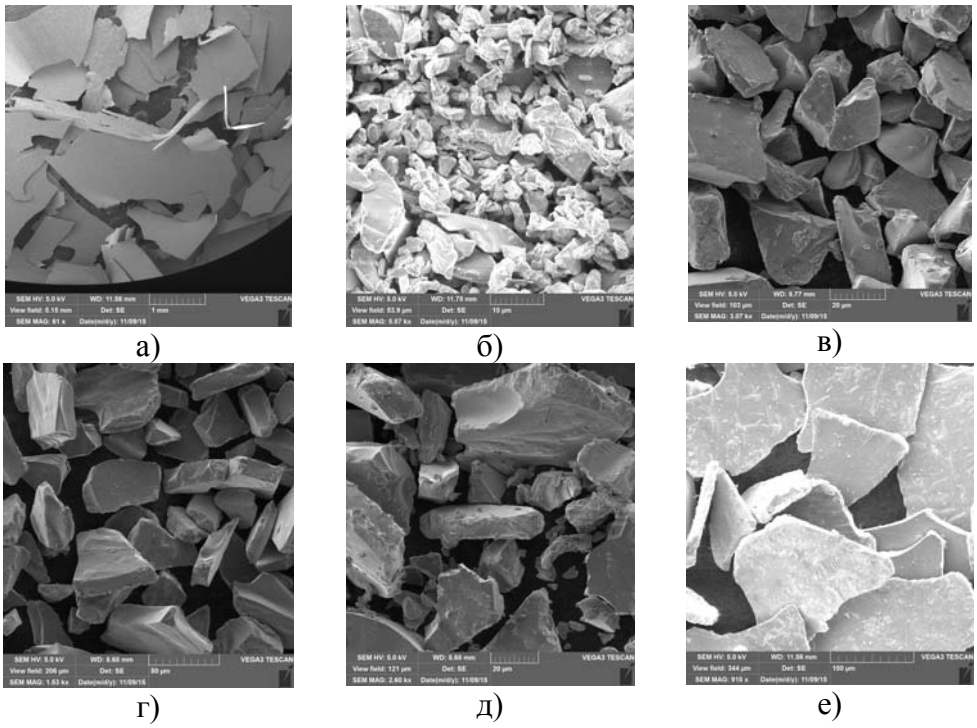


Рисунок 1 – Фотографии ленты сплава АМАГ-200 (а) и порошков, полученных УДА обработкой: б) фракции менее 15 мкм; в) фракции 15-35 мкм; г) фракции 35-50 мкм; д) фракции менее 50 мкм; е) фракции 50-100 мкм

Одной из характеристик, которые измеряют в ходе исследований радиопоглощающих материалов, является коэффициент отражения ($К_{отр}$). На рис. 2 представлены результаты измерения $К_{отр}$ для композитов, в которых в качестве полимерной матрицы использован кремний-органический каучук, а в качестве наполнителя порошок сплава АМАГ-200, изготовленный УДА обработкой.

Для выяснения целесообразности рассеивания порошка на отдельные фракции порошок размера менее 50 мкм был рассеян на 3 фракции: 0-15 мкм, 15-35 мкм, 35-50 мкм.

Композиты изготовлены при соотношении связующее-наполнитель 1:6 – массовая доля наполнителя составляет 86% масс. Толщина образцов составила 3 мм. $К_{отр}$ измерен в диапазоне частот от 10 МГц до 6 ГГц.

При уменьшении среднего размера частиц минимум коэффициента отражения смещается в более высокочастотную область. В зависимости от частотного диапазона, в котором предполагается работа объекта, можно применять различные комбинации слоев композита.

Из рис. 2 видно, что разделение по фракциям дает наилучший результат, чем использование «интегральной» фракции менее 50 мкм. Следовательно, для расширения рабочего диапазона частот необходимо применять композиты на основе фракции с узким гранулометрическим составом.

Чешуйчатая и несколько вытянутая форма частиц порошка сплава АМАГ-200 позволяет в дальнейшем исследовать влияние ориентации частиц

наполнителя в КМ на радиотехнические свойства. Исследования [12] показывают, что ориентация наполнителя частиц при помощи направленного электромагнитного поля позволяет варьировать эксплуатационные свойства.

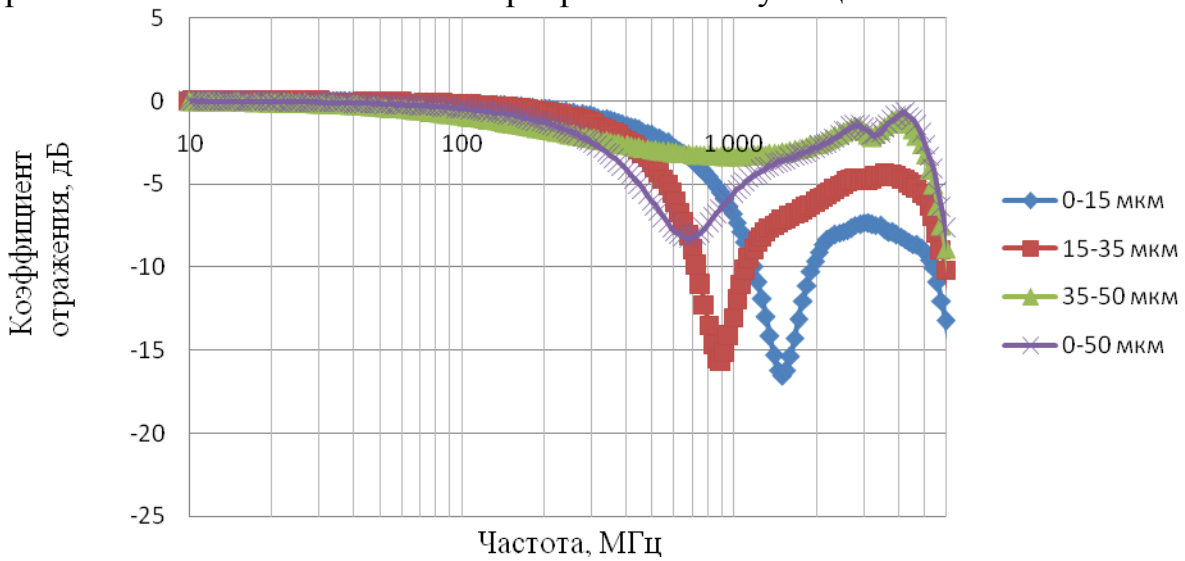


Рисунок 2 – Коэффициент отражения КМ на основе порошка АМАГ-200 различных фракций, полимерное связующее – кремний-органический каучук

Выводы

Для получения широкополосных радиопоглощающих покрытий необходимо использовать многослойные магнитодиэлектрические материалы. При таком подходе, для решения конкретной задачи может быть получен материал с необходимыми свойствами (диапазон рабочих частот, степень ослабления и/или отражения электромагнитного излучения, эксплуатационные характеристики и т.д.).

При варьировании размера и ориентировки магнитных частичек в композите достигается требуемое изменение рабочего частотного диапазона защитного материала.

Авторы выражают благодарность д.т.н. Кузнецову П.А., к.т.н. Фармаковскому Б.В. за помощь в научной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, уникальный идентификатор проекта RFMEF162414X0002.

Литература

1. СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96
2. ГН 2.1.8./2.2.4.019-94
3. ГОСТ 12.1.006-84
4. Масленников В.В. Безопасность жизнедеятельности: учебник. – М.: Изд-во АСВ, 2014. – 509 с.

5. Исследование механизма сверхскоростной универсальной дезинтеграторно-активаторной обработки для получения магнитомягких порошковых материалов на основе аморфной ленты сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-B / Геращенкова Е.Ю. [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2013. - № 1. - С. 102-112.
6. Analysis of the initial complex permeability versus frequency of soft nanocrystalline ribbons and derived composites / R.Leborgeois [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V.254-255. – P.191-194.
7. Electromagnetic waves absorbing characteristics of composite material containing carbonyl iron particles / V.A. Zhuravlev [и др.] // Materials Science and Applications. – 2014. – V.5. – P.803-811.
8. Complex permeability and electromagnetic wave absorbtion properties of amorphous alloy-epoxy composites / K.M. Kim [и др.] // Journal of non-Crystalline Solids. – 2005. – V.351. – P.75-83.
9. Powder fillers based on a nanocrystalline soft magnetic alloy of the Fe-Cu-Nb-Si-B / A.S. Oryshchenko [и др.] // Metal Science and Heat Treatment. – 2015. - № 1.
10. Кузнецов П.А. Создание эффективных систем электромагнитной защиты на основе магнитомягких аморфных и нанокристаллических сплавов Co и Fe// Автореф. дисс. на соиск… к.т.н– СПб.: ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», 2005. – 20с.
11. Hono K., Ping D.H. Atom probe studies of nanocrystallization of amorphous alloys / Materials Characterization. – 2000. – V.44. –P.203-217.
12. Устименко Л.Г. Применение наноматериалов для поглотителей электромагнитных волн / Л.Г. Устименко, Е.Н. Хандогина, Д.Н. Владимиров // Проблемы черной металлургии и материаловедения". – 2009. - № 2.

COMPOSITE MATERIALS BASED ON SOFT-MAGNETIC POWDER FOR ELECTROMAGNETIC SAFETY OF INSTRUMENTS AND OPERATING PERSONNEL

Kashirina A.A., Oryshchenko A.S.

Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”, Saint-Petersburg

Investigations of FSUE CRISM “Prometey” in the electromagnetic safety field are presented. As shown in article, soft-magnetic powder of AMAG-200 alloy prepared from amorphous ribbon using mechanosyntesis is promising for electromagnetic compatibility of computer equipment, control systems and operating personnel safety. Production method of powder with desired particle size composition and desired magnetic properties is developed; production method of metal-polymeric composite is developed.

УДК 539.216

ЛЕГИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Мустафаев Г.А.[1], Черкесова Н.В.[1], Мустафаев А.Г.[2]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик,
[2]Дагестанский государственный институт народного хозяйства, Махачкала

В работе использованы легированный мышьяком плёнки поликристаллического кремния, как источник для создания эмиттерных областей биполярных транзисторных структур. Описана последовательность операций создания скрытого слоя с использованием в качестве источника примеси легированного мышьяком поликристаллического кремния толщиной 100 нм. Показано, что при использовании плёнки легированного поликристаллического кремния снижаются напряжения в кремнии и дефектность структуры.

Широко применяются пленки поликристаллического кремния при создании полупроводниковых приборов [1, 2]. В работе проведено исследование возможности применения легированных мышьяком пленки поликристаллического кремния, как источник примеси, при создании эмиттера быстродействующих биполярных транзисторных структур,.

Для исследования приборы изготавливались на кремниевых пластинах с ориентацией (100). Легированный поликремний наносился в реакторе с ВЧ - нагревом на предварительно нанесенный слой нелегированного поликремния. Температура нанесения варьировалась от 550 до 725°С. Исследования. зависимости поверхностного сопротивления от величины потока арсина AsH_3 и температуры показывает, что постоянная величина поверхностного сопротивления достигается при температуре 600°С и потоке AsH_3, большем 30 см^3/мин, а постоянная величина поверхностного сопротивления эмиттера от температуры нанесения поликремния достигается, при потоке арсина 68 см^3/мин, для потоков силана 465 см^3/мин и времени нанесения 15 мин. Так как мышьяк имеет большую растворимость в кремнии, чем фосфор, процесс позволяет получать слои с высокой концентрацией для быстродействующих ИС.

Последовательность операций при создании скрытого слоя с использованием в качестве источника примеси легированного *As* поликремния была следующей:

а) При температуре 600°С наносится пленка легированного *As* поликремния толщиной 100 нм;

б) При низкой температуре производится полное окисление всего поликремния и одновременно производится разгонка примеси с созданием начальной концентрации *As* в кремнии для обеспечения последующей диффузии;

в) Окисел, выращенный в областях скрытого слоя в результате проведения операции «б», полностью удаляется;

г) Проводится высокотемпературная диффузия для получения заданного поверхностного сопротивления и глубины перехода.

Так как между мышьяком и кремнием нет такого несоответствия между размерами атомов, какое существует между фосфором и кремнием, поэтому причины, которые могут вызвать напряжения в кремнии и вероятность образования дефектов в результате диффузии мала.

Проведенные эксперименты, позволили оценить возможности легированного мышьяком поликремния в качестве источника для создания эмиттерных областей, а также создания скрытого слоя легированный мышьяком слоя поликремния, осажденный при таких условиях, что дефекты в скрытом слое не образовывались.

База формировалась ионной имплантацией бора, с последующей термообработкой при 950°С в атмосфере азота для активации атомов бора, а температура разгонки составляла 1025°С.

При использовании легированного мышьяком поликремния для создания эмиттерных областей показывает, что для устранения ориентационных дефектов и уменьшения утечки эмиттер-база, разгонку необходимо проводить в среде азота N_2. При этом на поверхностях поликремниевых областей не обнаружено деградации вплоть до получения заданной величины поверхностной концентрации мышьяка.

Литература

1. Тешев Р.Ш., Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Панченко В.А. Меза-диоды, сформированные при одновременной диффузии мышьяка и бора. Материалы докладов Международного научно-методического семинара: Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах, М. НИУ «МЭИ», 2015, с. 153-154.
2. Тешев Р.Ш., Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Панченко В.А. МДП – интегральные схемы с полуизолирующей поликристаллической плёнкой кремния. Материалы докладов Международного научно-методического семинара: Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах, Москва, НИУ «МЭИ», 2015, с. 155-156.

THE ALLOYED FILMS OF POLYCRYSTALLINE SILICON

Mustafayev G.A[1]., Cherkesova H.B[1]., Mustafayev A.G[2].

[1]Kabardino-Balkarian state university, Nalchik

[2]Dagestan state institute of a national economy, Makhachkala

Research of influence of the film of polycrystalline silicon as a source alloyed by arsenic for creation of emitter areas of bipolar transistor structures is conducted. The sequence of operations of creation of the hidden layer with use as a source of impurity of the polycrystalline silicon 100 nanometers thick alloyed by arsenic is described. It is shown that when using a film of the alloyed polycrystalline silicon tension in silicon and deficiency of structure decreases.

УДК 541.64:542(943+952)

ГИБРИДНЫЙ ТЕРМОСТОЙКИЙ МАГНИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОКСАЗИНА И НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Жиляева Н.А.

Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева, Москва

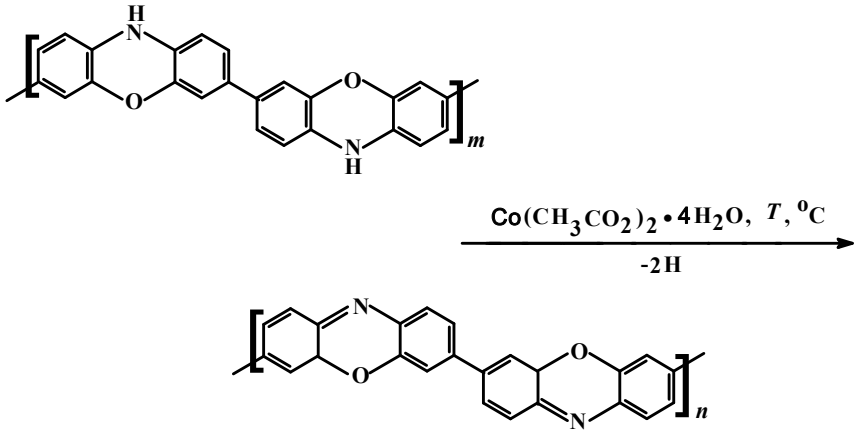
Впервые показано, что при ИК нагреве полифеноксазина (ПФОА) в присутствии кобальта (II) уксуснокислого $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ в инертной атмосфере при 450–650 °С одновременно происходит рост полимерной цепи за счет реакции конденсации олигомеров феноксазина и дегидрирование феноксазиновых структур с образованием сопряженных связей C=N. Выделяющийся при этом водород способствует восстановлению Co^{2+} до Co^0. В результате формируется наноструктурированный композитный материал, в котором наночастицы Co диспергированы в полимерной матрице. По данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы Co имеют размеры $4 < d < 14$ нм. Исследование магнитных и термических свойств нанокомпозита Co/ПФОА показало, что полученный наноматериал является суперпарамагнитным и термостабильным.

Гибридные полимерные наноматериалы занимают особое место среди перспективных материалов благодаря набору физико-химических свойств. Гибридные наноматериалы, включающие полимеры с системой сопряжения, способны проявлять превосходные электрические, магнитные и электрохимические свойства. Это делает их перспективными для использования в системах магнитной записи информации, органической электронике и электрореологии, медицине, при создании электромагнитных экранов, контрастирующих материалов для магниторезонансной томографии, микроэлектромеханических систем, перезаряжаемых батарей, сенсоров и биосенсоров, суперконденсаторов и др.

В настоящей работе впервые разработан одностадийный метод синтеза гибридного металлополимерного нанокомпозита на основе полифеноксазина (ПФОА) и наночастиц Co. Синтез гибридных нанокомпозитов осуществляли путем химических превращений ПФОА в присутствии кобальта (II) уксуснокислого $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ в инертной атмосфере под действием ИК-излучения. ПФОА представляет собой полулестничный гетероциклический полимер, содержащий, наряду с атомами азота, атомы кислорода, участвующие в общей системе полисопряжения. Молекулярная масса ПФОА $M_w = 3.7 \times 10^4$. Выбор полимера обусловлен его высокой термостабильностью (до 400 °С на воздухе, а в инертной атмосфере при 1000 °С остаток составляет 51%) [1]. Использование для осуществления химических и структурных превращений ИК-излучения вместо обычно применяемого термического воздействия позволяет резко повысить скорость химических реакций и тем самым значительно сократить время процесса (в

зависимости от условий синтеза продолжительность процесса может колебаться от 2 до 10 мин) [2-6].

Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что при ИК нагреве ПФОА в присутствии кобальта (II) уксуснокислого $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ в инертной атмосфере при 500–650 °С одновременно происходит рост полимерной цепи и дегидрирование феноксазиновых структур с образованием сопряженных связей С=N.



Установлено, что в условиях ИК нагрева в присутствии кобальта (II) уксуснокислого рост полимерной цепи происходит за счет реакции конденсации олигомеров феноксазина. Содержание низкомолекулярных олигомеров в ПФОА подтверждается данными ТГА и ДСК [1]. На кривой ТГА наблюдается потеря массы при 230 °С, связанная с разложением низкомолекулярной фракции, содержащейся в полимере. На термограмме ДСК ПФОА также имеется эндотермический пик при 285 °С, связанный с разложением.

По данным ИК-Фурье спектроскопии о росте полимерной цепи свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения при 739 см–1, относящейся к неплоским деформационным колебаниям связей δС–Н 1,2-замещенного бензольного кольца концевых групп, т. е. заметно уменьшается количество концевых групп полимера. Полосы поглощения при 869 и 836 см–1 обусловлены неплоскими деформационными колебаниями связей δС–Н 1,2,4-замещенного бензольного кольца (рис. 1). Наличие этих полос свидетельствует о том, что рост полимерной цепи протекает по типу С–С - присоединения в пара-положении фенильных колец по отношению к азоту [1].

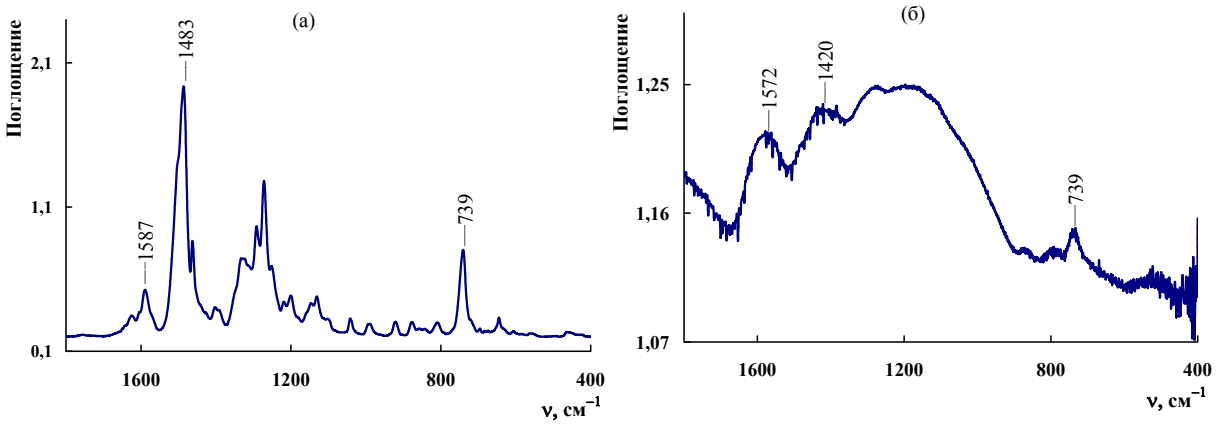


Рис. 1. ИК-спектры ПФОА (*а*) и нанокомпозита Co/ПФОА, полученного при температуре образца 500 °С в течение 10 мин (*б*) в области поглощения неплоских деформационных колебаний связей $\delta_{C–H}$ ароматических колец

Об образовании сопряженных связей C=N свидетельствует сдвиг и уширение полос при 1587 и 1483 см–1, соответствующие валентным колебаниям связей νC–C в ароматических кольцах (рис. 1). Полоса поглощения при 3380 см–1, соответствующая валентным колебаниям связей νN–H в фениленаминовых структурах практически исчезает. Полоса около 3055 см–1 в ПФОА относится к валентным колебаниям связей νC–H бензольного кольца. Появляется полоса поглощения при 3420 см–1, указывающая на присутствие воды (рис. 2). Выделяющийся при этом водород способствует восстановлению Co2+ до Co0. В результате формируется наноструктурированный композитный материал, в котором наночастицы Co диспергированы в полимерной матрице [7-9].

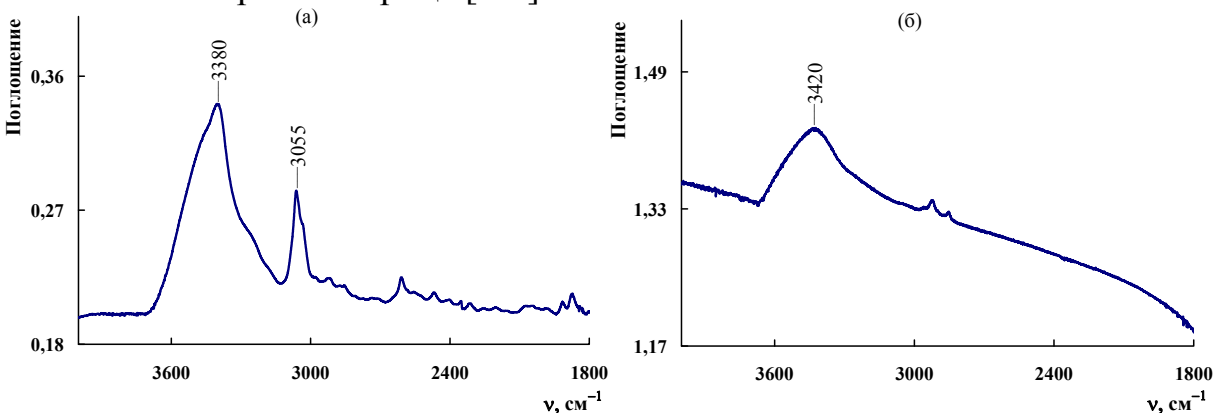


Рис. 2. ИК-спектры ПФОА (*а*) и нанокомпозита Co/ПФОА, полученного при температуре образца 500 °С в течение 10 мин (*б*) в области поглощения валентных колебаний связей $\nu_{N–H}$ и $\nu_{C–H}$

На дифрактограммах нанокомпозита идентифицируются пики отражения наночастиц *β*-Co с кубической гранецентрированной решеткой в области углов рассеяния 2θ = 68.35°, 80.65° (рис. 3). По результатам рент-

геноструктурного анализа рассчитано распределение по размерам кристаллитов Co. На рис. 4 представлено распределение по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) в наночастицах Co. Кривые распределения по размерам узкие. Около 90–95% кристаллитов Co имеют размеры до 5 нм. Металлополимерный нанокомпозит Co/ПФОА представляет собой черный порошок, нерастворимый в органических растворителях.

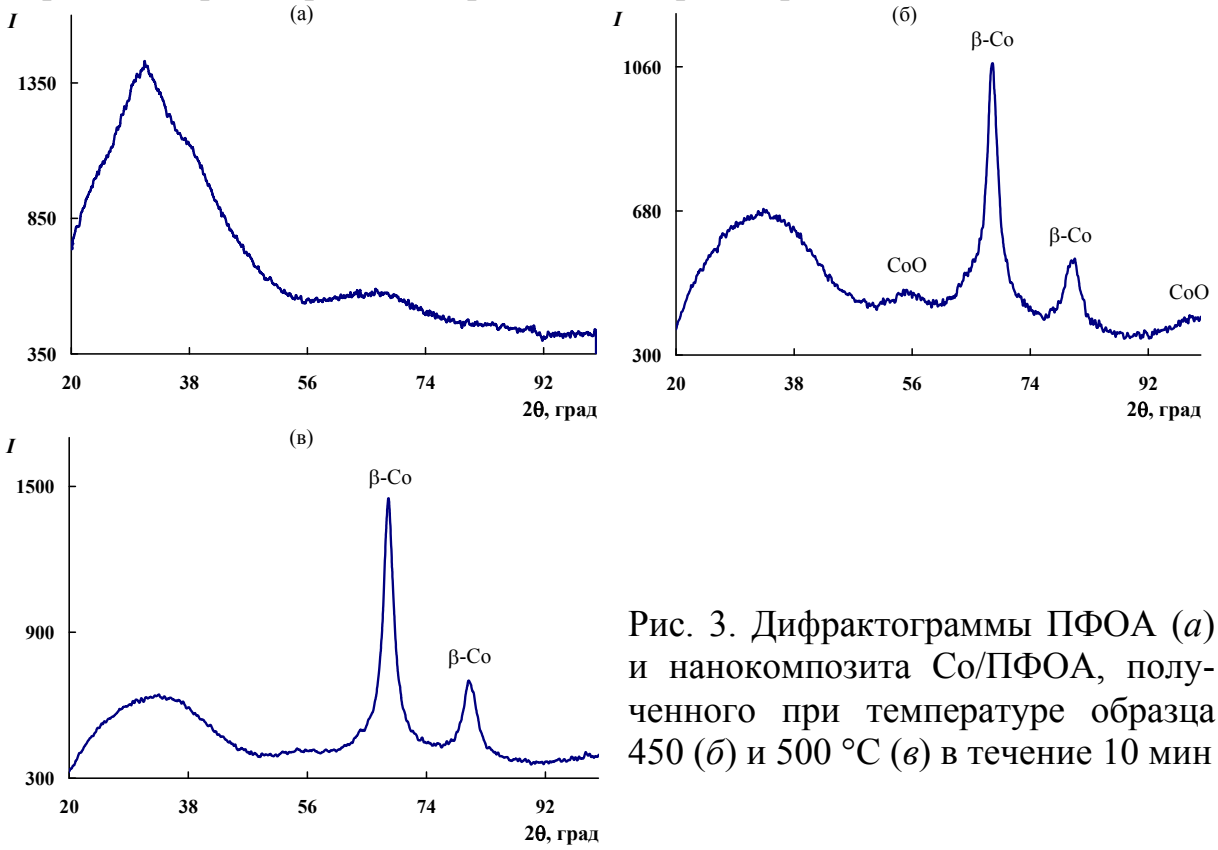


Рис. 3. Дифрактограммы ПФОА (*а*) и нанокомпозита Co/ПФОА, полученного при температуре образца 450 (*б*) и 500 °C (*в*) в течение 10 мин

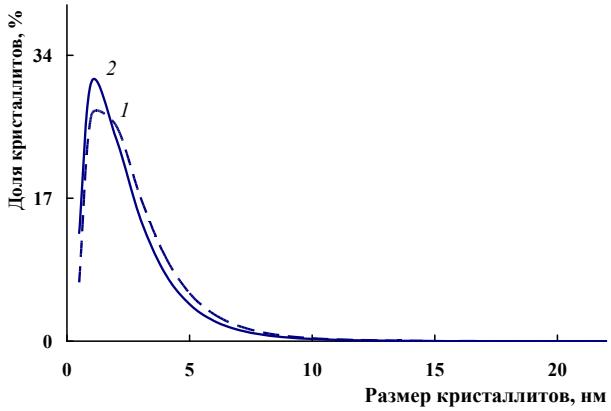


Рис. 4. Распределение по размерам кристаллитов Co в нанокомпозите Co/ПФОА, полученном при температуре образца 500 (*1*) и 650 °C (*2*) в течение 10 мин

При исследовании влияния температуры образца на структуру нанокомпозита Co/ПФОА установлено, что при $T < 500$ °C в нанокомпозите наряду с наночастицами Co, присутствуют наночастицы CoO в области углов рассеяния 2θ = 55.61°, 65.32°, 99.05° (рис. 3б). При этом увеличение времени прогрева в интервале 2–30 мин не приводит к полному восстановлению CoO до Co.

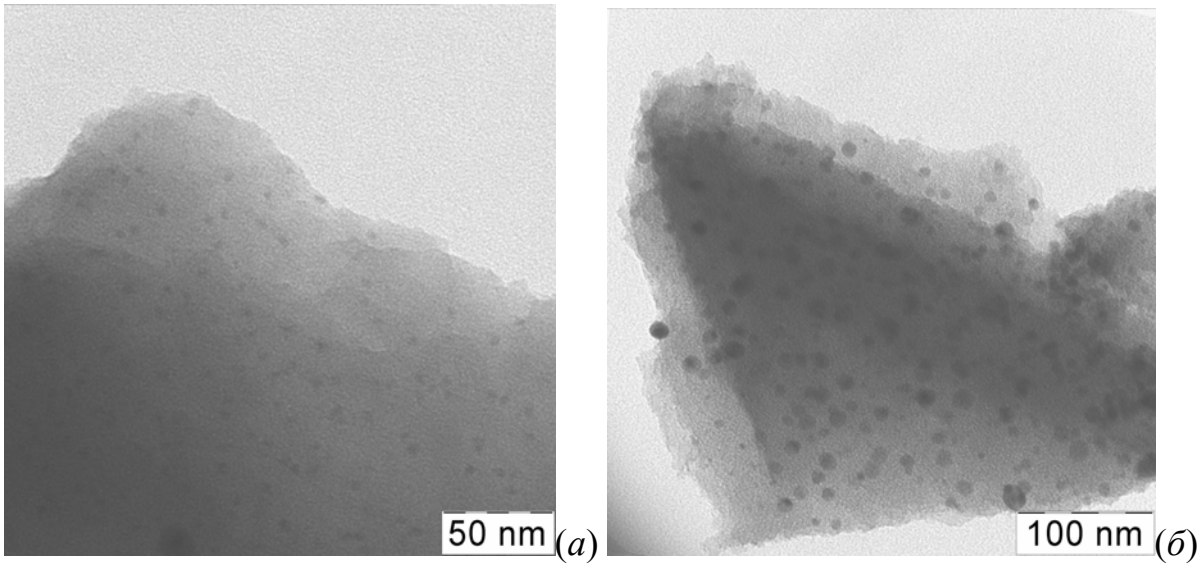


Рис. 4. ПЭМ изображения нанокомпозита Co/ПФОА, полученного при температуре образца 500 (*а*) и 650 °C (*б*) при [Co] = 10 мас. % по загрузке

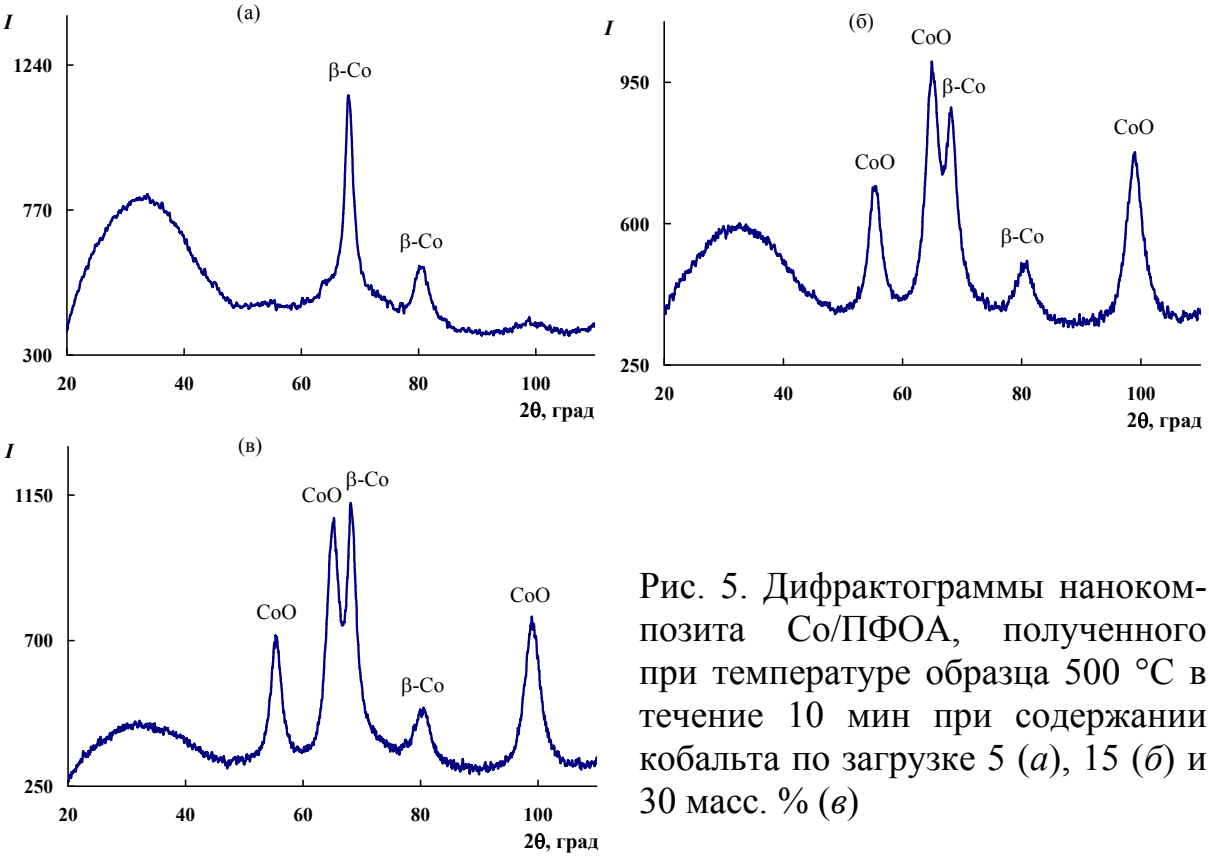


Рис. 5. Дифрактограммы нанокомпозита Co/ПФОА, полученного при температуре образца 500 °C в течение 10 мин при содержании кобальта по загрузке 5 (*а*), 15 (*б*) и 30 масс. % (*в*)

В инертной среде при температуре образца в интервале 500–650 °C и длительности ИК нагрева 10 мин регистрируются только наночастицы металлического Co. По данным ААС содержание кобальта в нанокомпозите, полученном при 550 °C, составляет 22.6 мас. %. На рис. 4 представлены микрофотографии нанокомпозита Co/ПФОА. При температуре образца 500 °C образуются наночастицы Co сферической формы с размерами 4 нм

(рис. 4а). Увеличение температуры образца до 650 °С приводит к образованию наночастиц с размерами $4 < d < 14$ нм.

При исследовании влияния концентрации Co на структуру нанокомпозита Co/ПФОА показано, что при концентрациях кобальта по загрузке [Co] = 5–10 масс. % при $T = 500$ °С на дифрактограммах нанокомпозита регистрируются только наночастицы металлического Co. При увеличении концентрации кобальта до [Co] = 15–30 масс. % преобладают наночастицы CoO (рис. 5).

Удельная поверхность нанокомпозита Co/ПФОА, полученного при 600 °С, определена методом BET surface area test. В табл. 1 приведены данные BET нанокомпозита по сравнению с ПФОА. Удельная поверхность нанокомпозита Co/ПФОА выше полимера и достигает 75.2 м^2/г. Объем пор: 0.04 см^3/г; средний размер пор: 2 нм.

Таблица 1. Данные BET нанокомпозита Co/ПФОА и ПФОА

Образцы	Удельная поверхность, м^2/г	Объем пор, см^3/г	Средний размер пор, Å
Co/ПФОА	75.2	0.04	21
ПФОА	13.7	0.013	39

Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что полученные нанокомпозиты Co/ПФОА проявляют гистерезисный характер перемагничивания. Зависимость намагниченности от величины приложенного магнитного поля представлена на рис. 6. В табл. 2 приведены значения основных магнитных характеристик нанокомпозита, полученного при 500 и 650 °С. Установлено, что при повышении температуры образца уменьшаются коэрцитивная сила H_C и коэффициент прямоугольности петли гистерезиса κ_n, представляющий собой отношение остаточной намагниченности M_R к намагниченности насыщения M_S. Это связано с увеличением доли магнитных наночастиц в нанокомпозите за счет восстановления CoO до Co при высоких температурах. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса κ_n составляет 0.116–0. Полученная величина $M_R/M_S = 0.116$–0 характерна для одноосных, однодоменных частиц и свидетельствует о суперпарамагнитном поведении гибридного нанокомпозита [7-9].

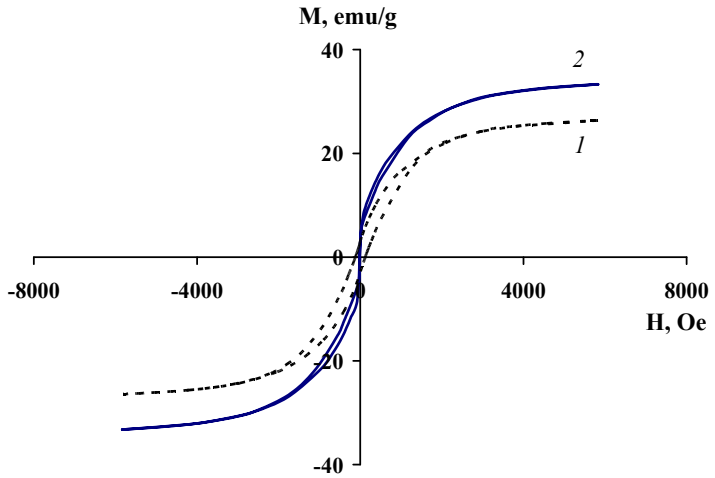


Рис. 6. Намагниченность нанокомпозита Co/ПФОА, полученного при температуре образца 500 (*1*) и 650 °C в течение 10 мин (*2*), как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре

Таблица 2. Магнитные характеристики нанокомпозита Co/ПФОА

T, °C	H_C, Oe	M_S, emu/g	M_R, emu/g	M_R/M_S
500	134	26.33	3.05	0.116
650	0	33.33	0	0

H_C – коэрцитивная сила, M_S – намагниченность насыщения, M_R – остаточная намагниченность.

Термическая стабильность нанокомпозита Co/ПФОА исследована методами ТГА и ДСК. На рис. 6 показана температурная зависимость уменьшения массы нанокомпозита Co/ПФОА по сравнению с ПФОА при нагревании до 1000 °C в токе азота и на воздухе. Нанокомпозит Co/ПФОА характеризуется исключительно высокой термостабильностью. 7%-ная потеря массы при 116 °C связана с удалением воды, что также подтверждается данными ДСК (рис. 7). На термограмме ДСК нанокомпозита Co/ПФОА в этой области температур присутствует эндотермический пик. При повторном нагревании этот пик отсутствует. После удаления воды масса нанокомпозита Co/ПФОА не изменяется вплоть до 300 °C. Отсутствие потери массы в данной области температур в нанокомпозите связано с тем, что в ходе синтеза нанокомпозита происходит реакция конденсации олигомеров феноксазина, приводящая к росту полимерной цепи. В отличие от нанокомпозита Co/ПФОА в ПФОА наблюдается потеря массы при 230 °C, связанная с разложением низкомолекулярных олигомеров, содержащихся в полимере, что подтверждается данными ДСК [1].

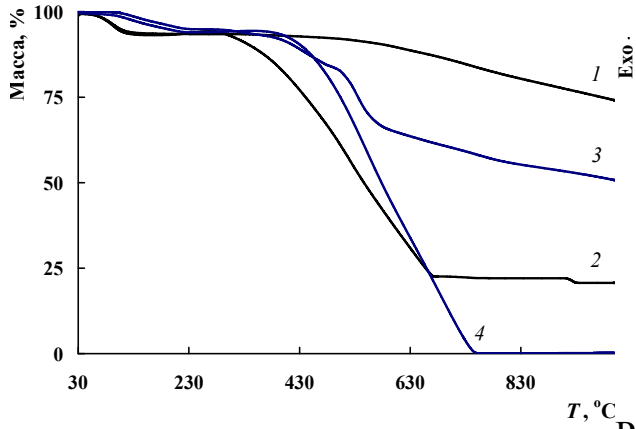


Рис. 6. Уменьшение массы нанокомпозита Co/ПФОА (*1*, *2*) и ПФОА (*3*, *4*) при нагревании до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в токе азота (1, *3*) и на воздухе (*2*, *4*)

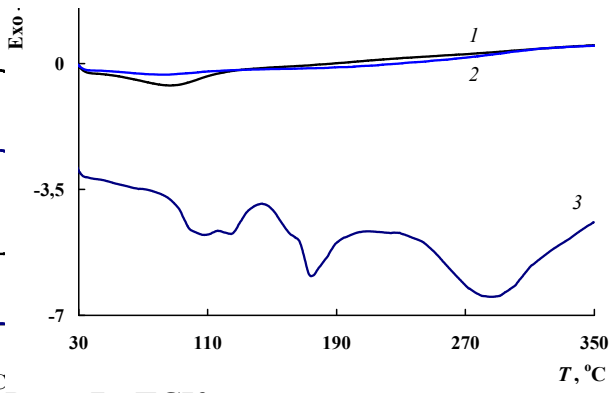


Рис. 7. ДСК-термограммы нанокомпозита Co/ПФОА (*1*, *2*) и ПФОА (*3*) при нагревании в токе азота до 350 °С со скоростью 10 °С/мин (*1*, *3* – первое нагревание, *2* – второе нагревание)

На термограмме ДСК ПФОА имеется эндотермический пик при 285 °С, связанный с разложением (рис. 7, кривая 3). Отсутствие эндотермического пика при повторном нагревании на термограмме ДСК полимера исключает плавление при 285 °С. По данным рентгенофазового анализа ПФОА является аморфным полимером (рис. 3а).

В инертной среде в нанокомпозите Co/ПФОА наблюдается постепенная потеря массы и при 1000 °С остаток составляет 75%. В ПФОА при 1000 °С остаток составляет 51%. На воздухе нанокомпозит менее термостабилен, чем ПФОА. Основные процессы термоокислительной деструкции ПФОА начинаются при 430 °С, а нанокомпозита Co/ПФОА – при 330 °С. ПФОА теряет половину первоначальной массы при 580 °С, а нанокомпозит – при 546 °С.

Таким образом, в результате исследования термических превращений ПФОА в присутствии кобальта (II) уксуснокислого под действием ИК-излучения установлено, что формируется наноструктурированный композитный материал на основе ПФОА и наночастиц Co. Магнитные наночастицы имеют размеры $4 < d < 14$ нм, обеспечивающие выполнение критерия однодоменности. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $\kappa_n = 0.116–0$, что свидетельствует о значительной доле суперпарамагнитных частиц кобальта. Показано, что нанокомпозит Co/ПФОА характеризуется высокой термостабильностью. В инертной среде при 1000 °С остаток составляет 75%. Удельная поверхность нанокомпозита Co/ПФОА достигает 75.2 м^2/г.

Литература

1. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2011. № 8. С. 1625.

2. Ozkan S.Zh., Kozlov V.V., Karpacheva G.P. // J. Balkan Tribologcal Association. 2010. V. 16. № 3. P. 393.
3. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Козлов В.В. // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 187.
4. Озкан С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 11-12. С. 78.
5. Karpacheva G., Ozkan S. // Procedia Materials Science. 2013. V. 2. P. 52.
6. Озкан С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Чернавский П.А., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 7-8. С. 34.
7. Karpacheva G.P., Ozkan S.Zh., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A., Eremeev I.S., Efimov M.N., Ivantsov M.I., Bondarenko G.N. // Eur. Chem. Bull. 2015. V. 4. № 3. P. 135.
8. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P. // Advances in Nanotechnology. Eds: Z. Bartul and J. Trenor. Nova Science Publishers, Inc. New York. ISBN: 978-1-63482-367-8. 2015. V. 13. Chapter 7. P. 171.
9. Карпачева Г.П., Озкан С.Ж. Заявка № 2015109461 о выдаче патента РФ от 18.03.2015 г. на изобретение «Металлополимерный дисперсный магнитный материал и способ его получения».

HYBRID THERMALLY STABLE MAGNETIC MATERIAL BASED ON POLYPHENOXAZINE AND CO NANOPARTICLES

Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Zhilyaeva N.A.

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow

During the IR heating of polyphenoxazine (PPOA) in the presence of cobalt (II) acetate $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ in an inert atmosphere at 500–650 °C the growth of the polymer chain via condensation of phenoxazine oligomers happens simultaneously with the dehydrogenation of phenoxazine structures followed by formation of conjugated C=N bonds. Hydrogen emitted during these processes contributes to the reduction of Co^{2+} to Co^0. As a result the nanostructured composite material in which Co nanoparticles are dispersed into the polymer matrix is formed. According to TEM Co nanoparticles have size $4 < d < 14$ nm. The investigation of magnetic and thermal properties of Co/PPOA nanocomposite has shown that the obtained nanomaterial is superparamagnetic and thermally stable.

УДК 541.64:542(943+952)

МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ГИБРИДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-АМИНО-7-МЕТИЛАМИНО-2-МЕТИЛФЕНАЗИНА И НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Жиляева Н.А.

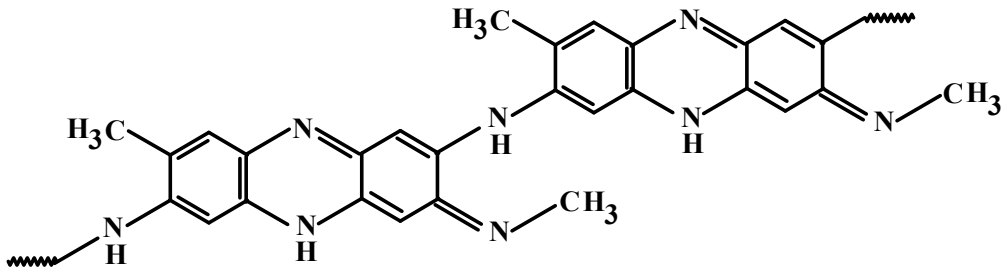
Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева, Москва

Впервые получены полимер-металл-углеродные нанокомпозиты на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина (ПАММФ) и наночастиц магнетита, закрепленных на одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ). Содержание ОУНТ в образцах 1–10 масс. %. По данным СЭМ и ПЭМ полимер формируется на поверхности Fe_3O_4/ОУНТ в виде сплошного полимерного покрытия. По данным ПЭМ наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры $2 < d < 8$ нм. Установлено, что полученный нанокомпозитный материал Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ является суперпарамагнитным и термостабильным. Электропроводность нанокомпозита значительно выше электропроводности ПАММФ.

Нанокомпозитные материалы, обладающие одновременно электрическими и магнитными свойствами, представляются весьма перспективными для современных технологий. При этом магнитные свойства обеспечиваются присутствием магнитных наночастиц, а электрические свойства обусловлены природой полимерного компонента гибридного наноматериала и присутствием углеродных нанотрубок. Такие нанокомпозитные материалы могут быть использованы в органической электронике и электрореологии, для создания микроэлектромеханических систем, тонкопленочных транзисторов, нанодиодов, модулей памяти, преобразователей энергии, плоских панелей дисплеев, датчиков и нанозондов, электрохимических источников тока, перезаряжаемых батарей, сенсоров и биосенсоров, суперконденсаторов, электрокатализаторов, солнечных батарей и других электрохимических устройств, а также в системах магнитной записи информации, медицине, гипертермии, для создания контрастирующих материалов для магниторезонансной томографии, электромагнитных экранов, для каталитического удаления органических загрязнителей воды в комбинации с магнитным сепарированием для очистки воды, как антистатические покрытия и материалы, поглощающие электромагнитное излучение в различных диапазонах длины волны и др.

В настоящей работе впервые разработан метод синтеза нанокомпозита на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина (ПАММФ) и наночастиц магнетита, закрепленных на одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ). ОУНТ производства “ООО Углерод Чг” получали электродуговым процессом с катализатором Ni/Y (d = 1.4–1.6 нм, l = 0.5–

1.5 мкм). Содержание ОУНТ в образцах 1–10 масс. % по отношению к мономеру. ПАММФ представляет собой полулестничный гетероциклический полимер, содержащий атомы азота, участвующие в общей системе полисопряжения [1].



Гибридные наноматериалы Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ получены в условиях *in situ* окислительной полимеризации 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин гидрохлорида (нейтрального красного) (АДМФГ) в водном растворе ацетонитрила в присутствии наночастиц Fe_3O_4, закрепленных на поверхности ОУНТ. Формирование гибридного дисперсного наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ включает: синтез наночастиц Fe_3O_4, закрепленных на ОУНТ, путем гидролиза смеси хлоридов железа (II) и (III) в соотношении 1:2 в растворе гидроксида аммония; закрепление мономера на поверхности предварительно полученного нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ, внесенного в реакционную среду синтеза наноматериала, с последующей *in situ* полимеризацией в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя [2].

Особенностью разработанного метода синтеза композитного наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ является то, что закрепление наночастиц магнетита на поверхности ОУНТ осуществляется непосредственно в щелочной среде получения наночастиц Fe_3O_4. При гидролизе смеси хлоридов железа (II) и (III) в растворе гидроксида аммония в присутствии ОУНТ одновременно происходит синтез наночастиц Fe_3O_4 и закрепление образовавшегося магнетита на поверхности ОУНТ. Проведенное методом РФА исследование структуры Fe_3O_4/ОУНТ позволило установить, что единственной металлсодержащей фазой в составе нанокомпозита является фаза Fe_3O_4, четко идентифицированная по пикам отражения в области углов рассеяния $2\theta = 45.97°$, 54.1°, 66.69°, 84.57°, 90.97°, 102.16°. Отсутствие на дифрактограммах пика отражения углеродной фазы объясняется невозможностью получения дифракционной картины от единичной плоскости ОУНТ. По данным ПЭМ наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры $6 < d < 15$ нм (рис. 1а).

Закрепление мономера на поверхности нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ с последующей *in situ* полимеризацией проводят в нейтральной среде. Для этого предварительно полученные наночастицы магнетита, закрепленные на ОУНТ, вносятся в реакционную среду синтеза наноматериала.

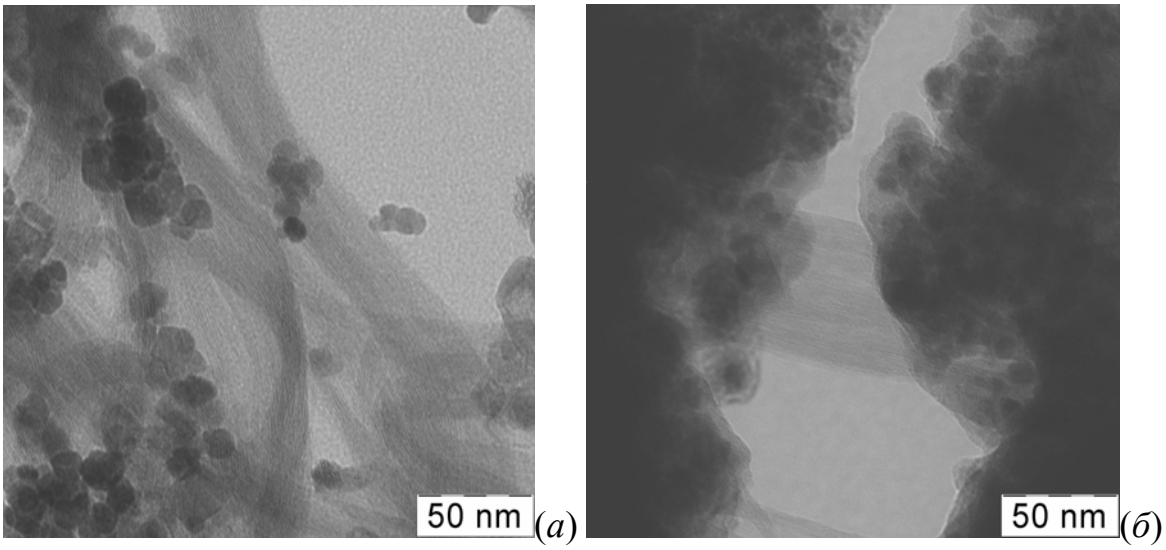


Рис. 1. ПЭМ изображения нанокомпозитов
Fe_3O_4/ОУНТ (*а*) и Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ (*б*)

Данные ИК-Фурье спектроскопии подтверждают закрепление мономера на поверхности Fe_3O_4/ОУНТ с образованием связи Fe–O. В ИК-Фурье спектрах наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ появляется полоса поглощения при 572 см$^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям связи Fe–O (рис. 2). При этом увеличение содержания Fe_3O_4 в нанокомпозите приводит к значительному росту интенсивности полосы при 572 см$^{-1}$, характеризующей связь Fe–O.

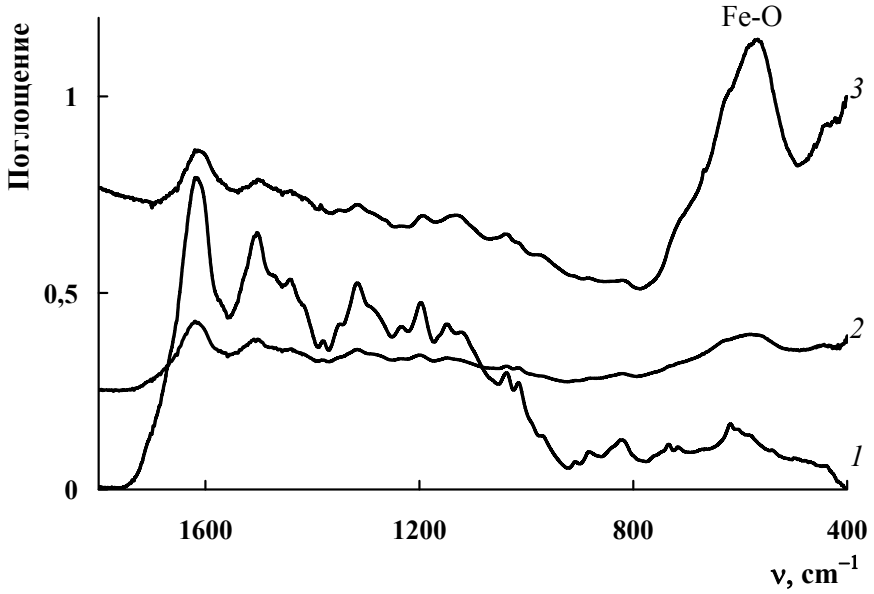


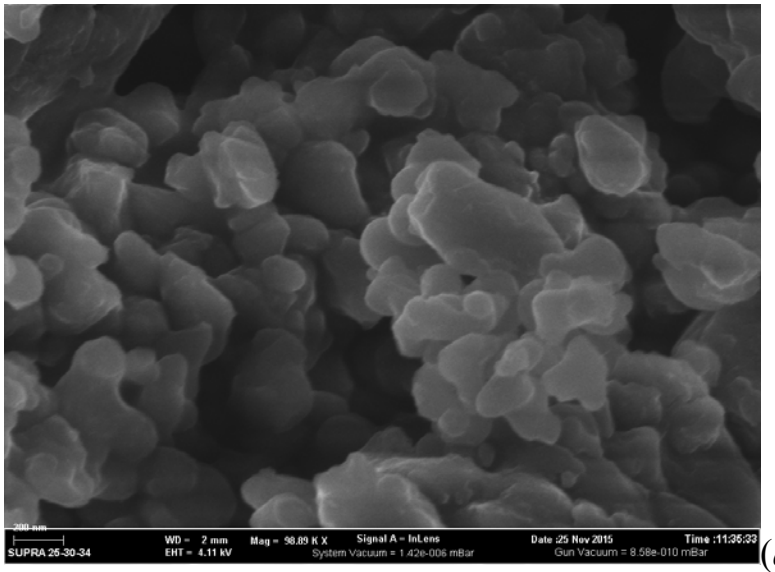
Рис. 2. ИК-спектры ПАММФ (*1*) и нанокомпозита
Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ, полученного при [Fe] = 17.6 (*2*) и 45.7% (*3*)

ИК-Фурье спектры показывают присутствие ПАММФ в нанокомпозитах. В ИК-спектрах нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ сохраняются все основные полосы, характеризующие химическую структуру ПАММФ.

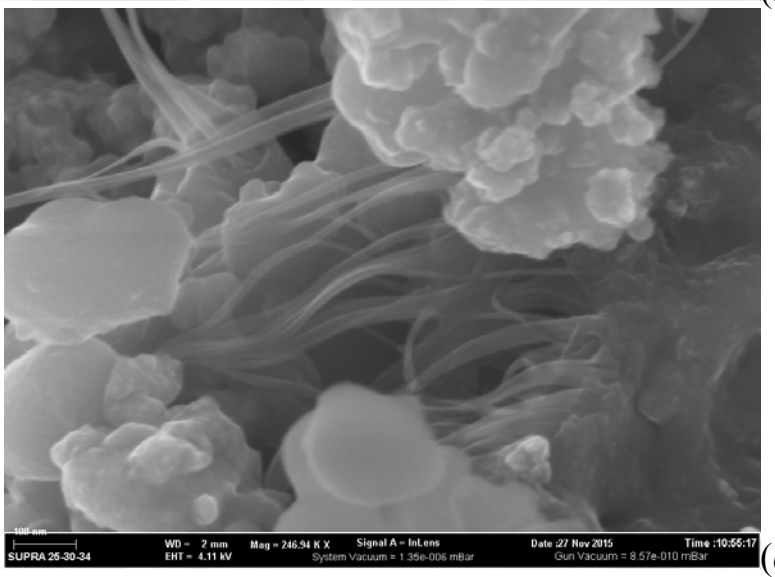
Характеристичным изменением в ИК-спектрах нанокомпозита по сравнению со спектром полимера также является расщепление полос при 1609 и 1500 см$^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям связей $\nu_{C–C}$ в ароматических кольцах. При этом увеличение содержания ОУНТ в нанокомпозите приводит к более выраженному расщеплению полос, характеризующих ароматические кольца. Это свидетельствует о взаимодействии планарных феназиновых звеньев ПАММФ с ароматическими структурами ОУНТ. В процессе *in situ* окислительной полимеризации АДМФГ планарные хиноидные звенья ПАММФ обеспечивают формирование полимерных цепей в непосредственной близости к поверхности ОУНТ, образуя на ней оболочку. По данным СЭМ и ПЭМ полимер формируется на поверхности Fe_3O_4/ОУНТ в виде сплошного полимерного покрытия (рис. 1б и 3). По данным РФА полимерное покрытие является аморфным.

Образование нанокомпозита на основе Fe_3O_4 подтверждено методом РФА. На дифрактограммах нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ четко идентифицируются пики отражения Fe_3O_4 в области углов рассеяния 2θ = 46.1°, 54.2°, 66.9°, 84.8°, 91.2°, 102.2° (рис. 4). По данным ПЭМ наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры $2 < d < 8$ нм (рис. 1б). По результатам РСА рассчитано распределение по размерам областей когерентного рассеяния в наночастицах Fe_3O_4. Около 95–97% кристаллитов Fe_3O_4 имеют размеры до 8 нм (рис. 5). Как видно на рис. 5, в нанокомпозите Fe_3O_4/ОУНТ кривая распределения по размерам ОКР более широкая. Только около 85% кристаллитов Fe_3O_4 имеют размеры до 8 нм.

Удельная поверхность нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ, определена методом BET surface area test. В табл. 1 приведены данные BET нанокомпозита по сравнению с ПАММФ, Fe_3O_4 и ОУНТ. Удельная поверхность нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ намного ниже значений ОУНТ и Fe_3O_4 и сравнима с полимером. Удельная поверхность нанокомпозита составляет 29.4 м^2/г. Объем пор: 0.06 см^3/г; средний размер пор: ~ 8 нм. Это связано с тем, что полимер формируется на поверхности Fe_3O_4/ОУНТ в виде сплошного полимерного покрытия.



(*а*)



(*б*)

Рис. 3. СЭМ изображения ПАММФ (*а*) и нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ, полученного при [Fe] = 17.6% (*б*)

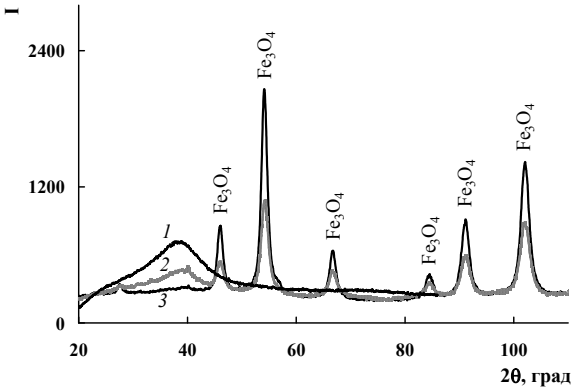


Рис. 4. Дифрактограммы ПАММФ (*1*) и нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ, полученного при [Fe] = 17.6 (*2*) и 45.7% (*3*)

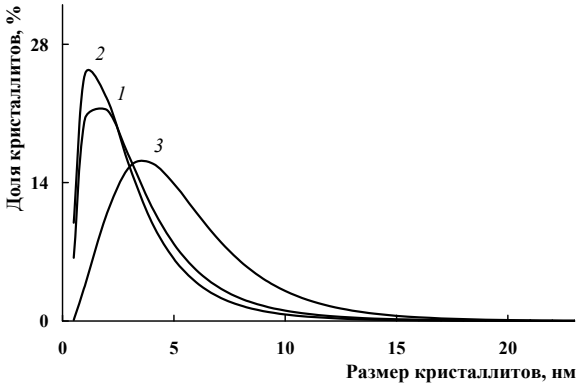


Рис. 5. Распределение по размерам кристаллитов Fe_3O_4 в нанокомпозите Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ, полученном при [Fe] = 17.6 (*1*) и 45.7% (*2*). (*3*) – Fe_3O_4/ОУНТ

Таблица 1. Данные BET

Образцы	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Средний размер пор, Å
Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ*	29.4	0.057	77
ПАММФ	15.9	0.022	56
Fe_3O_4	114.6	0.272	95
ОУНТ	1067.3	1.073	40

*[ОУНТ] = 10 мас. % относительно массы мономера, [Fe] = 45.7%.

Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что наноматериал Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ проявляет гистерезисный характер перемагничивания. Зависимость намагниченности от величины приложенного магнитного поля представлена на рис. 6. В табл. 2 приведены значения основных магнитных характеристик нанокомпозита. Как видно из таблицы намагниченность насыщения M_S зависит от концентрации железа и достигает 47.24 emu/g. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $\kappa_n = M_R/M_S \sim 0$, что свидетельствует о суперпарамагнитном поведении гибридного наноматериала [3-5].

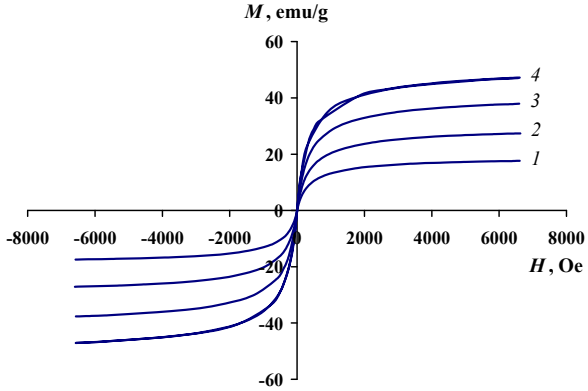


Рис. 6. Намагниченность нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре, где Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ получен при [Fe] = 17.6 (*1*), 26.6 (*2*), 42.4 (*3*) и 45.7% (*4*).

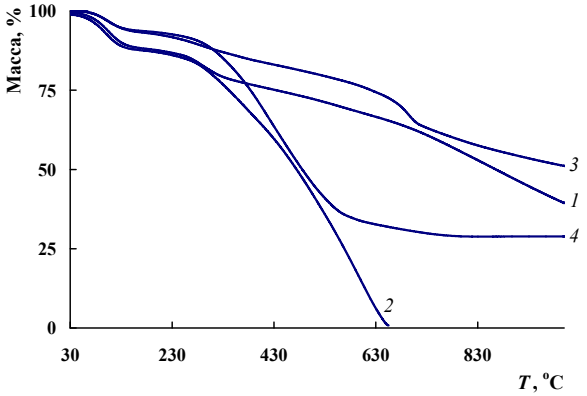


Рис. 7. Уменьшение массы ПАММФ (*1*, *2*) и нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ, полученного при [Fe] = 17.6% (*3*, *4*) при нагревании до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин в токе аргона (*1*, *3*) и на воздухе (*2*, *4*).

Таблица 2. Магнитные характеристики нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ ([ОУНТ]= 0 масс. % относительно массы мономера)

Fe, %*	H_C, Oe	M_S, emu/g	M_R, emu/g	M_R/M_S
17.6	0	17.65	0	0
26.6	0	27.41	0	0
42.4	0	37.94	0	0
45.7	1.1	47.24	0.24	0.005
61.2**	6	47.25	0.45	0.0095

*По данным ААС, **Fe_3O_4/ОУНТ. H_C – коэрцитивная сила, M_S – намагниченность насыщения, M_R – остаточная намагниченность.

Термическая стабильность нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ исследована методами ТГА и ДСК. На рис. 7 показана температурная зависимость уменьшения массы нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ по сравнению с ПАММФ при нагревании до 1000 °С в токе аргона и на воздухе. Как видно, характер кривых потери массы и температуры начала разложения образцов не меняется до 320 °С. При этом потеря массы при низких температурах связана с удалением влаги, что подтверждается данными ДСК. Термическая стабильность нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ немного выше, чем ПАММФ. ПАММФ теряет половину первоначальной массы в инертной атмосфере при 865 °С. В нанокомпозите Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ при 1000 °С остаток составляет 51%. Процессы термоокислительной деструкции начинаются при 315 °С; 50%-ная потеря массы полимера наблюдается при 475 °С, а нанокомпозита – при 485 °С.

Включение в состав наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ углеродных нанотрубок приводит к значительному повышению его электропроводности по сравнению с электропроводностью исходного полимера. Измеренная при комнатной температуре величина электропроводности ПАММФ $\sigma = 9.6 \times 10^{-9}$ См/см. Электропроводность σ наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ зависит от концентрации углеродных нанотрубок. С увеличением содержания ОУНТ от 3 мас. % до 10 мас. % проводимость σ наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ возрастает от 8.3×10^{-3} См/см до 2.4×10^{-2} См/см, соответственно, т.е. увеличивается на 6–7 порядков величины электропроводности по сравнению с ПАММФ.

Таким образом, окислительной полимеризацией *in situ* в водном растворе ацетонитрила в присутствии заранее внесенных в реакционную среду наночастиц магнетита, закрепленных на ОУНТ, получен мультифункциональный гибридный наноматериал Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ, демонстрирующий хорошие термические, электрические и магнитные свойства. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $\kappa_n = M_R/M_S \sim 0$, что свиде-

тельствует о суперпарамагнитном поведении гибридного наноматериала. Наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры $2 < d < 8$ нм. Намагниченность насыщения M_S = 17.65–47.24 emu/g. Электропроводность $\sigma = 8.3 \times 10^{-3} - 2.4 \times 10^{-2}$ См/см. Удельная поверхность нанокомпозита составляет 29.4 м^2/г. Наноматериал Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ теряет половину первоначальной массы на воздухе при 485 °С. В инертной атмосфере при 1000 °С остаток составляет 51%.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (код проекта 14-03-00404а).

Литература

1. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Колягин Ю.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2015. Т. 57. С. 113.
2. Озкан С. Ж., Карпачева Г.П. Заявка № 2016109210 о выдаче патента РФ от 15.03.2016 г. на изобретение «Нанокомпозитный магнитный материал на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина и наночастиц Fe3O4, закрепленных на одностенных углеродных нанотрубках, и способ его получения».
3. Еремеев И.С., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. С. 49.
4. Karpacheva G.P., Ozkan S.Zh., Eremeev I.S., Bondarenko G.N., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A. // Eur. Chem. Bull. 2014. V. 3. P. 1001.
5. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Eremeev I.S. // Advances in nanotechnology. Eds: Z. Bartul and J. Trenor. Nova Science Publishers, Inc. New York. ISBN: 978-1-63482-367-8. 2015. V. 13. Chapter 6. P. 161.

MULTIFUNCTIONAL HYBRID NANOMATERIAL BASED ON POLY-3-AMINE-7-METHYLAMINE-2-METHYLPHENAZINE AND FE_3O_4 NANOPARTICLES IMMOBILIZED ON SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Zhilyaeva N.A.

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow

Polymer-metal-carbon hybrid nanocomposites based on poly-3-amine-7-methylamine-2-methylphenazine (PAMMP) and magnetite nanoparticles immobilized on single-walled carbon nanotubes (SWCNT) were prepared for the first time. The content of SWCNT in the samples was 1–10 wt%. Uniform coating of Fe_3O_4/SWCNT with PAMMP was observed with both scanning and transmission electron microscopy. According to TEM Fe_3O_4 nanoparticles have size $2 < d < 8$ nm. It was found that the prepared nanocomposite material Fe_3O_4/SWCNT/PAMMP is superparamagnetic and thermally stable. The conductivity of nanocomposite is much higher than the conductivity of neat PAMMP.

УДК 541.64:542(943+952)

ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫЙ НАНОКОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

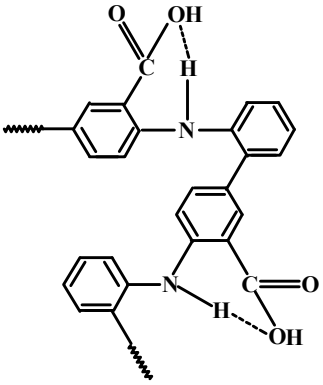
Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Иванов А.О.

Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева, Москва

Впервые получен гибридный наноматериал на основе полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Содержание ОУНТ в образцах 1–3 масс. %. По данным ПЭМ и СЭМ полимер формируется на поверхности ОУНТ в виде сплошного полимерного покрытия. По данным ЯМР ВМУ ^{13}C происходит взаимодействие между ПДФАК и углеродными нанотрубками. Полученный нанокомпозитный материал ОУНТ/ПДФАК является электропроводящим, термостабильным и образует в этиловом спирте стабильную суспензию.

Перспективы создания полимерных композитных материалов, включающих углеродные нанотрубки, связаны с расширением областей практического применения. Такие нанокомпозитные материалы, обладающие электрическими свойствами и высокой термостабильностью, могут быть использованы в органической электронике и электрореологии, в высокотемпературных процессах, например в качестве конструкционных материалов, защитных покрытий, носителей катализаторов в топливных элементах, наноэлектропроводов, электрохимических источников тока, перезаряжаемых и солнечных батарей, для создания микроэлектромеханических систем, тонкопленочных транзисторов, нанодиодов, модулей памяти, преобразователей энергии, плоских панелей дисплеев, датчиков и нанозондов, сенсоров и биосенсоров, суперконденсаторов и других устройств.

В настоящей работе впервые разработан метод синтеза полимер-углеродного нанокомпозита на основе полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). ОУНТ производства “ООО Углерод Чг” получали электродуговым процессом с катализатором Ni/Y (d = 1.4–1.6 нм, l = 0.5–1.5 мкм). ПДФАК представляет собой поликислоту, в структуре которой карбоксильные группы образуют внутримолекулярные водородные связи с аминогруппами вдоль всей полимерной цепи [1-3]. Анализ результатов спектральных исследований методами ИК-Фурье, ЯМР, электронной и рентгенофотоэлектронной спектроскопии позволяет представить химическую структуру ПДФАК следующим образом:



Гибридный наноматериал ОУНТ/ПДФАК получен в условиях *in situ* окислительной полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты в гетерофазной системе в присутствии органического растворителя – хлороформа. Формирование гибридного нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК включает закрепление мономера на поверхности ОУНТ с последующей *in situ* полимеризацией в щелочной среде.

В ИК-Фурье спектрах нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК сохраняются все основные полосы, характеризующие химическую структуру ПДФАК (рис. 1). Как и в ПДФАК, в нанокомпозите рост полимерной цепи осуществляется путем С–С - присоединения в 2- и 4-положениях фенильных колец по отношению к азоту. Полосы поглощения при 830 и 750 см$^{-1}$ обусловлены неплоскими деформационными колебаниями связей $\delta_{C–H}$ 1,2,4- и 1,2-замещенного бензольного кольца [1, 3]. Полосы поглощения при 1683 и 1227 см$^{-1}$ характеризуют группы СООН. При этом группы СООН ассоциируются с группой N–H (3239 см$^{-1}$) основной цепи.

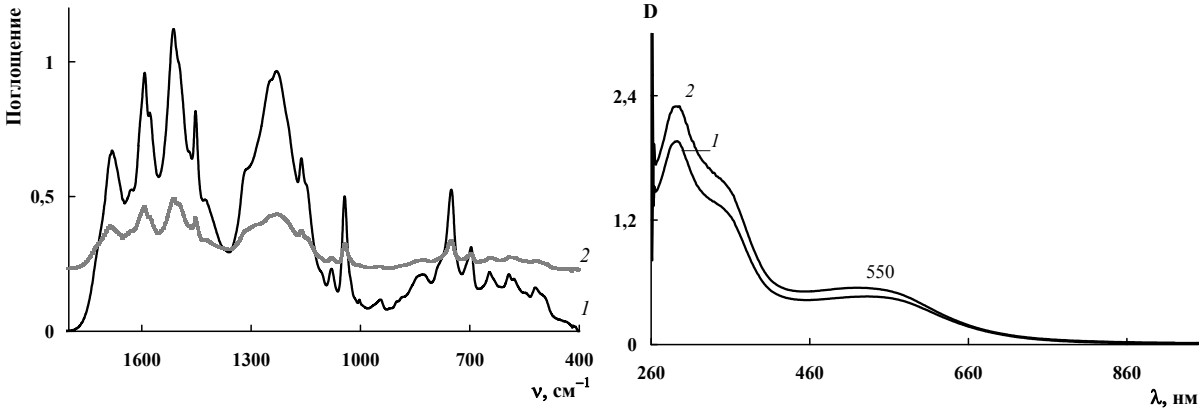


Рис. 1. ИК- и электронные спектры поглощения ПДФАК (*1*) и нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК, полученного при [ОУНТ] = 2 масс. % относительно массы мономера (*2*)

Карбоксильные группы вдоль всей полимерной цепи образуют внутримолекулярные водородные связи с аминогруппами, что подтверждено присутствием полосы поглощения в области 3288 см$^{-1}$ в ИК-спектрах и максимума λ_{max} = 550 нм в электронных спектрах поглощения (рис. 1).

Данные ЯМР ^{13}C твердого тела высокого разрешения ВМУ подтверждают предложенный выше характер роста полимерной цепи. Получены спектры ПДФАК и нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК на ядрах углерода (без переноса поляризации) (рис. 2).

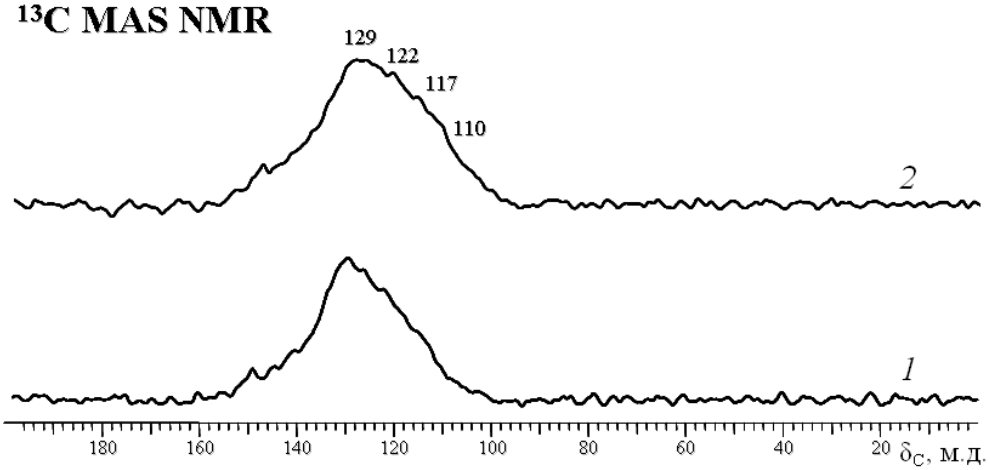


Рис. 2. Спектры ЯМР ВМУ ^{13}C ПДФАК (*1*) и нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК, полученного при [ОУНТ] = 2 масс. % относительно массы мономера (*2*)

В твердотельном спектре ЯМР ВМУ ^{13}C нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК в целом сохраняются сигналы, присутствующие в полимере. Оба спектра показывают широкие сигналы от 105 до 155 м.д. с максимумом при 129 м.д., которые характеризуют углеродные центры в бензольных кольцах. Сигнал в области 149 м.д. соответствует атомам углерода групп C–NH. Сигнал в районе 141 м.д. характеризует группы C–COOH.

Характеристичным изменением в спектре ЯМР ВМУ ^{13}C нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК по сравнению со спектром полимера является значительное уширение всех сигналов спектра, в особенности сигналов в области 129 м.д., а также увеличение интенсивности сигналов от 105 до 125 м.д. Это указывает на взаимодействие углеродных центров в области до 125 м.д. с углеродными нанотрубками, что приводит к уменьшению времени релаксации T1 этих центров.

Структура и морфология полученных гибридных наноматериалов исследованы методами РФА, ПЭМ и СЭМ. По данным СЭМ и ПЭМ полимер формируется на поверхности ОУНТ в виде сплошного полимерного покрытия (рис. 3 и 4). По данным РФА полимерное покрытие является аморфным.

Присутствие в реакционной среде органического растворителя – хлороформа – приводит к изменению морфологии ПДФАК [3]. Так как в гетерофазной системе рост полимерной цепи происходит в растворе гидроксида аммония с постепенным переходом мономера из органической фазы в водную, на месте капель хлороформа образуются каверны, что подтверждено методом СЭМ (рис. 3).

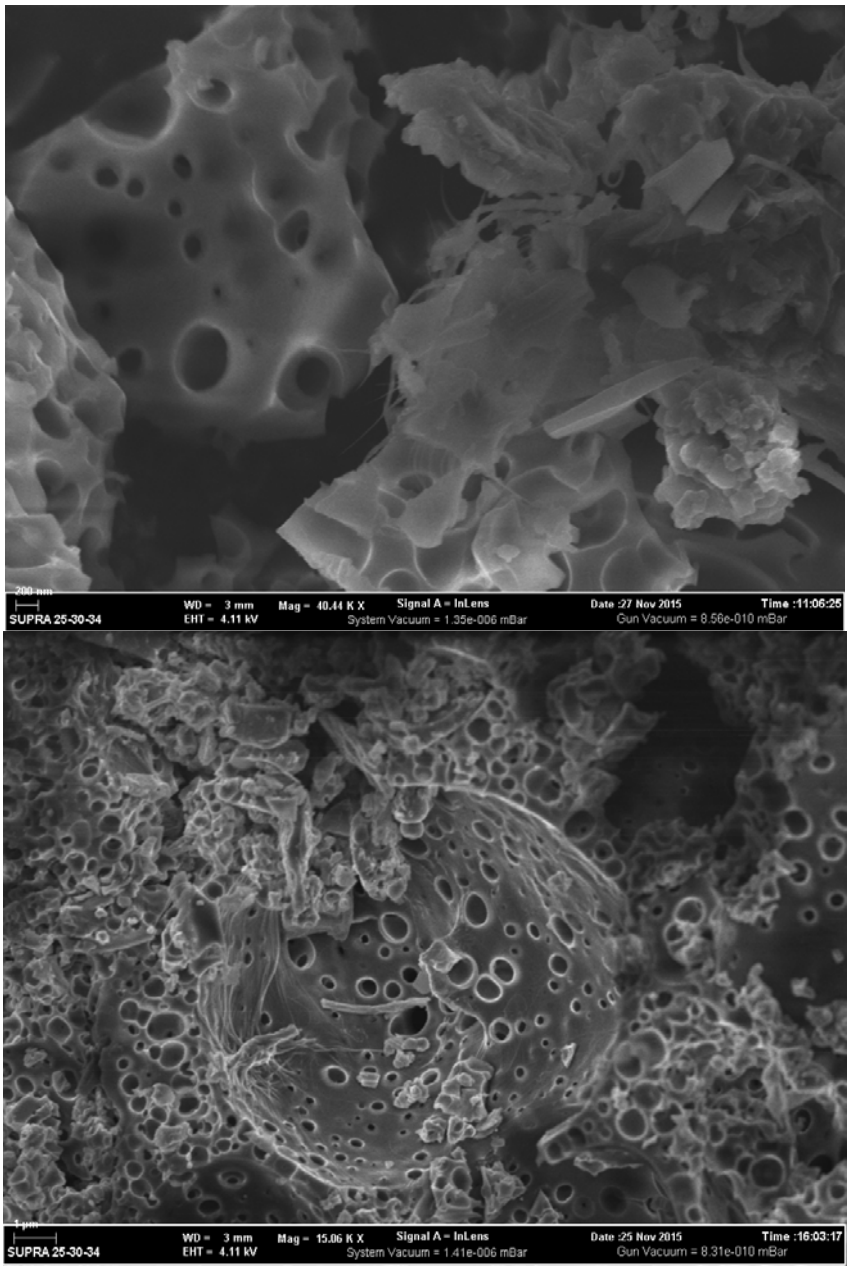


Рис. 3. СЭМ изображения нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК, полученного при [ОУНТ] = 2 масс. % относительно массы мономера

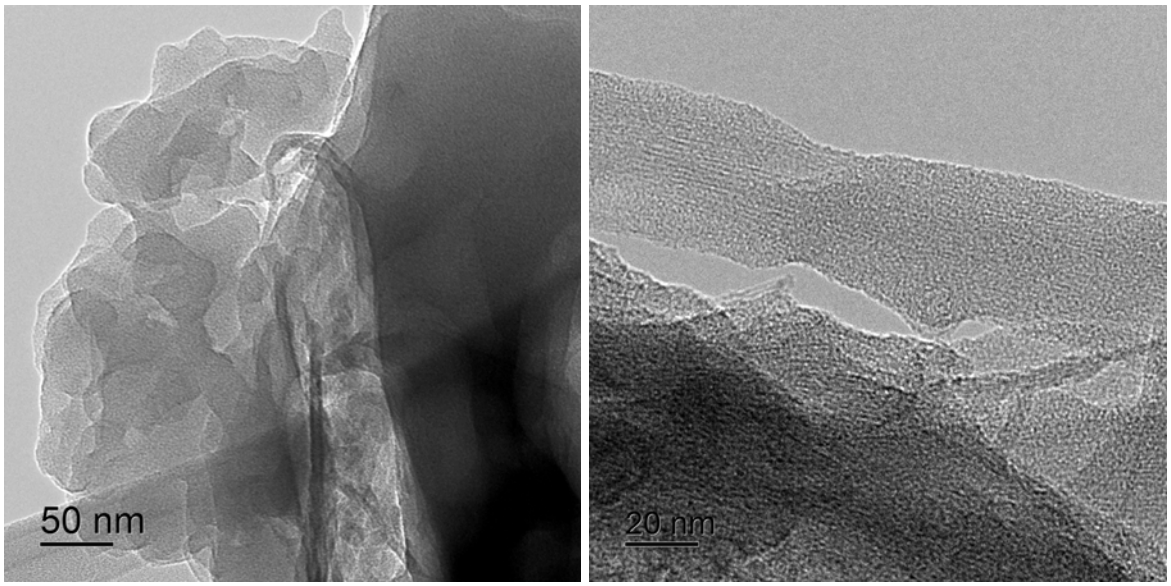


Рис. 4. ПЭМ изображения нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК, полученного при [ОУНТ] = 3 масс. % относительно массы мономера

Полученный нанокомпозит ОУНТ/ПДФАК образует в этиловом спирте стабильную суспензию, тогда как ОУНТ, диспергированные в этиловом спирте, начинают оседать на дно с первых минут (рис. 5). Таким образом, благодаря тому, что ПДФАК препятствует агрегированию ОУНТ, обеспечивается стабильность суспензии в течение длительного времени (по крайней мере, более трех месяцев).

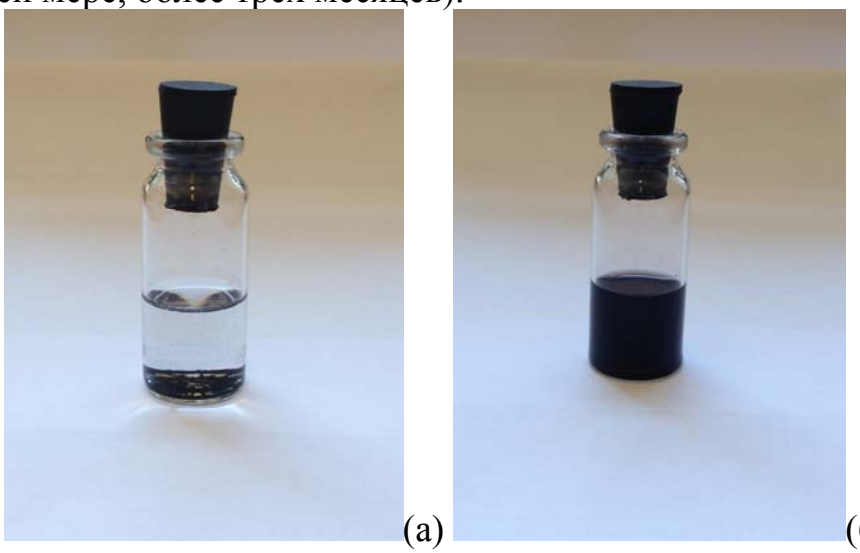


Рис. 5. Суспензии ОУНТ (*а*) и нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК (*б*) в этиловом спирте

Термическая стабильность нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК исследована методами ТГА и ДСК. На рис. 6 показана температурная зависимость уменьшения массы нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК по сравнению с ПДФАК при нагревании до 1000 °С в токе аргона и на воздухе. В табл. приведены значения основных термических характеристик нанокомпозита.

Как видно, кривые потери массы имеют ступенчатый характер. Потеря массы при низких температурах (~90 °С) связана с удалением влаги, что также подтверждается данными ДСК (рис. 7). Потеря массы при ~170 °С связана с удалением групп СООН [1, 3]. На термограммах ДСК в этой области температур присутствует экзотермический пик, связанный с разложением. При повторном нагревании этот пик отсутствует. Термическая стабильность нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК выше, чем полимера. Нанокомпозит ОУНТ/ПДФАК теряет половину первоначальной массы в инертной атмосфере при 835 °С, а ПДФАК – при 660 °С.

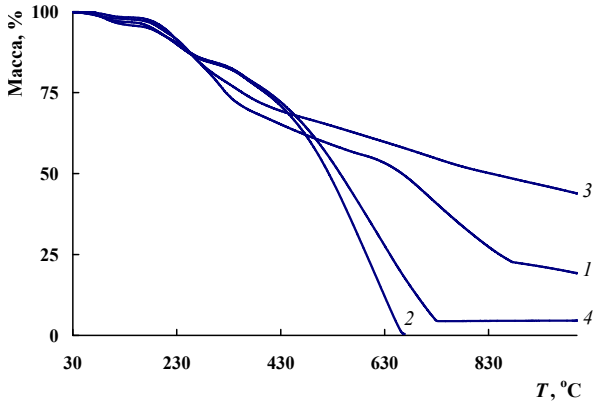


Рис. 6. Уменьшение массы ПДФАК (*1*, *2*) и нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК, полученного при [ОУНТ] = 3 масс. % относительно массы мономера (*3*, *4*) при нагревании до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в токе аргона (*1*, *3*) и на воздухе (*2*, *4*)

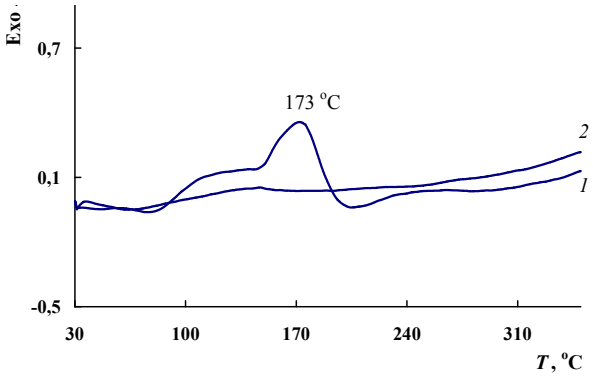


Рис. 7. ДСК-термограммы нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК, полученного при [ОУНТ] = 3 масс. % относительно массы мономера (*1*, *2*) при нагревании в токе азота до 350 °С со скоростью 10 °С/мин (*1* – первое нагревание, *2* – второе нагревание)

Таблица. Термические свойства материалов

T, °С	ПДФАК	ОУНТ/ПДФАК
**T* материала, °С (на воздухе / в аргоне)	522 / 660	545 / 835
**Остаток, % (на воздухе / в аргоне)	0 / 19	4.6 / 44

**T* – 50% потеря массы, **остаток при 1000 °С.

Включение в состав наноматериалов ~ 1–3% электропроводящих углеродных нанотрубок приводит к увеличению на 3–6 порядков величины электропроводности нанокомпозитов ОУНТ/ПДФАК (от 1.9×10^{-6} См/см до 3.6×10^{-3} См/см) по сравнению с ПДФАК (8.4×10^{-9} См/см).

Таким образом, окислительной полимеризацией *in situ* в гетерофазной системе в присутствии ОУНТ получен гибридный термостойкий наноматериал на основе ПДФАК. Полученный нанокомпозит ОУНТ/ПДФАК характеризуется высокой термостабильностью, превышающей термостабильность ПДФАК. ПДФАК теряет половину первоначальной массы в инертной атмосфере при 660 °С, а нанокомпозит – при 835 °С. В зависимо-

сти от концентрации углеродных нанотрубок электропроводность наноматериала ОУНТ/ПДФАК на 3–6 порядков величины выше электропроводности ПДФАК и достигает 3.6×10^{-3} См/см. Полученный нанокомпозит ОУНТ/ПДФАК образует в этиловом спирте стабильную суспензию.

Литература

1. Озкан С.Ж., Еремеев И.С., Карпачева Г.П., Прудскова Т.Н., Веселова Е.В., Бондаренко Г.Н., Шандрюк Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55. С. 321.
2. Ozkan S.Zh., Eremeev I.S., Karpacheva G.P. // Aniline: structural/physical properties, reactions and environmental effects. Eds. K. Hernandez and M. Holloway. Nova Science Publishers, Inc. New York. ISBN: 978-1-62417-417-9. 2013. Chapter 5. P. 127.
3. Ozkan S.Zh., Eremeev I.S., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N. // Open J. Polym. Chem. 2013. V. 3. P. 63.

POLYMER-CARBON NANOCOMPOSITE MATERIAL BASED ON POLYDIPHENYLAMINE-2-CARBOXYLIC ACID AND SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Ivanov A.O.

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow

Hybrid nanomaterial based on polydiphenylamine-2-carboxylic acid (PDPACA) and single-walled carbon nanotubes (SWCNT) was prepared for the first time. The content of SWCNT in the samples was 1–3 wt%. According to TEM and SEM the polymer forms on the surface of SWCNT in the form of a uniform polymer coating. According to ^{13}C MAS NMR interaction between PDPACA and carbon nanotubes occurs. The obtained SWCNT/PDPACA nanocomposite material is conductive, thermally stable and forms a stable suspension in ethanol.

УДК 666.112; 666.11.01

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДА НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Старцев Ю.К.[1,2], Пронкин А.А.[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург
[2]Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации, Санкт-Петербург

Приведен анализ экспериментальных методов определения вида частиц, переносящих заряд в оксидных стёклах. Получены экспериментальные результаты для щелочесодержащих стекол различных систем. Сравнение результатов с опубликованными данными других авторов показало, что даже в щелочесодержащих стеклах наиболее вероятно, что частицами, переносящими заряд, являются протоны и ионы гидроксила.

Ключевые слова: *носители тока в стеклах, проводимость стекла*

Введение

Потребности науки и техники длительное время удовлетворяли сведения о том, что многочисленные оксидные стёкла (с точностью 0.5 – 2.0 %) обладают униполярной катионной проводимостью. В последние годы были разработаны новые классы стёкол, обладающих анионной проводимостью. Наиболее полные сведения о проводимости стекол и их расплавов содержатся в базе данных SciGlass [1]. В связи с тем, что классические методики (наиболее полных обзор приведен в [2]), используемые для определения типа носителей тока и их чисел переноса (методика Гитторфа) или определения доли участия в процессах переноса электричества уже известных видов носителей тока (метод подвижной границы, метод ЭДС) являются трудоёмкими, были предприняты попытки их упростить, приспособить для какого-либо конкретного случая. К сожалению, подобного рода «упрощения», либо перенесение методики с одного объекта на другой, зачастую сопровождаются разного рода ошибками [3].

Выполнив корректно постановку методики и экспериментов, авторы поставили цель найти по возможности все числа переноса носителей заряда в оксидных системах, используемых теперь в микроэлектронике и нанотехнологии. Ввиду выхода объема за рамки публикации, часть графического и табличного представления результатов приведена в докладе.

Общие представления о переносе зарядов в стеклах

В обычных условиях носители тока в стеклах появляются или исчезают только в электродных реакциях. В объёме электролита эти явления не могут наблюдаться. Поэтому для бинарного одно-одновалентного электролита можно строго определить долю участия каждой частицы в переносе электрического тока – число переноса j-го носителя тока, если известны значения одной из следующих пар соотношений

$$t_j = \frac{q_j}{q} = \frac{u_j}{\sum_j u_j} = \frac{\sigma_j}{\sigma} = \frac{D_j}{\sum_j D_j}, \qquad (1)$$

где q_j – количество электричества, перенесённое j-м ионом в процессе электролиза, u_j – подвижность j-того иона, а σ_j – молярная электрическая проводимость, обусловленная миграцией j-того иона, σ - молярная электрическая проводимость электролита.

Используя уравнение Нернста-Эйнштейна, связывающее коэффициенты самодиффузии катионов и анионов (D_j) со значениями ионных проводимостей, можно получить:

$$t_j = D_j / \sum D_j \qquad (2)$$

Процесс прохождения электрического тока через электролит связан с переносом массы. Поток заряженных частиц, движущихся в объёме электролита, ограничивается условием электронейтральности

$$\sum_i \left(z_i \cdot C_i\right) = 0, \qquad (3)$$

где z_i – заряд, а C_i – концентрация i-го носителя тока.

В некоторых случаях числа переноса удаётся косвенно рассчитать исходя из ЭДС соответствующих гальванических цепей с переносом и без переноса заряда, в состав которых входит один и тот же электролит. ЭДС цепи без переноса, в соответствии, определяется выражением

$$E' = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}. \qquad (4)$$

Полная ЭДС гальванического элемента с диффузионным потенциалом составляет

$$E = E' + E_g = \frac{2RT}{zF} \cdot \frac{u_к}{u_a + u_к} \ln \frac{a_1}{a_2}. \qquad (5)$$

Из приведенных выражений (1), (4) и (5) следует, что

$$t_к = \frac{u_к}{u_a + u_к} = \frac{E}{E'}, \qquad (6)$$

где F – постоянная Фарадея, z – электровалентность ионов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, a_1 и a_2 - активности, u – под-

вижность ионов ($см^2/(В·с)$), t – кажущееся число переноса. С помощью уравнения (6) можно получить средние значения чисел переноса в интервале концентраций от C_1 до C_2 . Однако, ценность этого метода невелика, так как числа переноса могут изменяться с концентрацией. Кроме того, сопоставление чисел переноса полученных этим методом с их значениями, найденными с помощью методик Гитторфа, показывают значительные расхождения, далеко выходящие за пределы погрешностей методик.

Исследование диффузии и анализ корреляционных эффектов в стеклообразных системах используются для определения механизмов миграции и чисел переноса ионов. Согласно существующим представлениям [2], перенос ионов в стеклах может осуществляться по четырем механизмам с участием термических дефектов:

1) свободное перемещение ионов по избыточным термическим дефектам;

2) межузельный механизм подразумевает, что после выхода катиона из узла решетки в межузлие прыжки ионов осуществляются через соседние межузлия;

3) при вакансионном механизме диффундирующий ион преодолевает потенциальный барьер и попадает в вакантный узел, одновременно происходит как бы дрейф вакансий, поскольку узел, из которого ушел катион, становится вакантным;

4) при эстафетном механизме (непрямом межузельном) в одном акте диффузии участвуют не менее двух ионов. Диффундирующий катион, находящийся в межузлии может перейти в узел, занятый другим катионом, только при условии, что этот последний в то же самое время перейдет в другое межузлие.

Каждый механизм диффузии имеет свою энтальпию активации, поэтому по изменению этой величины также можно судить о механизме диффузии. В таблице приведены величины энтальпии активации самодиффузии ионов натрия, удельной электропроводности и внутреннего трения для стекол $x Na_2O(100-x)SiO_2$. Как видно, в пределах погрешности экспериментов для всех приведенных составов стекол энтальпии активации трех процессов удовлетворительно совпадают друг с другом, что может свидетельствовать о единой природе переноса в таких стеклах.

С другой стороны, удвоение количества подвижных носителей незначительно изменяет величины энтальпий активации соответствующих процессов. Это обстоятельство позволяет предположить, что либо в указанном интервале составов натриевосиликатных стекол перенос ионов происходит по одному и тому же механизму, либо величины энтальпии активации диффузии для нескольких механизмов близки между собой.

Таблица. Величины энтальпии активации (кДж/моль) самодиффузии, электрической проводимости и внутреннего трения для стекол $x Na_2O(100-x)SiO_2$ в интервале температур 100…300 ºС

x, мол.%	19,25	24,0	27,0	30,8	36,10	39,3
самодиффузия	74.9	70.7	67.0	65.3	60.8	59.9
электропровод-	73.3	69.9	67.0	64.4	59.4	57.3
внутренне трение	75.3	74.5	67.4	62.8	58.2	61.2

Наиболее строгой является методика Гитторфа, в соответствии с которой тип заряженных частиц, а также доля их участия в процессах переноса электричества (числа переноса) определяются по изменению концентрации электролита в приэлектродных пространствах, вызванному прохождением электрического тока. По этой методике для определения чисел переноса ионов в твердых электролитах несколько (в классическом варианте – трех) образцов стекла одного и того же состава подвергаются электролизу. Схема эксперимента упрощенно показана на рис. 1.

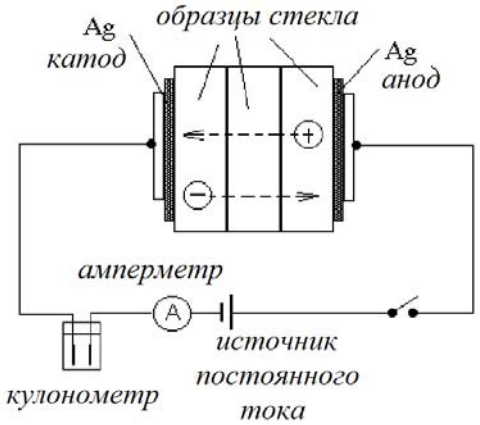


Рис. 1. Схема электролиза образца стекла с целью определения чисел переноса по Гитторфу

Основным допущением методики Гитторфа является предположение, что изменение концентрации электролита в приэлектродных пространствах происходит только за счет электрохимических процессов, а на электродах разряжаются только те ионы, которые переносят электрический ток. Опыт считается корректным, если состав средней области после электролиза остаётся неизменным. Пропускание постоянного электрического тока через электролит приводит к перемещению ионов в направлениях, соответствующих силовым линиям поля, и протеканию (при разряде ионов на электродах) электрохимических реакций восстановления на катоде вида $Me^{z+} + z\,\bar{e} \rightarrow Red$ и окисления на аноде $An^{z-} - z\,\bar{e} \rightarrow Ox$, где Me^{z+}– катион, z+ – заряд катиона, z – число электронов, принятых катионом в процессе восстановления, Red – продукт восстановления катиона; An^{z-} – анион, z- – заряд аниона, z - число электронов, отданных анионом в процессе окисления, Ox – продукт окисления аниона.

Электролиз, представляющий собой совокупность электродных окислительно-восстановительных реакций, количественно описывается законами Фарадея, согласно которым количество вещества, окисленного или восстановленного на электродах пропорционально количеству элек-

тричества, прошедшего через электролит, и величине его химического эквивалента

$$n = \frac{m}{M} = \frac{I\,\tau}{F} \quad \text{или} \quad m = \frac{I\,\tau}{F} M = k\,I\,\tau, \tag{7}$$

где n и m – количество (в молях) и масса (в г) вещества, разложившегося или образовавшегося на электродах в результате электролиза; M – молярная масса химического эквивалента вещества (г/моль); F – постоянная Фарадея (Кл/моль); $k = M/F$ – электрохимический эквивалент вещества (г/Кл); I – сила тока в цепи (А); τ – продолжительность электролиза (с).

В процессе электролиза через каждый электрод проходит одинаковое количество электричества. Однако, вследствие различия в скоростях перемещения и величинах зарядов количество электричества, перенесённое каждым отдельным сортом ионов неодинаково. Скорость перемещения катионов (υ_+) и анионов (υ_-) при электролизе зависит от силы (напряженности E) электрического поля. Для получения сравнимых величин скоростей, зависящих только от природы ионов, рассматривают движение ионов в электрическом поле с единичной напряженностью (E = 1 В/м или В/см) и тогда (для однозарядных ионов) получают

$$u_+ = \upsilon_+ / E \text{ и } u_- = \upsilon_- / E, \tag{8}$$

или после умножения на постоянную Фарадея

$$\lambda_+ = (\upsilon_+ / E)\,F = u_+ F \text{ и } \lambda_- = (\upsilon_- / E)\,F = u_- F, \tag{9}$$

где u_+, λ_+ и u_-, λ_- – абсолютные скорости движения и подвижности катионов и анионов, соответственно. По своему смыслу λ_+ и λ_- представляют собой составляющие молярной электрической проводимости электролита, обусловленные миграцией однозарядных катионов и анионов.

В начале XX века Тубандт предложил заменить сложный химический анализ состава электролита, требовавшийся в соответствии с методикой Гитторфа, измерением изменений массы приэлектродных и среднего образцов. Методика Тубандта получила широкое распространение, поскольку основана лишь на одном предположении: носителями электричества являются ионы данного сорта и, следовательно, по изменению массы образцов после электролиза можно рассчитать долю их участия в процессах электропереноса.

Методика Тубандта сопряжена со сложным анализом результатов эксперимента, если в процессе электролиза участвует нескольких видов носителей тока. В частности, такими частицами могут быть электроны. Вклад этой составляющей проводимости оценивают с помощью поляризационной методики Лианга – Вагнера из вольт-амперных характеристик электрохимической ячейки

Me | ТЭЛ | Э,

в которой один из электродов обратим (Me), а второй – идеально поляризуем (Э), ТЭЛ – твердый электролит (для наших измерений - образец исследуемого стекла). Ячейка поляризуется таким образом, чтобы на инертном электроде не протекали фарадеевские процессы. Тогда, по отношению к ионному току, ячейка оказывается запертой и ток, протекающий через ячейку, определяется лишь миграцией в ТЭЛ электронов или дырок. В общем случае ток описывается уравнением

$$I = I_n + I_p = \frac{RT}{\ell F}\left\{\sigma_n^\circ\left[1-\exp\left(-\frac{EF}{RT}\right)\right]+\sigma_p^\circ\left[\exp\left(-\frac{EF}{RT}\right)-1\right]\right\}, \quad (10)$$

где σ^o_n и σ^o_p - удельные электронная или дырочная проводимости ТЭЛ, соответственно, E - приложенное напряжение, ℓ - толщина образца. Анализ этого уравнения показывает, что при $\sigma^o_n > \sigma^o_p$ вольт-амперная зависимость имеет область насыщения, где величина тока определяется как

$$I = I_n = \frac{RT}{\ell F}\sigma_n^\circ, \quad (11)$$

а при $\sigma^o_n < \sigma^o_p$ наблюдается экспоненциальная зависимость плотности тока от приложенного напряжения

$$I = I_p = \frac{RT}{\ell F}\sigma_p^\circ\left[\exp\left(-\frac{EF}{RT}\right)-1\right]. \quad (12)$$

Приложенное напряжение E должно быть меньше потенциала разложения материала ТЭЛ. Анализ экспериментально найденной зависимости $I = f(U)$ позволяет оценить знак и концентрацию носителей тока (электронов или дырок) в ТЭЛ.

Экспериментальные результаты

Для исследования природы проводимости [4] использовались образцы, качество торцевых поверхностей которых обеспечивало возникновение оптического контакта и появление сил межмолекулярного взаимодействия по всей поверхности соприкосновения образцов. Наличие оптического контакта должно было обеспечить беспрепятственную миграцию многозарядных ионов

Взвешивание образцов до и после электролиза проводилось на микроаналитических весах с точностью $\pm 5\cdot10^{-5}$ г. Количество электричества определялось серебряно-таллиевым кулонометром и электролитическим счетчиком количества электричества.

Для определения доли участия катионов натрия в переносе электрических зарядов в стеклах анализировалось изменение состава образца, подвергнутого электролизу в ячейках с ртутным катодом. Схемы установки и ячеек электролиза щелочных стекол показаны на рис. 2 и 3 [4, 5].

Электролиз проводился в течение времени, необходимого для прохождения 8-10 Кл электричества. Количество электричества (Q), прошедшее через образец, фиксировалось кулонометром. Перед измерениями производилась калибровка шкалы кулонометра (рис. 2 *б*), в качестве которого использовался электролитический интегратор. Количество электричества, переносимое катионами натрия Na^+ (Q_{Na+}), эквивалентно количеству натрия, выделившегося на катоде за время электролиза. Количество натрия, выделившееся на катоде, определялось титрованием раствора, полученного водным выщелачиванием ртутного катода. С целью выяснения влияния температуры на число переноса катионов натрия электролиз проводился при различных её значениях. Для исключения ошибок в измерениях за счет поверхностной проводимости применялась трехэлектродная схема с заземленным охранным электродом.

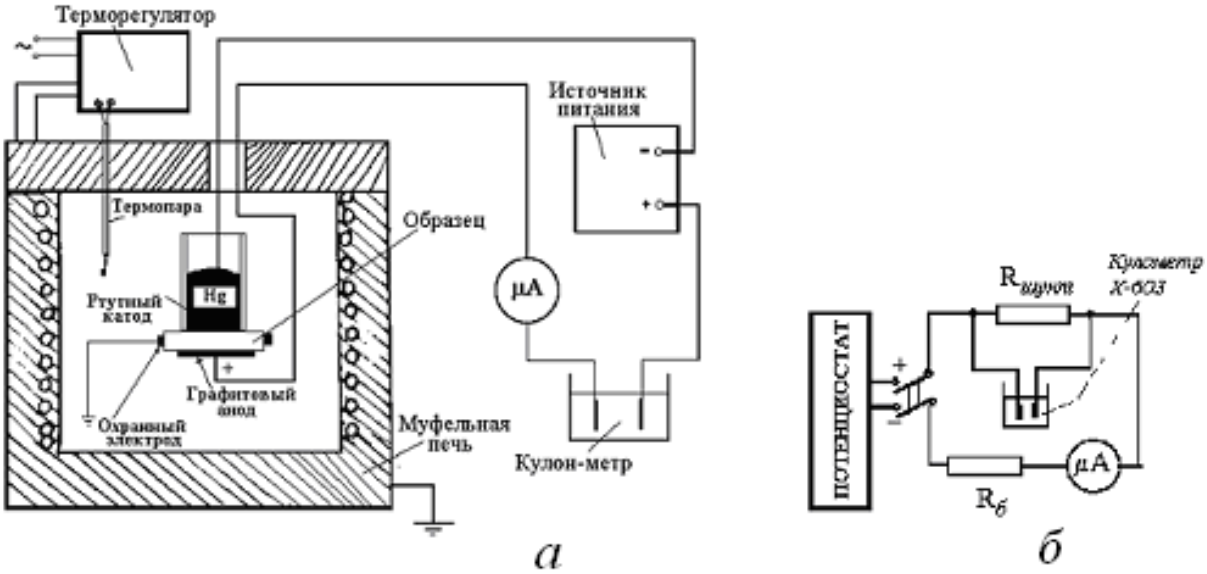
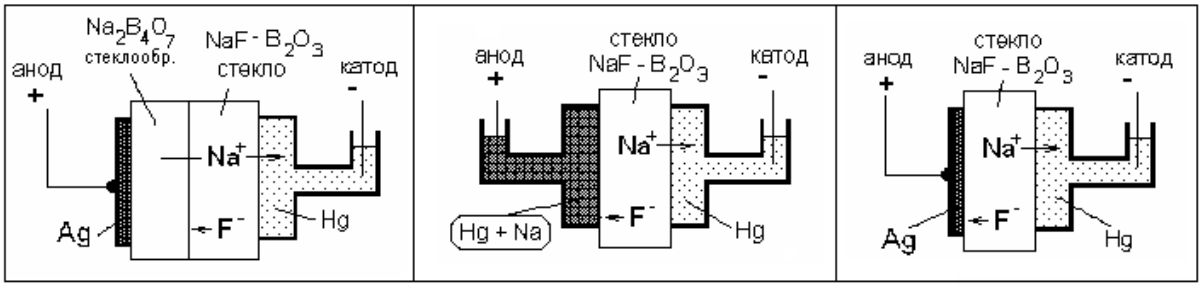


Рис. 2. Схематический вид: а) установки для измерения чисел переноса катионов щелочных металлов и электрохимической ячейки и б) приема калибровки электролитического интегратора Х-603



а *б* *в*

Рис.3. Схемы электрохимических ячеек с ртутными катодами для электролиза щелочесодержащих стекол

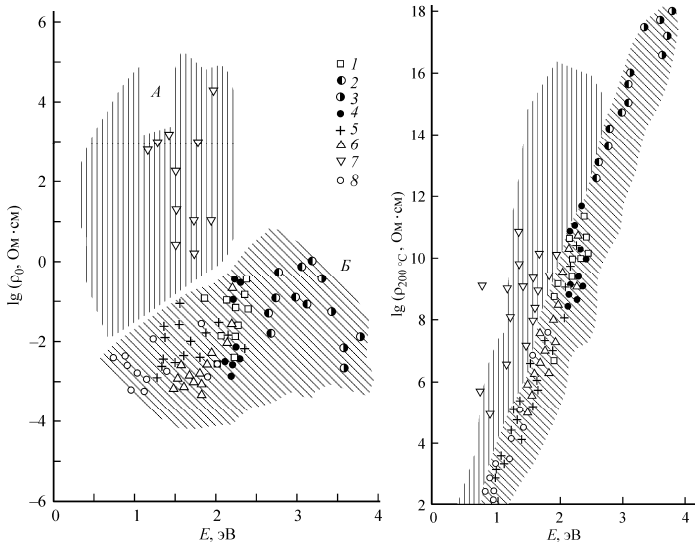
Доля участия катионов натрия в переносе электричества (число переноса) оценивалось исходя из соотношения:

$$\eta_{Na+} = Q_{Na+} / Q. \quad (13)$$

Погрешность измерения этого отношения составляла 5-10 %. Сводные таблицы чисел переноса в различных системах авторы приведут в докладе.

Отметим еще одну давно установленную, но редко упоминаемую корреляцию. Она относится к косвенным методам определения природы носителей тока. В [6, 7] было предложено оценивать природу проводимости исходя из взаимосвязи энергии активации электропроводности, самой электропроводности (при некоторой заданной температуре) и величины предэкспоненциального множителя. Авторы [6, 7] рассчитали удельное объемное сопротивление при 200^0C (ρ_v^{200}), величину предэкспоненциального множителя $\lg\rho_0$ и энергию активации электропроводности E (эВ). На рис. 4 а приведена зависимость $\lg\rho_0 = f(E_\rho)$, а на рис. 4 б – зависимость $\lg\rho_v^{200} = f(E_\rho)$. Оказалось, что для объема данных, имевшегося на начало $60^{ых}$ годов XX века, эти графики позволяют достаточно надежно оценить характер носителей тока – ионы или электроны участвуют в электропереносе. Действительно, при одной и той же температуре, в случае стекол с одинаковой по величине проводимостью, энергия активации стекол с электронной проводимостью будет меньше, чем у стекол с ионной проводимостью. К сожалению, использование этих номограмм оказалось ограниченным, так как не позволяет оценить тип (или знак) мигрирующих ионов, а также участие в электропереносе нескольких ионов одновременно.

Как упоминалось выше, носителями тока в ионопроводящих стеклах при температурах ниже ~500^0C могут быть ионы элементов I группы и протоны, а в качестве анионов – ионы элементов VII группы и OH^- группа. Этот факт подтверждается результатами исследования процессов диффузии в оксидных стеклах, обобщенными в [8] по материалам ~280 публикаций. Анализ приведенных материалов показывает, что в области низких и средних температур мигрируют однократно ионизованные частицы.



а б

Рис. 4. Взаимосвязь энергии активации электропроводности E_σ с предэкспоненциальным множителем $\lg\rho_o$ (а) и с объемным удельным электрическим сопротивлением $\lg\rho$ при 200°С у различных стекол [6]. А и Б – области расположения стекол, для которых доказаны или предполагаются соответственно электронный и ионный характер проводимости. Система и характер проводимости: 1 - $MeO-P_2O_5$ (Me-Ca,Sr,Ba) – протонная; 2 - $BaO-B_2O_3$ – протонная; 3 - $PbO-B_2O_3$ - протонная; 4 - $PbO-SiO_2$ – протонная; 5 - $Me_2O-P_2O_5$, $MeF-Al(PO_3)_3$, $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (Me-Li, Na) – протонная и щелочная; 6 - $PbF_2-PbO-SiO_2$ - протонная и фторионная; 7 - As-Se и As-Se-Ge – электронная; 8 - As-Se-Me (Me-Ag, Cu) - электронная и ионно-электронная. Значения удельного сопротивления для некоторых систем получены экстраполяцией

Заключение

В настоящее время для области низких и средних температур экспериментально доказано участие в электропереносе однократно ионизированных частиц – катионов элементов I группы Периодической системы и анионов элементов VII группы Периодической системы. Единичный заряд и, как правило, небольшой размер этих ионов способствуют их высокой подвижности. На основании данных SciGlass и собственных результатов исследования природы проводимости твердых тел, можно сделать заключение, что в переносе электрического тока в стёклах в основном могут принимать участие следующие частицы: однозарядные катионы и анионы (в частности, ионы гидроксила), электроны и, наконец, комбинации этих частиц. Из всех методов, используемых для определения природы носителей тока и их чисел переноса, наиболее достоверные результаты удается получить лишь с использованием методики Гитторфа и ее различных модификаций.

Литература

1. SciGlass (Glass property information system). Versions: 3.5. Lexington, 1998; 6.0. San Leandro, CA, 2003; 6.6. Inst. Theoret. Chem., Shrewsbury, MA 2006 & 7.0. ITC, Inc., 2007. http://www.sciglass.info .
2. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Т. I. СПб.: Изд-во С.-ПбГУ, 2000. 616 с.
3. Мюллер Р.Л., Пронкин А.А. Электрохимические данные о строении некоторых сложных стекол. в кн.: "Химия твердого тела", Л.: 1965, с.173-180.
4. Пронкин А.А., Левин А.С. Некоторые вопросы электролиза стекла. Электронное приборостроение, 1967, вып. 3, с. 198-206.
5. Левин А.С., Мазурина Е.К., Старцев Ю.К. Приэлектродная поляризация некоторых электровакуумных стекол // Электронная техника, сер.6, 1972. N 3. С. 63-72.
6. Гречаник Л.А., Файнберг Е.А., Зерцалова И.Н. Электропроводность натрово-свинцово-силикатных стекол, содержащих окись железа// Физика твердого тела. 1962. Т. 4. N 2. С. 454-457.
7. Гречаник Л.А., Файнберг Е.А., Зерцалова И.Н. О характере изменения энергии активации и объемной электропроводности твердых стекол в связи с механизмом переноса тока/ в кн.: Электрические свойства и строение стекла. М.-Л., 1964. С. 30-35.
8. Жабрев В.А., Свиридов С.И. Диффузия ионов в оксидных стеклах и расплавах. 2003. I. Библиография // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. N 2. С. 210-229.

DEFINITION OF CURRENT CARRIERS IN GLASSY DIELECTRICS

Yu.K.Startsev[1,2], A.A.Pronkin[1]

[1]St.-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)
[2]Saint-Petersburg State University of Civil Aviation, St.-Petersburg, Russia

The analysis of experimental methods of definition of a kind of the particles transferring a charge in oxide glasses is resulted. Experimental results for alkaline glasses of various systems are received. Comparison of results with the published data of other authors has shown, that even in alkali glasses most possibly that the particles transferring a charge are protons and hydroxyl ions.

Keywords: current media in glasses, glass conductivity

УДК 541.6

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Бешалиев М.Х., Локьяева З.А., Молоканов Г.О.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Работа просвящена изучению частотных зависимостей удельной электропроводности композиционных материалов на основе полипропилена наполненного высокодисперными наполнителями полупроводниковой природы. Изучены системы содержащие CdSe, ZnSe и смесь CdSe+ZnSe в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц.

В настоящее время возможности практического применения ненаполненных гомополимеров по большей части исчерпаны. Получение полимерных композиционных материалов с новыми электрофизическими свойствами, в связи с их широким применением, является актуальной проблемой. Для изучения наполненных полупроводниками полимеров был решен ряд задач: выбор полимерной матрицы и наполнителей, изготовление композиционного материала, изготовление экспериментальных образцов, исследование электропроводящих свойств полученных композитов в зависимости от концентрации наполнителей в матрице полимера.

В качестве полимерной матрицы был использован полипропилен марки PPG1035-08 (ТУ 2211-008-50236110-2006) производства ООО «Ставролен», г. Буденновск. Полипропилен является крупнотонажным промышленным пластиком с хорошо изученными свойствами, отвечает критериям перерабатываемости, в том числе многократной. В роли наполнителей были использованы мелкодисперсные сверхчистые полупроводниковые порошки селенидов кадмия и цинка, отечественного промышленного производства.

Композиционный материал создавался методом смешения в расплаве на двушнековом шестизонном экструдере PSHJ-20 (диаметр шнеков 20 мм, L/D 36), с распределением температур от первой зоны к шестой 140, 190, 210, 220, 230, 225 °С и частотой вращения шнеков 24 Гц. Таким способом были приготовлены три сери композиций содержащие 1, 3, 5, 10, 20 % CdSe, ZnSe и смеси CdSe+ZnSe (соотношение компонентов 1/1).

Образцы для исследования были изготовлены методом литья под давлением в виде дисков диаметром 40 мм и толщиной 3 мм из расчета не менее 10 образцов на каждый материал.

На экспериментальных образцах исследовалась частотная зависимость электропроводности в диапазоне от 25 Гц до 1 МГц. Измерения проводились мостовым измерителем иммитанса Е7-20 при параллельной эквивалентной схеме подключения образца, амплитуде 1 В и смещении 0 В.

В результате проведенной работы получены концентрационные зависимости удельной электропроводности композиционных материалов ПП/Cdse (рисунок 1), ПП/ZnSe (рисунок 2) и ПП/CdSe+ZnSe (рисунок 3). Найденные зависимости, с величеной достоверности, близкой к 1, имеют вид функции $\sigma(f)=a\times f^b$, где a и b коэффициенты.

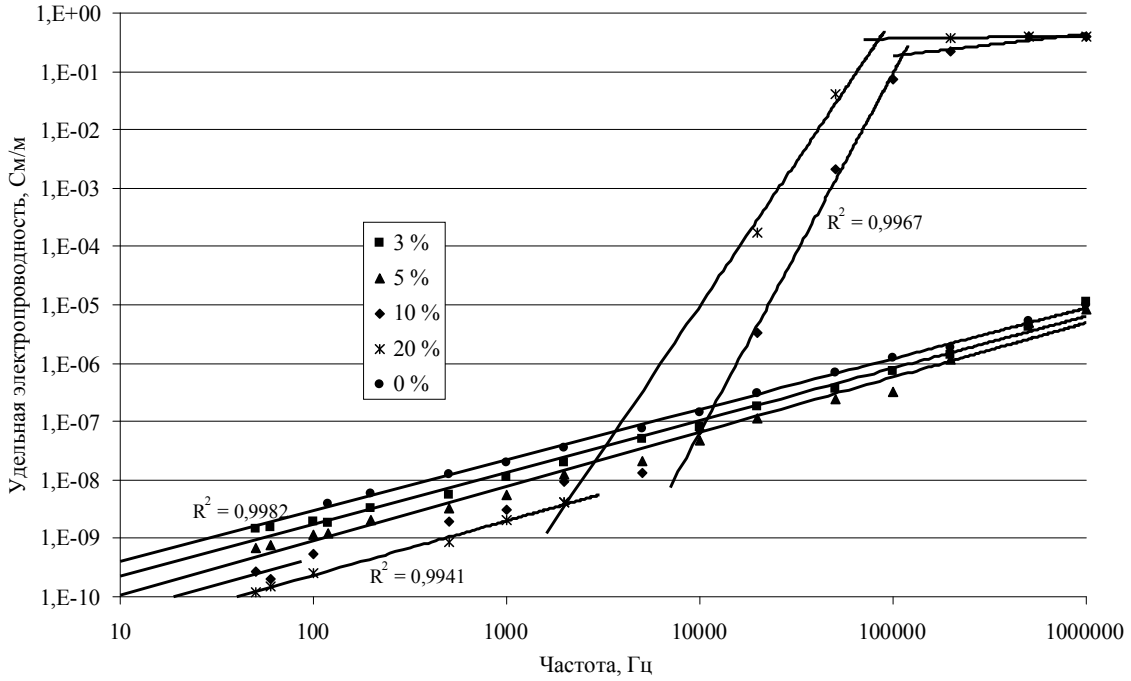


Рисунок 1. Частотная зависимость удельной электропроводности композитов ПП/CdSe

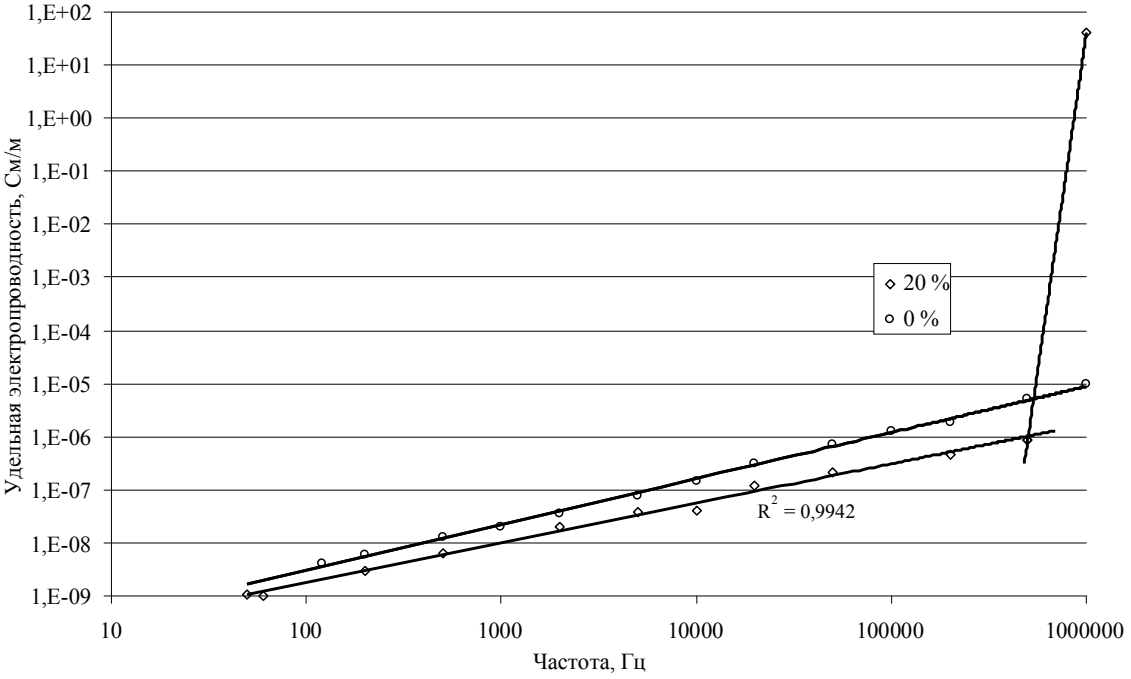


Рисунок 2. Частотная зависимость удельной электропроводности композитов ПП/ZnSe

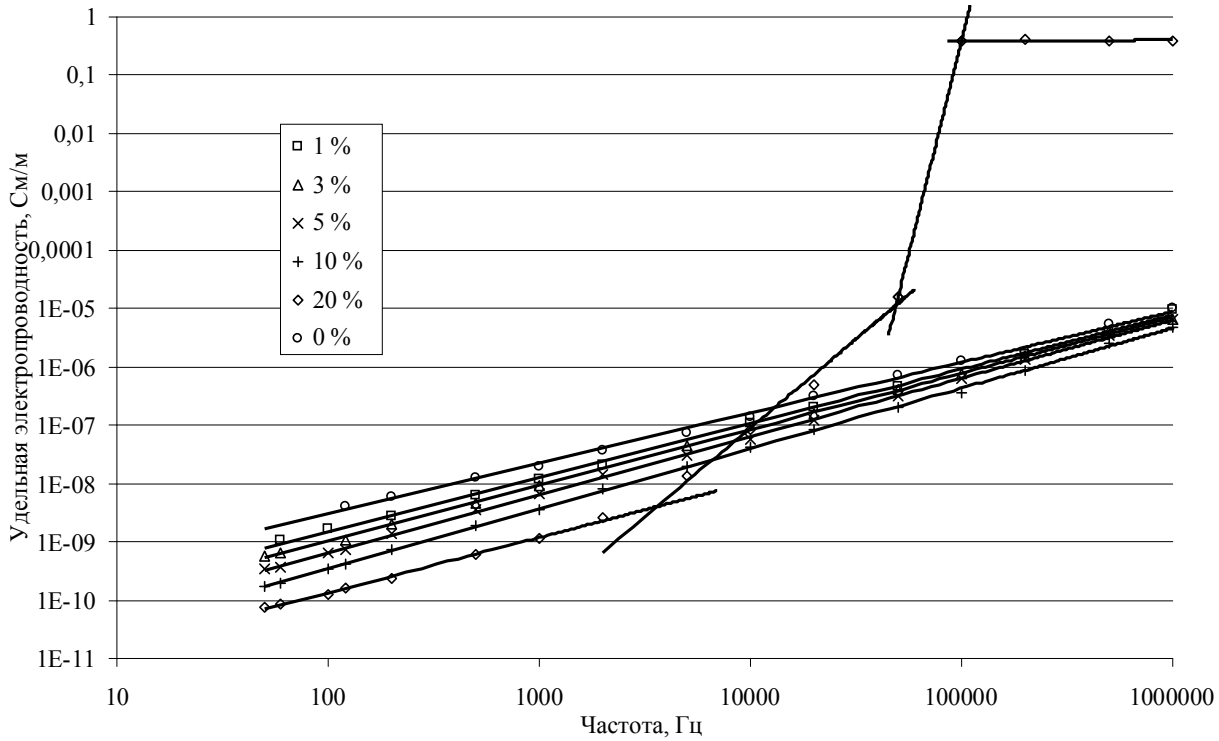


Рисунок 3. Частотная зависимость удельной электропроводности композитов ПП/CdSe+ZnSe

Как видно из рисунка 1, полипропилен наполненный селенидом кадмия до 5 % включительно ведет себя как полимер наполненный диэлектриком, то есть электропроводность возрастает на 4-5 порядков при увеличении частоты до 1 МГц в соответствии со степенной зависимостью. Такая же картина наблюдается при концентрациях селенида кадмия 10 и 20 % до частот 5 и 2 кГц, соответственно. Затем электропроводность с ростом частоты резко возрастает, приобретая при 100 кГц значение близкое к 0,2–0,3 См/м. Далее до частоты 1 МГц наблюдается очень слабый прирост электропроводности, что можно считать достижением уровня перколяции при данной частоте.

Похожий эффект наблюдается в системе ПП/ZnSe при концентрации наполнителя 20 %. Однако, как видно из рисунка 2, для данной системы резкий прирост электропроводности наблюдается начиная с частоты 500 кГц, а при частоте в 1 МГц достигает значения 40 См/м.

В системе ПП/CdSe+ZnSe частотная зависимость удельной электропроводности (см. рис. 3) качественно совпадает с двумя описанными выше.

Интенсивное увеличение удельной электропроводности наблюдается с частоты 5 кГц, и выходит на уровень 0,4 См/м при частоте 100 кГц, на котором и остается до частоты 1 МГц.

CONDUCTING PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON FINELY DISPERSED SEMICONDUCTOR

Beshaliev M.H., Lokyaeva Z.A. Molokanov G.O.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The conducting properties of polypropylene with dispersed semiconductor fillers had been studied. The electrical properties of composites containing CdSe, ZnSe, and a mixture of CdSe + ZnSe in the frequency range from 25 Hz to 1 MHz had been researched.

УДК 539.893,539.3

СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ НАНОАЛМАЗОВ И КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ КАВИТАЦИИ

Воропаев С.А., Душенко Н.В.,
Пономарева Е.А., Шкинев В.М., Галимов Э.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. Вернадского, Москва

Рассмотрены особенности формирования углеродных наночастиц при кавитации и проведено сравнение с существующими методами синтеза в нанотехнологиях. С помощью методов электронной дифракции и Рамановской спектроскопии исследована кристаллическая структура наноалмазов, синтезируемых при гидродинамической кавитации в различных углеводородных жидкостях. Выделены такие наноформы углерода как сложные фуллерены, наноалмазы и ГЦК-углерод. Проведено легирование синтезируемых наноалмазов кремнием, проанализированы спектры фотолюминесценции карбида кремния и рассмотрены приложения результатов для микроэлектроники.

Ключевые слова: *алмаз, карбид кремния, фотолюминесценция, кавитация, микроэлектроника*

В последнее время нанотехнологи активно разрабатывают различные методы синтеза нанокристаллов и наноструктур SiC, материалов с новыми функциональными свойствами. Карбид кремния является одним из наиболее перспективных материалов для высокотемпературной, быстродействующей и радиационно-стойкой электроники благодаря своим уникальным физическим свойствам. Наиболее важные для приложений - это широкая запрещенная зона (2.4−3.2eV), высокое критическое поле лавинного пробоя (в 10 раз больше, чем у кремния), высокая насыщенная скорость дрейфа электронов (в 2.5 раза больше, чем у кремния и арсенида галлия), высокая термическая стабильность и химическая инертность [1]. Большой интерес представляет карбид кремния для создания светодиодов и фотодетекторов, что подтверждает обнаружение широкополосной видимой люминесценции в наноструктурах SiC [2-3]. Один из подходов в современной микроэлектронике предполагает выращивание пленки кремния на алмазной подложке (концепция «кремний-на-алмазе») для изготовления приборного слоя и решения проблемы отвода тепла [4].

Для синтеза нанокристаллов и наноструктур карбида кремния разработаны различные методы, включая высокотемпературный синтез, плазмохимический метод и другие [5-7]. Получаемые образцы, как правило, представляют собой твердую пористую массу черного цвета, требующую трудоемкой и энергозатратной обработки. Например, в [8] реакция карботермического восстановления проводится в индукционной печи с графито-

вой оснасткой в вакууме 10^{-2} torr при температуре 1770K в течение 2h. Удаление избыточного углерода затем производится путем отжига образцов на воздухе при температуре 970K в течение 6−8h. В зависимости от используемого метода, были синтезированы различные формы нанокристаллического карбида кремния с размерами в интервале от 5 до 100 nm, что позволило получить большой массив данных о политипах кристаллической решетки и изучить зависимость спектров фотолюминесценции, ИК и КР спектров от размерного эффекта.

Представляет большой интерес использовать в качестве прекурсора для синтеза SiC наноалмазы (НА). Это позволило бы сформировать нанокристаллы карбида кремния совместно с легированными алмазами, избежать трудностей с очисткой от аморфного углерода и улучшить спектральные характеристики НА для как для микроэлектроники так и для биомедицинской диагностики. К сожалению, широко распространенные на рынке промышленные детонационные наноалмазы (ДНА) [9] в силу характерных особенностей взрывного синтеза обладают рядом существенных недостатков: большое количество примесей азота и железа (доходящие до 5 вес. %), дефекты кристаллической структуры и др. Одним из альтернативных методов синтеза является развиваемый в ГЕОХИ РАН подход с использованием гидродинамической кавитации в углеводородных жидкостях. Физико-химические процессы, происходящие в кавитационном пузырьке на последней стадии его сжатия весьма схожи с процессами, происходящими во взрывной камере. Достигаемые при этом давление и температура обеспечивают термодинамическую стабильность и синтез наноалмаза из возникающей газообразной смеси кластеров углерода и водорода, что подтверждено пионерскими работами академика Галимова Э.М. [10]. Контролируемое добавление кремний-содержащих газов или жидкостей, изменение условий сжатия кавитационных пузырьков позволили бы управлять процессом синтеза легированных наноалмазов и нанокристаллического SiC.

Данная работа выполнена в продолжение экспериментов по кавитационному синтезу углеродных наноструктур [11-13]. Детальная схема экспериментальной установки для воспроизведения гидродинамической кавитации приведена в [12]. При быстром движении химически чистого толуола ($C_6H_5CH_3$) с 1% добавкой 1,1-диметилсилациклогексана ($C_7H_{16}Si$), ДМСЦ, по профилированному каналу в виде сопла Вентури, в жидкости формируются кавитационные полости, которые затем сжимаются в рабочей камере, в которой создается резкий скачок давления. Давление в ударной волне, достигающее значений 80–90 МПа, обеспечивает близкий к адиабатическому сжатию коллапс кавитационных пузырьков. В результате ряда быстропротекающих физико-химических процессов испарения, нагрева и термической диссоциации паров ДМСЦ и толуола, в полости синтезируется твердая углеродная фаза, которая затем подвергается специальной

химической обработке. ДМСЦ в нормальных условиях является бесцветной жидкостью с температурой кипения 85 °С. Преимуществом является наличие цикла и дополнительных метильных групп, что может обеспечить большие по размеру структурные элементы алмазной кристаллической решетки и, тем самым, другие (большие) размеры синтезируемых наночастиц.

Полученный материал исследовался А.С. Арониным на просвечивающем электронном микроскопе JEM100CX11 в ИФТТ РАН. В работе [13] приведены фотографии и спектры образцов кавитационных наноалмазов из чистого толуола. При сравнении видно, что оба вида алмазов представляют собой агломераты частиц размера около 10 нм. Расчеты параметров кристаллической решетки по электронограммам, подтверждающие сходство строения алмазных наночастиц из смеси толуол-диметилсилациклогексана приведены в таблице.

Таблица. Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм рисунка (б). Нормировка к плоскости 111

Номер линии и плоскость (hkl)		Кавитационный алмаз, толуол-ДМСЦ, А	Кавитационный алмаз, чистый толуол, А	ГЦК решетка Алмаз, А
1	111	2.06	2.06	2.06
2	200*	1.78	1.85	-
3	220	1.26	1.26	1.261
4	311	1.076	1.076	1.0754
5	331	-	0.814	0.8182

Заметное различие возникает только при сравнении запрещенного для решетки алмаза отражения (200). Это вызвано тем, что кавитационный алмаз имеет внешнюю оболочку из n-diamond (ГЦК, тип Fm3m) [12] и встраивание в нее атомов кремния (большего размера, чем атомы углерода) неизбежно вызывает деформацию кристаллической решетки поверхностного слоя.

Изучение спектров люминесценции проводилось на установке в ИФТТ РАН, состоящей из источника света, двойного монохроматора МДР-6, фотоумножителя ФЭУ106, нановольтметра В3-28 и ПК. В качестве источника света использовался лазер ЛГИ-21 (λ = 338 nm). Развертка спектра люминесценции осуществлялась с использованием шагового двигателя, управляемого ПК. На рис. (а) представлен спектры фотолюминесценции (ФЛ) нанокристаллического SiC, синтезированного совместно с нанокристаллами алмаза. Для сравнения на рис. 1(б) приведен спектр люминесценции массивного монокристалла и нано кристаллического (НК) SiC из работы [8].

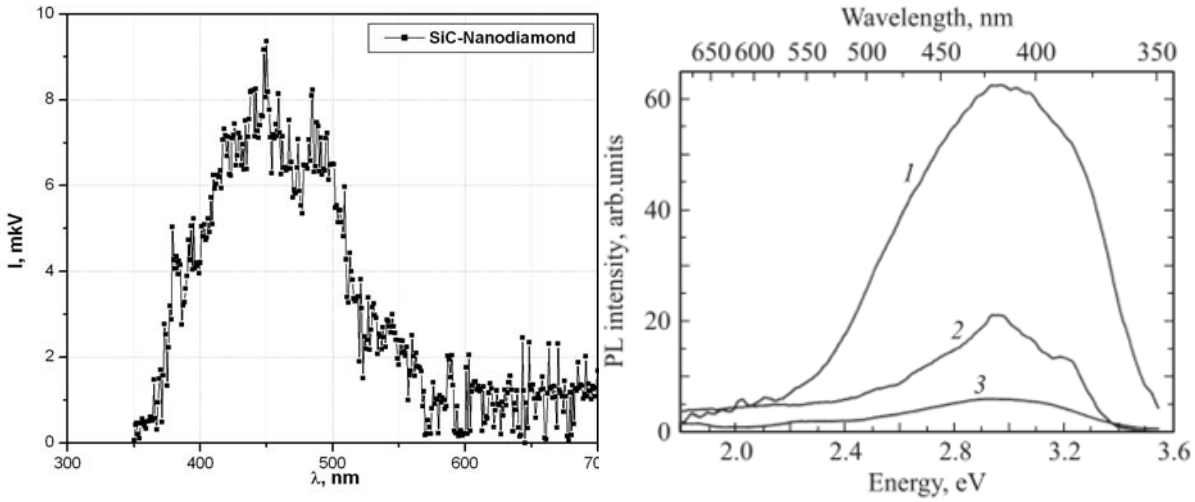


Рис. Спектр фотолюминесценции (а) кавитационных наноалмазов и карбида кремния (б) нанокристаллического SiC (из [8])

Максимум свечения кавитационного образца SiC находится при λ ~ 440 nm. Максимумы фотолюминесценции НК SiC (λ ~ 420 nm, линии 1 и 2) совпадают с λ массивного монокристалла SiC (линия 3). Наличие в спектрах люминесценции кавитационного образца небольшого плеча при длине волны λ ~ 480 nm свидетельствует о присутствии в образцах также НК алмазной фазы. Согласно работе [14], наблюдаемая нами люминесценция может отвечать как связанным на дефектах, так и свободным экситонам в SiC и на поверхности алмаза. Заметно, что спектры люминесценции кавитационного SiC и НК SiC имеют существенные различия. Если полуширина (δ) фотолюминесценции НК SiC близка к δ массивного кристалла SiC (δ ~ 0.62 eV), то полуширина ФЛ кавитационного SiC и равна δ ~ 0.46 eV. Следует отметить, что сдвиг спектра свечения в область больших длин волн (меньших энергий) при изменении размеров нанокристаллов наблюдается в целом ряде веществ. Однако существенные изменения спектральных характеристик происходят при размерах, наночастиц, меньших 10 nm (~ 3−5 nm). Как отмечено в [8], показанное на рис. 2(б) уширение линий в спектре люминесценции НК может быть обусловлено присутствием в образцах наряду с основным политипом кристаллической решетки (6H) также и других политипов (4H и 3C). При этом на сужение линии для квитационного SiC может оказывать влияние и размер частиц. Наиболее заметный вклад размерного эффекта наблюдается в интенсивность люминесценции. Как видно из рис. 1, не только полуширина спектра люминесценции уменьшается при изменении размеров наночастиц SiC, но и интенсивность свечения карбида кремния, имеющего меньшие размеры заметно выше, чем у нанокристаллического SiC большего размера.

Авторы работы благодарны А.С. Аронину, ИФТТ РАН, за измерение спектров люминесценции. Работа поддержана грантом РФФИ 14-03-00625А.

Литература

[1] C.E. Weitzel et al. IEEE Trans. Electron Devices 43, 1732 (1996).
[2] G. Li et al. Appl. Phys. Lett. 76, 3373 (2000).
[3] X. Liu, J. Zhang, Z. Yan, S. Ma, Y. Wang. Mater. Phys. Mech. 4, 85 (2001).
[4] A. Aleksov et al. Diamond Relat. Mater., 14, 308 (2005).
[5] P. Tougne et al. Diamond Related Materials, 2, 486 (1993).
[6] J. Narayan, et al. J. Appl. Phys. 75, 7252 (1994).
[7] J.Y. Guo, F. Gitzhofer, M.I. Boulos. J. Mater. Sci. 30, 5589 (1995).
[8] А.А. Жохов, В.М. Масалов, Д.В. Матвеев и др. ФТТ, 51(8), 1626 (2009).
[9] Даниленко В.В. Взрыв: Физика. М.: Энергоатомиздат, 2010.
[10] Galimov E.M. Nature, 243, 389 (1973).
[11] Воропаев С.А., Галимов Э.М. и др. ДАН, 440(3), 326 (2011).
[12] Воропаев С.А., Галимов Э.М. и др. ДАН, 446(4), 388 (2012).
[13] Воропаев С.А. , Галимов Э.М и др. ДАН, 459(2), 162 (2014).
[14] А. В. Семенов и др. ФТТ, 43(5), 714 (2009).

SYNTHESIS OF SILICON-DOPED NANODIAMONDS AND SILICON CARBIDE BY THE CAVITATION

Voropaev S.A., Dushenko N.V.,
Ponomareva E.A., Shkinev V.M., Galimov E.M.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI), Moscow

Recently, defective structures in nanodiamonds with captured impurity atoms, such as nitrogen, silicon, boron, etc., have drawn great interest from investigators. One promising method of its synthesis developed at the GEOKHI RAS, is the approach using hydrodynamic cavitation in hydro carbonic liquids. The physical and chemical processes occurring in a cavitation bubble at the last stage of its compression are quite similar to the processes occurring in the explosive chamber. Under fast motion of chemically pure benzene (C_6H_6), toluene ($C_6H_5CH_3$) or ethanol (C_2H_5OH) on the profiled channel in the form of the Venturi nozzle, cavitation cavities are formed in liquid, which are then compressed in the working chamber, where a sharp pressure jump is formed. For the first time, structural investigation of the crystalline structure of nanodiamonds obtainned in cavitation synthesis in carbon containing liquids was carried out. Now, spectrometric study of the nanoparticles is available under cavitation synthesis in a mixture of toluene-1,1-dimethyl-silica-cyclohexane. The resulting particles of nanodiamond and silicon carbide size 10-15 nm. Presents the PL spectra, showing that under cavitation synthesis in conjunction with the diamond phase, the formation of SiC nanocrystals as centres of intense photoluminescence is possible.

Keywords: *diamond, impurity, photoluminescence, cavitation, silicon, microelectronics*

УДК 538.9

ОСОБЕННОСТИ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Бабаев А.А.[1], Хохлачев П.П.[1], Теруков Е.И.[2], Николаев Ю.А.[2], Фрейдин А.Б.[3], Филиппов Р.А.[3], Филиппов А.К.[4]

[1]Институт физики им. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала
[2]Физико-технический институт им. Иоффе РАН, Санкт Петербург
[3]Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург
[4]ООО «Плазмас», Санкт-Петербург

Приведены результаты исследования температурной зависимости удельного сопротивления (ρ) и вольтамперных характеристик (ВАХ) пленок композита на основе углеродных многостенных нанотрубок и полимера 95 / 5мас.% соответственно в температурном интервале 300-450К. Показано неустойчивое поведение структуры пленок композита при циклическом нагреве. Обнаружены максимумы ρ при T≈340К и T≈420К, ответственные за собственные дефекты. Исследованы ВАХ в стационарном и импульсном режимах при различных температурах, которые носят чисто линейный характер и коррелируют с температурными изменениями ρ.

Существуют два ключевых фактора, определяющие свойства композита на основе углеродных нанотрубок (УНТ), это сами трубки и технология сборки композита, то есть структура сборки. Изменение диаметра, длины, кристалличности, число слоев УНТ значительно влияет на свойства композита. Например, для УНТ резиновых композитов, электропроводность и механическую прочность можно улучшить, используя одностенные УНТ (ОУНТ) [1]. Кроме того, для прозрачных проводящих пленок, двустенные УНТ оказались наиболее желательным, поскольку ОСУНТ содержат большую долю полупроводниковых трубок (понижающих электропроводность), а многостенные УНТ (МСУНТ) поглощают гораздо больше фотонов (снижение прозрачности) [2]. Волокна УНТ большой прочности были получены методом направленного спиннинга на основе МСУНТ [3]. Для МСУНТ электропроводность была значительно улучшена путем увеличения плотности упаковки путем выравнивания МСУНТ и гидростатического давления [4]. Отметим, что численное моделирование показало, прямолинейность УНТ играет важную роль в электрической проводимости композита [5]. Кроме того, для МСУНТ композитов, прочность на разрыв и электропроводность может быть значительно увеличена после повышения расслоения прямолинейных пучков через простой процесс механического растяжения [6].

Дефекты в отдельной структуре УНТ также приводит к изменениям в структуре сборки, что увеличивает сложность этого вопроса. Методы получения УНТ и их модификаций много. Пленки УНТ обладает превосходными свойствами, которые могут быть использованы в суперконденсаторах, сенсорных панелях, солнечных батареях, оперативных запоминающих устройствах и т.д. [7-11]. Когда УНТ тонких пленок были изготовлены с различным количеством стенок и диаметра (среднее число стенок: 1.0-5.5 нм и средний диаметр: 3.0-8.7 нм), авторы [11] обнаружили, что электропроводность пленок УНТ максимальна для пленок, изготовленных из среднего количества стенки ~ 2,7, что было ~ 3 раза выше, чем у ОСУНТ. Несмотря на значительные усилия, которые были вложены для получения высокопроводящих термически устойчивых пленок УНТ, интерпретация зависимости электропроводности структуры УНТ от структуры сборки композита и результаты исследования температурной зависимости удельного сопротивления (ρ) неоднозначны, зависят от метода получения углеродных нанотрубок и их модификаций.

Целью данной работы является исследование и выявление особенностей ρ, вольтамперных характеристик (ВАХ) при различных температурах пленок композита, полученного модифицированным методом направленного спиннинга на основе углеродных многостенных нанотрубок (УМСНТ) и полимера (95%/5%) соответственно [12, 13] в процессе циклического нагрева в температурном интервале 300≈450 К. Полимер подобран таким образом, что температуры плавления больше 500К, разложения 630К, удельное объемное электрическое сопротивление 109 Ом м., электрическая прочность 11-17 кВ/мм [14]

На рис.1 приведены результаты исследования температурной зависимости ρ пленок композита полученного на бумаге. Измерения проводились на 7 образцах. При первом нагреве (кривая – 1) композита в интервале Т = 300 К – 450 К наблюдается уменьшение ρ. На фоне уменьшения ρ обнаружены два ярко выраженные максимумы при Т≈340 К и Т≈420 К. Отжиг композита при постоянной температуре в интервале Т≈310 - 360К и Т≈410 – 425 К приводит к медленному росту ρ, а в интервале Т ≈ 360 – 400 К и Т≈425 – 450К к уменьшению ρ от 3 до 10% до установления квазистационарного состояния в течении приблизительно 40 минут. Идентичные процессы наблюдаются для композитов формованные без бумаги, у которых удельное сопротивление меньше. Отметим, что в первоначальных исследованиях нами не было обнаружены максимумы ρ, так как скорость нагрева была большой [15]. Исследования проведенные на 7 образцах (различные участки пленки) показали, что максимум ρ наблюдается при Т≈330 К и при температурах до Т ≈345К, при этом меняется ширина выраженного максимума.

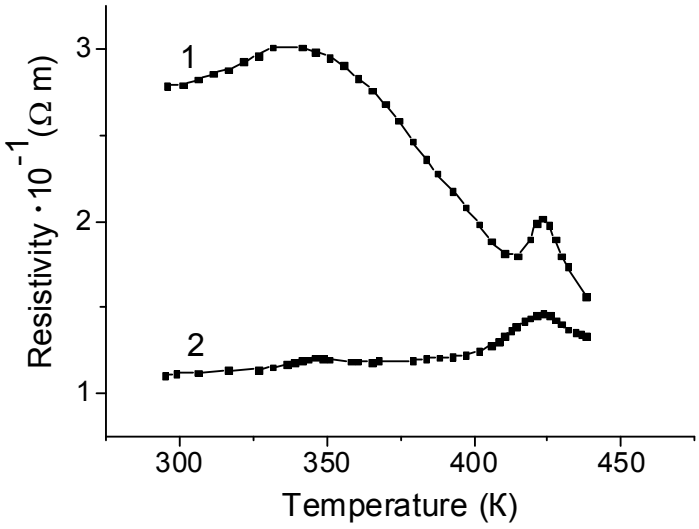


Рис.1. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок композита УМСНТ, 1 - первый нагрев, 2 - второй нагрев

При первом нагреве в интервале T=77-300K наблюдается плавное незначительное уменьшение ρ (Рис.2).

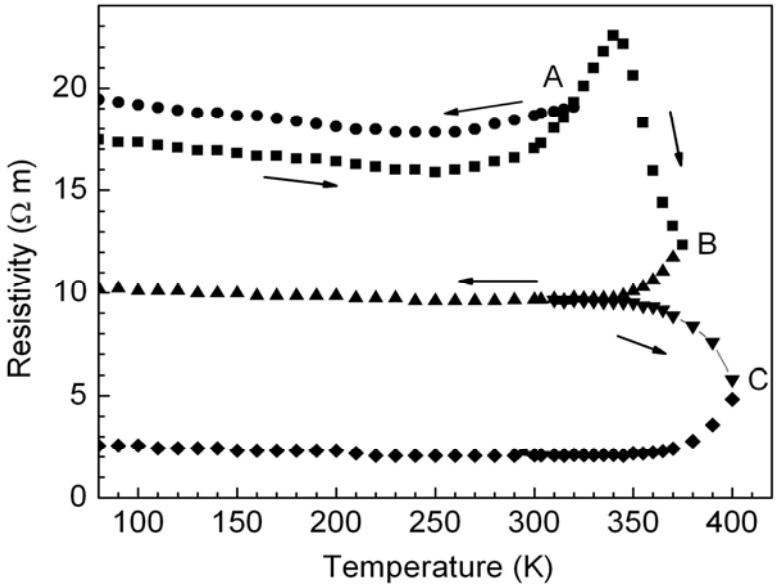


Рис.2. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок композита толщиной 20 микрон УМСНТ в процессе реверсивного нагрева и охлаждения

В этом интервале температур циклическое охлаждение и нагрев практически не изменяет величину ρ. При T>300K ρ увеличивается, достигая максимума при T≈340K с последующим уменьшением до T≈410K. При охлаждении от 410K (C) до 340K, ρ композита уменьшается, наблюдается металлический характер проводимости, а при охлаждении от 340K до 77K

ρ незначительно увеличивается. Дальнейшее температурное циклирование нагрев охлаждение в интервале 77К-410К ρ изменяется по кривой без максимума при Т≈340К. Характерным дефектом кристаллической структуры являются дефекты упаковки или дефекты в слоях. Мы предполагаем, что аналогично и в МСУНТ имеются структурные дефекты, ответственные за максимум ρ при Т≈340 К. При повторном нагреве величина ρ пленок уменьшается, особенно при Т≈ 340 К, при этом с ростом температуры от 300 до 450К ρ увеличивается. Для изучения проводимости исследуемых образцов и поведения контактов, были измерены ВАХ в температурном интервале 300 – 500 К, в стационарном и импульсном режимах.. Во всем интервале приложенных напряжений ВАХ носят чисто линейный характер. Измеренные наклоны кривых находятся в хорошей корреляции с температурными изменениями ρ. Наблюдаемые максимумы ρ (переход от металлического к полупроводниковому характеру проводимости), вероятно, ответственны за собственные дефекты. Нанотрубки не идеальны, на их поверхности могут быть пяти- и семиугольники. Многослойные углеродные нанотрубки обладают электрофизическими свойствами схожими со свойствами квазидвумерного графита [16] и разновидность дефектов зависит от способа получения нанотрубок [17] Атомы углерода в нанотрубках имеют тройную координацию, а значит, нанотрубки – сопряженные системы, в которых три из четырех валентных электронов каждого атома углерода образуют sp2 – гибридные орбитали и локализованные σ - связи С - С, а четвертый участвует в образовании делокализованной π - системы, как в графите. Эти π - электроны слабо связаны со своими атомами, поэтому именно они участвуют в переносе заряда в системе.

Литература

[1] S. Ata, K. Kobashi, M. Yumura, K. Hata. Nano Lett. 12, 2710 (2012).

[2] Z.R. Li, H.R. Kandel, E. Dervishi, V. Saini, A.S. Biris, A.R. Biris. Appl Phys Lett. 91, 053115 (2007).

[3] K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cunniff, M. Sennett. Science 318, 1892 (2007).

[4] L. Zhang, G. Zhang, C.H. Liu, S.S. Fan. Nano Lett. 12, 4848 (2012).

[5] C. Li, E.T. Thostenson, T.W. Chou. Compos Sci Technol. 68, 1445 (2008).

[6] Q.F. Cheng, J.W. Bao, J. Park, Z.Y. Liang, C. Zhang, B. Wang. Adv Funct Mater. 19, 3219 (2009).

[7] M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner. Nano Lett. 9, 1872 (2009).

[8] M.W. Rowell, M.A. Topinka, M.D. McGehee, H.J. Prall, G. Dennler, N.S. Sariciftci. Appl Phys Lett. 88, 233506 (2006).

[9] C. Feng, K. Liu, J.S. Wu, L. Liu, J.S. Cheng, Y.Y. Zhang. Adv Funct Mater 20, 885 (2010).

[10] M. Zhang, S.L. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee, A.E. Aliev, C.D. Science

309, 1215 (2005).
[11] G. Chen, D.N. Futaba, S. Sakurai, M.Yumura, K.Hata. Carbon 67, 318 (2014).
[12] A. K. Filippov, M.A. Fedorov. 4-th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. EPM, 14-17 October, Lion, France, 131 (2003).
[13] A.K. Filippov, V.N. Pak. International Workshopon Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAC, July 2-6, St.Petersburg, Russia, 211 (2007).
[14] Справочник ЗАО Фторопластовые технологии. http//www.plastpolymer.org/f.42.htm.
[15] А.А. Бабаев, П.П. Хохлачев, Ю.А. Николаев, Е.И. Теруков, А.Б. Фрейдин, Р.А. Филиппов, А.К. Филиппов, Н.К. Манабаев. Перспективные материалы 13, 846 (2011).
[16] А.С. Котосонов, В.В. Атражев. Письма в ЖЭТФ 72, 76 (2007).
[17] D.N. Weldon, Blau W J, Zandlbergen H W, Chem. Phys. Lett.

FEATURES RESISTIVITY POLYMER COMPOSITE BASED ON CARBON MULTIWALLED NANOTUBES AT HIGH TEMPERATURES

Babaev A. A.[1], Khokhlachev P. P.[1], Terukov E. I.[2], Nikolaev Yu. A.[2], Freidin A. B.[3] ,Filippov R .A.[3], Filippov A. K.[4]

[1]Amirkhanov Institute of Physics Dagestan Scientific Center Russian Academy of Sciences, Makhachkala
[2]Ioffe Physical -Technical Institute Russian Academy of Sciences, St.Petersburg
[3]Institute of Problems of Mechanical Engineering Russian Academy of Sciences, St. Petersburg
[4]PLASMAS Limited Company St. Petersburg

The temperature dependence of the electrical resistivity (ρ) and current–voltage characteristics of composite films based on multi7 walled carbon nanotubes and a 95/5 wt % polymer have been investigated in the temperature range of 300–450 K. An unstable behavior of the composite film structure upon cyclic heating has been observed. It has been found that the resistivity ρhas maxima at T ≈340 and ≈420 K, which are responsible for intrinsic defects. The current–voltage characteristics have been studied in the stationary and pulsed modes at different temperatures. They prove to be purely linear and correlate with temperature variations in ρ.

УДК 621.315.592

ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА ПЛЕНОК $CuIN_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Алиев М.А.[1], Гаджиев Т.М.[1], Каллаев С.Н.[1], Асваров А.Ш.[1], Гаджиева Р.М.[1], Палчаева Ф.Д.[1], Исмаилов А.М.[2], Билалов Б.А.[2], Гитикчиев М.А.[2], Кармоков А.М.[3], Тешев Р.Ш.[3], Шомахов З.В.[3]

[1]Институт физики им. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала
[2]Дагестанский государственный университет, Махачкала
[3]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Разработана технология получения тонких пленок $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ методом двухстадийной селенизации в потоке газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен). Посредством электронно-лучевой микроскопии и рентгеноструктурного анализа изучена морфология, структура пленок $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$. Показана зависимость диаметра микрозерен и структуры от толщины пленки.

Тонкие пленки $CuInGaSe_2$ со структурой халькопирита вызывают особый интерес исследователей с точки зрения их использования в качестве поглощающего слоя в солнечных элементах [1]. Однако, в зависимости от выбора технологии получения тонких пленок $CuInGaSe_2$, наблюдается разброс электрофизических и фотоэлектрических параметров фотопреобразователей. Это связано, в первую очередь, с фазовым составом и структурой пленок.

Метод селенизации является перспективным направлением получения не только тонких пленок $CuInGaSe_2$, но и многих полупроводниковых материалов, содержащих в своем составе летучий компонент [2,3].

Вопросы, связанные с механизмами роста, становятся чрезвычайно важными при создании гетероструктур и многослойных структур, от которых требуется высокая однородность состава.

Целью данной работы является комплексное исследование морфологии поверхности, химического состава и структуры пленок $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$, полученных методом селенизации различной толщины.

Для осаждения предварительных интерметаллических пленок $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}$ на стеклянных подложках использовали метод магнетронного распыления на постоянном токе на установке «ВАТТ АМК-МИ». Вакуумная система установки состоит из безмаслянных средств откачки (сухой спиральный форвакуумный насос Anest Iwata ISP-500C, криогенный высоковакуумный насос - Cryogenics CryoTorr 8). Для измерения вакуума используется широкодиапазонный вакуумметр CC-100. В вакуумной камере расположен источник ионов который позволяет провести финишную очистку подложки перед нанесением покрытия и ионное ассистирование осаждаемых слоев.

В качестве мишени использовали проводящий диск диаметром 40 мм и толщиной 4 мм. Изготовление мишени осуществляли сплавлением исходных элементов помещенных в квазигерметичный графитовый контейнер в высоковакуумной печи СШВЭ-1.3-1/16 при давлении 10 Па и температуре T = 1100 °C в течение 0,5 ч.

Тонкие пленки $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$ получали управляемой селенизацией медно-индий-галлиевых слоев двухэтапным методом, в двухзонной термодиффузионной установке с участием газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен).На рис.1 представлен технологический режим получения тонкой пленки $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$.

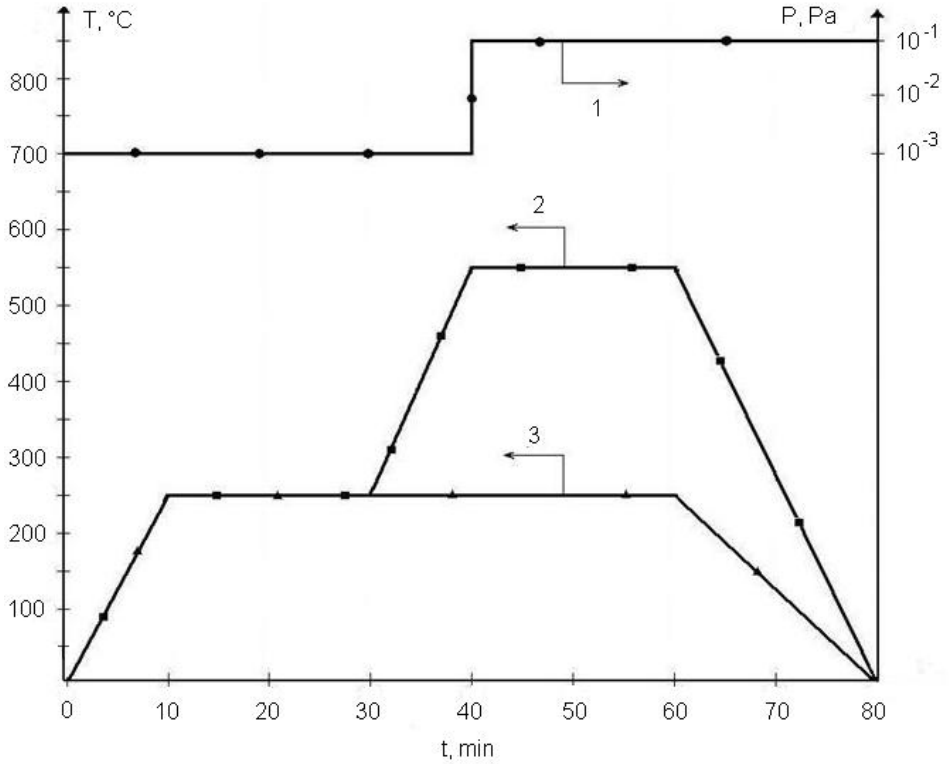


Рис.1 Технологический режим получения тонкой пленки $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$: 1– график изменения давления реакционной смеси $Se+N_2$ по времени, 2,3 – график изменения температуры зоны селенизации и зоны испарения селена соответственно по времени

Морфология поверхности и химический состав пленок $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$ исследованы с использованием растрового электронного микроскопа–микроанализатора LEO – 1450.

Химический анализ тонких пленок показал, что состав пленок является квазистехиометрическим и распределение компонент по поверхности пленок неравномерно (±3%).

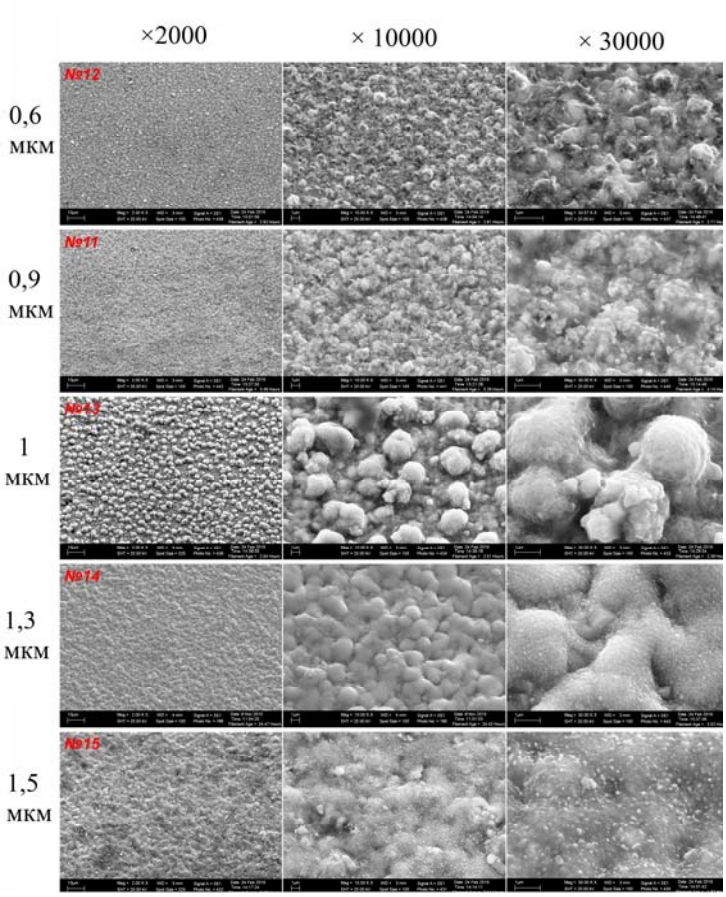


Рис. 1 Микрофотографии пленок $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$ различной толщины

На рис.1 представлены микрофотографии поверхности пленок различной толщины.

Установлено, что пленки $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$ состоят из микрозерен, диаметр которых растет с ростом толщины, причем происходит слияние микрозерен в конгломераты (таб.1).

Таблица 1. Зависимость средних размеров кристаллитов и микрозерен от толщины

Толщина пленки, мкм	Средний размер кристаллита, нм	Средний размер микрозерен, мкм
0,6	50	0,5-1
0,9	77	1-2
1,0	86	1,5-3
1,3	106	3-5
1,5	142	5-6,5

Рентгеновские исследования выполнялись на дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical, Нидерланды) с использованием Cu-Kα излучения (1,5405 Ангстрем), углы сканирования: 10–140 градусов, β-

фильтр . Схема съёмки по Брэггу–Брентано, геометрия – 2θ. Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально полученных межплоскостных расстояний d с данными картотеки JCPDS и расчетными методами.

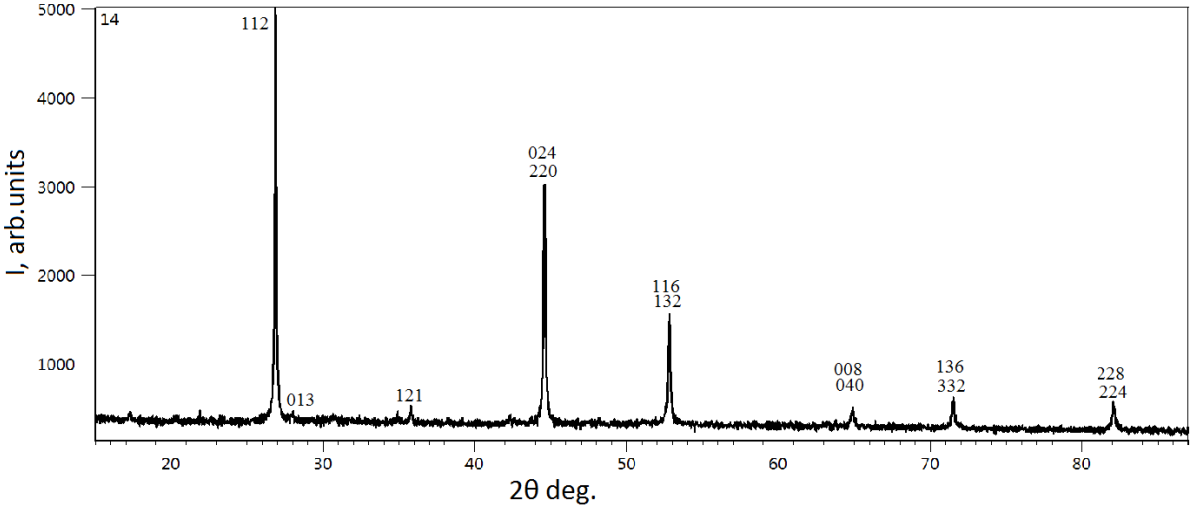


Рис.2 Рентгенограмма тонкой пленки $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$ толщиной 1 мкм

На рентгенограммах всех полученных пленок присутствует характерная для халькопирита серия дифракционных линий (112), (013), (121), (220/024), (116/132), (040/008), (136/332), (224/228), а линия (112) имеет максимальную интенсивность (рис.2). По вычисленным межплоскостным расстояниям рассчитаны параметры элементарной ячейки для синтезированных пленок (табл.2), которые хорошо согласуются с картотекой рентгеновских данных JCPDS.

С увеличением толщины пленки наблюдается рост интенсивности и уменьшение полуширины основного пика структуры халькоперита (112).

Параметры элементарной ячейки a и c хорошо согласуются с литературными данными, причем соотношение c/a уменьшается с ростом толщины пленок (табл.3).

С ростом толщины пленки наблюдается рост значений вычисленных размеров кристаллитов (табл.1).

Таблица 2. Структурный анализ тонкой пленки $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$.

Толщина пленки, мкм	Положение основного пика структуры халькоперита (112), град.	Интенсивность основного пика структуры халькоперита (112), отн. ед.	Полуширина (112), град
0,6	26, 680	758	0, 186
0,9	26, 682	1275	0, 123
1,0	26, 749	3117	0, 115
1,3	26, 8482	3492	0, 102
1,5	26, 8772	4318	0,088

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки а и с.

Толщина пленки, мкм	Параметр решетки а, нм.	Параметр решетки с, нм.	с/а
0,6	5,7573	11,5766	2,01
0,9	5,7753	11,5950	2,008
1,0	5,7778	11,5813	2,004
1,3	5,7394	11,4876	2,002
1,5	5,7444	11,5043	2,002

Высокие значения интенсивности и малые значения полуширины основной линии структуры халькоперита (112) указывают на высокое структурное совершенство полученных пленок $CuIn_{0,95}Ga_{0,05}Se_2$.

Зависимость местоположения линии и вычисленных структурных параметров с ростом толщины пленок, возможно, связанно с уменьшением микронапряжений, возникающих на границе раздела подложка/пленка.

Литература

1. Philip J., Dimitrios H., Roland W., Oliver K., Andreas B., Theresa M. F., and Michael P. // Phys. Status Solidi RRL 9. – 2015. – V. 1. – P28–31.
2. Билалов Б.А., Гаджиев Т.М., Сафаралиев Г.К. Патент №2354006 РФ, МПК H01L31/18 БИ. 2009 №12.
3. Гаджиев Т.М., Гаджиева Р.М., Арсланов Р.К., Куруцов М.Г., Зубаилов И.Г. Патент №116614 РФ, МПК F27B5/04 // БИ. 2012. №15.

PREPARATION, MORPHOLOGY, STRUCTURE
OF $CUIN_{0.95}GA_{0.05}SE_2$ OF DIFFERENT THICKNESS

Aliev M.A.[1], Gadjiev T.M.[1], Kallaev S.N.[1], Asvarov A.Sh.[1],Gadjieva R.M.[1], Palchaeva F.D.[1], Ismailov A.M.[2], Bilalov B.A.[2], Ghitikchiev M.A.[2], Karmokov A.M.[3],Teshev R.Sh.[3], Shomakhov Z.V.[3]

[1]Amirkhanov Institut of Physics of Daghestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Mahachkala
[2]Dagestan State University, Makhachkala
[3]Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The two-stage selenization process under carrier-gas flow (nitrogen) and reaction component (selen) is designed to prepare $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ thin films. The morphology and structure of $CuIn_{0.95}Ga_{0.05}Se_2$ thin films are studed by means of the electron microscopy and X-ray analysis. The micro-grain diameter and structure are shown to be dependent on a film thickness.

УДК 621.383.8

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА В СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ С87-2 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Представлены результаты исследования процессов, происходящих в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450 °С с пропусканием электрического тока через образец свинцово-силикатного стекла С87-2, широко применяемого в электронной технике. Получены зависимости изменения электропроводности от температуры и от времени отжига при непрерывном однонаправленном токе через образец, а также при знакопеременном токе, исключающем электромассоперенос. Установлено различие электропроводности, полученной при однонаправленном и знакопеременном токе, обусловленное изменением состава и структуры образцов в результате электромассопереноса.

Микроканальные пластины, широко применяемые как усилители пространственно-распределенных потоков заряженных частиц в вакууме, в настоящее время изготавливают из специальных стекол. Основным является свинцово-силикатное стекло С87-2, имеющее состав (wt. %): SiO_2 – 40,2; PbO – 41,0; Na_2O – 7,0; BaO – 7,0; Al_2O_3 – 3,5; Bi_2O_3 – 1,0; As_2O_3 – 0,3. Исследования элементного и структурно-фазового анализа, стекла показывают, что при температурах от 400 до 550 °С в стеклах образуются кристаллические фазы, размеры и скорости роста которых зависят от температуры и времени отжига образцов [1]. Результаты экспериментов по отжигу образцов в вакууме свидетельствуют о том, что в объеме свинцово-силикатных стекол образуются наноразмерные кристаллические фазы SiO_2, а также в незначительных количествах Pb и Pb_2O. С повышением температуры отжига размеры кристаллофаз возрастают монотонно, и эта зависимость насыщается со временем [2]. Кроме этого фазовые изменения на поверхности и в объеме стекол оказывают существенное влияние на электрофизические свойства стекла [3].

На структуру и распределение элементов в объеме стекла при пропускании электрического тока через образец также оказывает существенное влияние величина удельного заряда $q=Q/S$, прошедшего через объем стекла, где Q – пропущенный заряд, а S – сечение образца (площадь электродов).

Исследование электропроводности стекла проводили на разработанной нами специальной измерительной ячейке [4] в вакууме $5\cdot10^{-5}$ mm Hg. Для подвода тока к образцу на стеклянный диск методами вакуумного напыления наносились хромовые электроды круглой формы с охранным кольцом. Измерение электропроводности проводили в двух режимах: 1)

при непрерывном однонаправленном пропускании измерительного тока через образец; 2) при знакопеременном измерительном токе с чередованием направления через каждые две минуты. Второй режим используется для исключения влияния эффекта электромассопереноса на величину электропроводности.

На рисунке 1 представлены зависимости логарифма удельной электропроводности исследуемого стека в процессе нагрева от комнатной температуры до 450 °С.

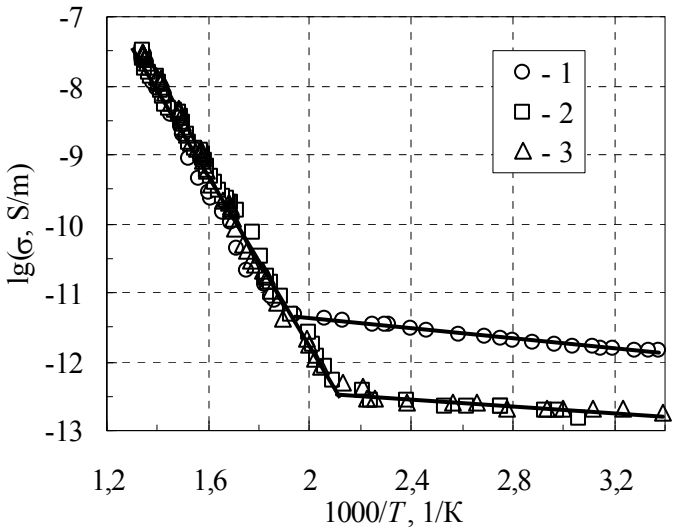


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности стекла С87-2 при трех последовательных нагревах образца: 1 – первый нагрев; 2 – второй; 3 – третий

С повышением температуры, как и следовало ожидать, электропроводность возрастает, причем энергия активации электропроводности принимает два разных значения: 0,069 и 1,241 эВ в низкотемпературной и высокотемпературной областях зависимости, соответственно. Излом наблюдается при температуре 240 °С. При повторном и последующих нагревах того же образца температура излома зависимости снижается до 196 °С, при этом снижается и энергия активации проводимости до 0,048 эВ. Подобный излом зависимости наблюдается у некоторых стекол и объясняется тем, что при температурах ниже излома преобладает электронный характер проводимости, а при высоких – ионный [4, 5].

Очевидно, энергия активации в низкотемпературной области ответственна за стабильность работы стекла в составе изделия, то есть, чем меньше энергия активации электропроводности, тем выше стабильность работы прибора назначения (например микроканальной пластины). Температура точки излома характеристики зависит от величины пропущенного заряда.

На рисунке 2 показана зависимость удельной электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2 от времени в процессе нагрева и изо-

термической выдержки при 450 °С в течение 5 часов при однонаправленном и знакопеременном пропускании тока через образец.

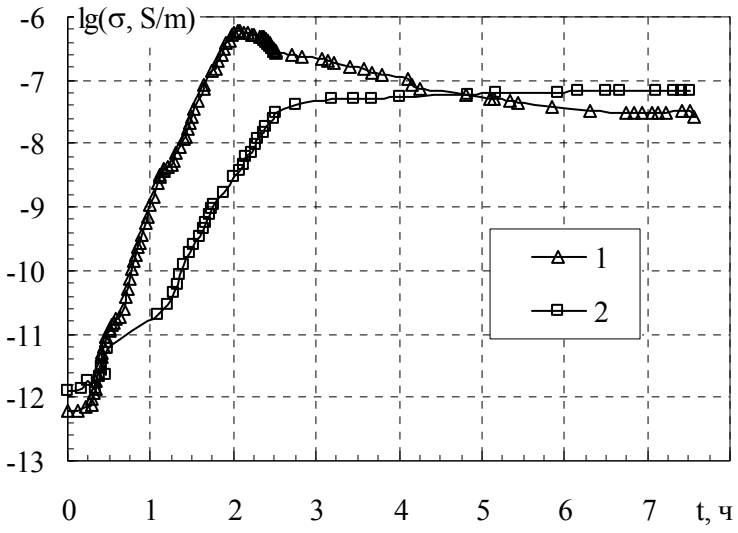


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2 от времени в процессе нагрева и изотермической выдержке при 450 °С: 1 – однополярный ток; 2 – знакопеременный ток

Непродолжительный начальный участок обеих кривых, очевидно, соответствует области с малыми значениями тока через образец при низкой температуре и преимущественной электронной проводимостью. Дальнейшее увеличение температуры образца сопровождается увеличением проводимости. Через 2,5 h после начала нагрева достигается температура 450 °С, и проводимость стекла при однонаправленном пропускании тока превышает проводимость при знакопеременном токе на один порядок величины. Изотермический отжиг образцов приводит к изменению электропроводности стекла. При знакопеременном пропускании тока через образец в процессе изотермического отжига стекла при 450 °С наблюдается небольшой рост проводимости, и после 3 часов отжига она больше не изменяется. При однонаправленном пропускании тока после достижения температуры 450 °С электропроводность уменьшается монотонно со временем в течение ~ 4 h, причем после 2,5 h отжига проводимость сравнивается с значением, измеренным при знакопеременном токе, и через 4÷5 h зависимость, практически, выполаживается, причем значение электропроводности оказывается на 0,5 порядка величины ниже, чем для знакопеременного тока. По-видимому, это связано с образованием и ростом наноразмерных кристаллических фаз [6-13] и переносом заряженных частиц под действием электрического поля. Последнее будет справедливо в случае обеднения прианодной области стекла положительными ионами, участвующими в проводимости, и переноса их к границе стекло – катодный электрод. В процессе измерения проводимости при однонаправленном пропускании тока через образец прошел электрический заряд ~ 0,16 C/cm^2, что обуслав-

ливает массоперенос и стимулирует рост новых фаз, так как при высоких температурах в стеклах имеет место преобладание ионной проводимости.

На рисунке 3 представлена зависимость числа частиц *n* на единицу площади, принявших участие в массопереносе через объем свинцово-силикатного стекла С87-2, от времени в процессе нагрева и изотермической выдержке при температуре 450 °С.

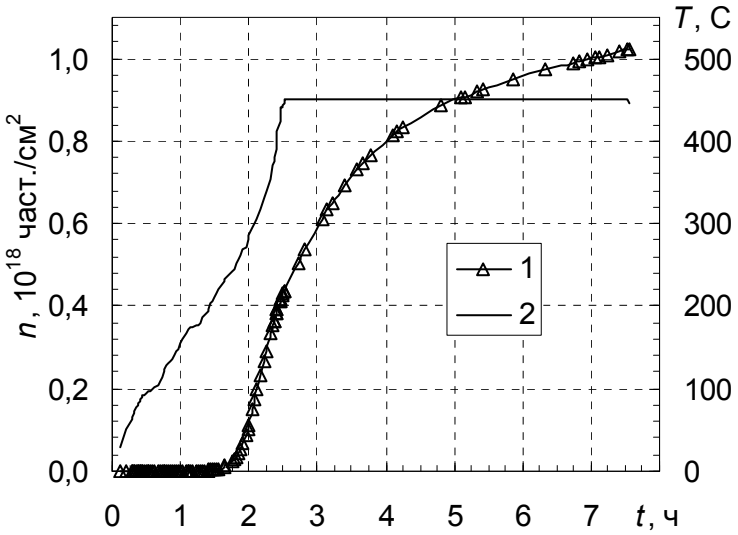


Рис. 3. Зависимость числа частиц *n* на единицу площади, принявших участие в массопереносе через объем стекла С87-2, от времени в процессе нагрева и изотермической выдержке при температуре 450 °С: 1 – *n*; 2 – температура образца

Как видно из рисунка с повышением температуры число частиц, участвовавших в переносе зарядов через образец, до температуры 240 °С мало, затем монотонно возрастает с выполаживанием. В первой области (до 240 °С) преобладает электронный механизм электропроводности с низким уровнем проводимости. Во второй области (выше 240 °С) преобладает ионный механизм проводимости, когда наибольший вклад в перенос зарядов вносят ионы Na^+.

Соответствующее число атомов натрия под действием электрических сил уходит из прианодной области образца, и, соответственно этому, в прикатодной области концентрация натрия повышается. Таким образом, под действием тока происходит изменение состава и, соответствующее этому, изменение структуры стекла, преимущественно, в приэлектродных областях образца. Из-за оттока носителей зарядов в прикатодной области электропроводность уменьшается, что влечет уменьшение электропроводности образца в целом. В прикатодной области происходит накопление продуктов массопереноса с изменением химического состава, и соответственно этому, возможны химические реакции с материалом электрода. Такие изменения происходят только за счет ионного механизма переноса зарядов, то есть при температурах выше 240 °С.

Рост электропроводности стекол при изотермическом отжиге и знакопеременном пропускании тока свидетельствует о структурных изменениях и образовании наноразмерных фаз, что согласуется с результатами рентгеноструктурного и микрозондового анализов поверхности образцов.

Различие проводимости, полученной при однонаправленном и знакопеременном пропускании тока, обусловлено тем, что при однонаправленном пропускании электрического тока помимо образования наноразмерных фаз в стекле происходит электромассоперенос в направлении от анода к катоду. Электропроводность при этом осуществляется щелочным металлом Na (7 wt. % Na_2O в составе стекла).

Таким образом, в отличие от знакопеременного электрического тока, однонаправленное пропускание тока через образец оказывает существенное влияние на структуру, состав и электропроводность исследованных стекол. Очевидно, это связано с переносом ионов, участвующих в проводимости, в одном направлении. Отжиг в течение пяти часов приводит к равновесному состоянию, стабилизирует структуру и снижает электропроводность стекла, что важно для стабильности работы приборов применения.

Литература

1. ШомаховЗ.В., Молоканов О.А, Кулов С.К., Кармоков А.М. Температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатного стекла // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2010. – № 1. – С. 102-108.
2. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х., Нагоев Б.Н. Электропроводность боратно-бариевого стекла в процессе образования и роста нанокристаллов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 3. – С. 107-108.
3. Шомахов З.В., Альмяшев В.И., Кармоков А.М., Тешев Р.Ш., Молоканов О.А. Влияние температуры изотермического отжига на образование нанокристаллов в стекле С78-5 // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 4. – С. 5-7.
4. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М. Электропроводность свинцово-силикатного стекла в процессах нагрева и изотермического отжига // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – №7. – С. 14-17.
5. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В. Электропроводность боратно-бариевого стекла С78-5 в процессе образования и роста нанокристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 120-123.
6. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В. Исследование электрофизических свойств свинцово-силикатного стекла С87-2 // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур

и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 138-143.
7. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В. Электрофизические свойства специальных стекол электронной техники // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 263-269.
8. Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Шомахов З.В., Усаев А.А. Функциональные материалы для визуализации изображений инфракрасного диапазона // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции. Нальчик: ООО «ТехАвтоматСервис», 2015. – С. 33-44.
9. Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В., Кармоков А.М., Усаев А.А. Физико-химические и электрофизические свойства свинцово-силикатного стекла С87-2 // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции. Нальчик: ООО «ТехАвтоматСервис», 2015. – С. 168-172.
10. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.Мир. 1982. 368с.
11. Ершов Е.С., Панус В.Р., Шульц М.М. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 9. С. 1681-1685.
12. Кулов С. К., Кармоков А. М., Молоканов О. А. // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 11. С. 1649-1651.
13. Huang Y., Gu Z., Zhang Y., Liu H., Li G. // Journal of the Chinese Ceramic Society. 2012. V. 40. N 7. P. 994-999.

STUDY OF MASS TRANSFER IN LEAD-SILICATE GLASS S87-2 UNDERELECTRIC CURRENT

Karmokov A.M., Molokanov O.A., Shomakhov Z.V.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The processes occurring during heating and isothermal annealing at 450 °C by passing an electric current through the sample lead-silicate glass S87-2 had been studied. The dependence of electrical conductivity changing as a function of the temperature and the annealing time in the continuous unidirectional current through the sample, as well as alternating current excluding electron mass transfer had been obtained. The results can be used to improve existing and create new technological processes of manufacturing electronic products that use lead silicate glass.

УДК 621.383.8

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ ВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Кармоков А.М., Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Изучены закономерности изменения электропроводности стекол С87-2, С78-4 и С78-5, применяемых в вакуумной электронике. Установлена корреляция между структурными изменениями и электрической проводимостью. Проведен сравнительный анализ влияния пропущенного электрического тока на образование новой фазы и время достижения фазового равновесия в стеклах.

В зависимости от диапазона регистрируемых длин волн электронные устройства, применяемые для визуализации изображения инфракрасного излучения (ИК), используют материалы чувствительные данного излучения. Для визуализации ИК-изображений используют, в основном, излучения ближней (0,74-2,5 мкм) и средней (2,5-50 мкм) ИК-областей. При создании устройств учитывается окна прозрачности среды, в которой будет применятся устройство. Для земной атмосферы это 2,0-2,5 мкм, 3,2-4,2 мкм, 4,5-5,2 мкм и 8,0-13,5 мкм. Полосы поглощения с максимумами 0,93, 1,13, 1,40, 1,87, 2,74 и 6,3 мкм принадлежат парам воды; 2,7, 4,26 и 15,0 мкм - углекислому газу и 9,5 мкм - озону.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния термодинамических условий обработки на электрофизические свойства материалов, применяемых в устройствах для регистрации изображений в ближней ИК-области длин волн.

Для визуализации изображений в ближней ИК-области используются электронно-оптические преобразователи (ЭОП) и вторично-электронные умножители, применяемые, в частности, в приборах ночного видения. Для создания вторично-электронных умножителей широко используются специальные свинцово-силикатные стекла [1]. Создание качественного вторично-эмиссионного слоя существенно зависит от термодинамических параметров и характеристик технологических процессов формирования этого слоя. При обработке стекла в различных термодинамических условиях (среда, температура, время и др.) было обнаружено формирование наноразмерных кристаллических фаз в объеме и на поверхности образца [2-4]. Физико-химические процессы, происходящие в стекле, оказывают существенное влияние на электрофизические свойства и определяют важные для эксплуатации приборов применения характеристики (стабильность параметров, надежность, долговечность и др.). В связи с этим, исследования влияния процессов фазообразования и кинетики роста новых фаз, а также влияния пропускания электрического тока на электропроводность стекол,

применяемых в производстве изделий вакуумной электроники, в частности, микроканальных пластинах (МКП), представляют практический интерес.

Все исследованные образцы были изготовлены во Владикавказском технологическом центре «Баспик». Образцы представляли собой полированные диски диаметром 24,8 мм и толщиной 0,42 мм. На торцовую поверхность дисков нанесены хромовые электроды. На одной стороне диска находится сплошной по всей площади диска общий электрод, а на второй стороне - центральный измерительный электрод, который окружен охранным электродом кольцевой формы, исключающим вклад поверхностных токов в измеряемые проводимости.

Измерения электропроводности проводились в процессе нагрева, изотермического отжига при определенной температуре и охлаждения образца. Эксперименты проводились при двух условиях. В первом случае - в течение всего времени эксперимента через образец пропускался электрический ток одного направления, во втором случае - для исключения влияния электромассопереноса пропускали ток с переменой полярности (по ~ 2 минуты на одно измерение).

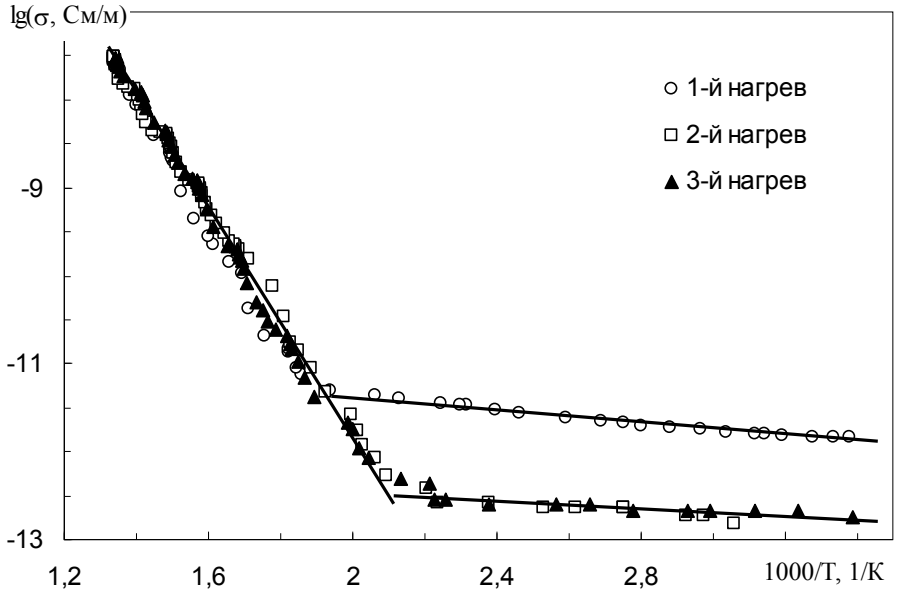


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2 в процессе трех последовательных нагревов от комнатной температуры до 450 ºС

На кривой температурной зависимости электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2 был обнаружен излом линии $\lg\sigma(1/T)$, где σ - удельная электропроводность, а T - температура (рис. 1). Повторное измерение этой зависимости на одном и том же образце, показало уменьшение проводимости в низкотемпературной области почти на один порядок величины. Повторение в третий раз этой процедуры, уже не привело ни к каким изменениям в ходе зависимости.

Аналогичные исследования для боратно-бариевого стекла С78-5 также показали излом зависимости электропроводности от температуры (рис. 2).

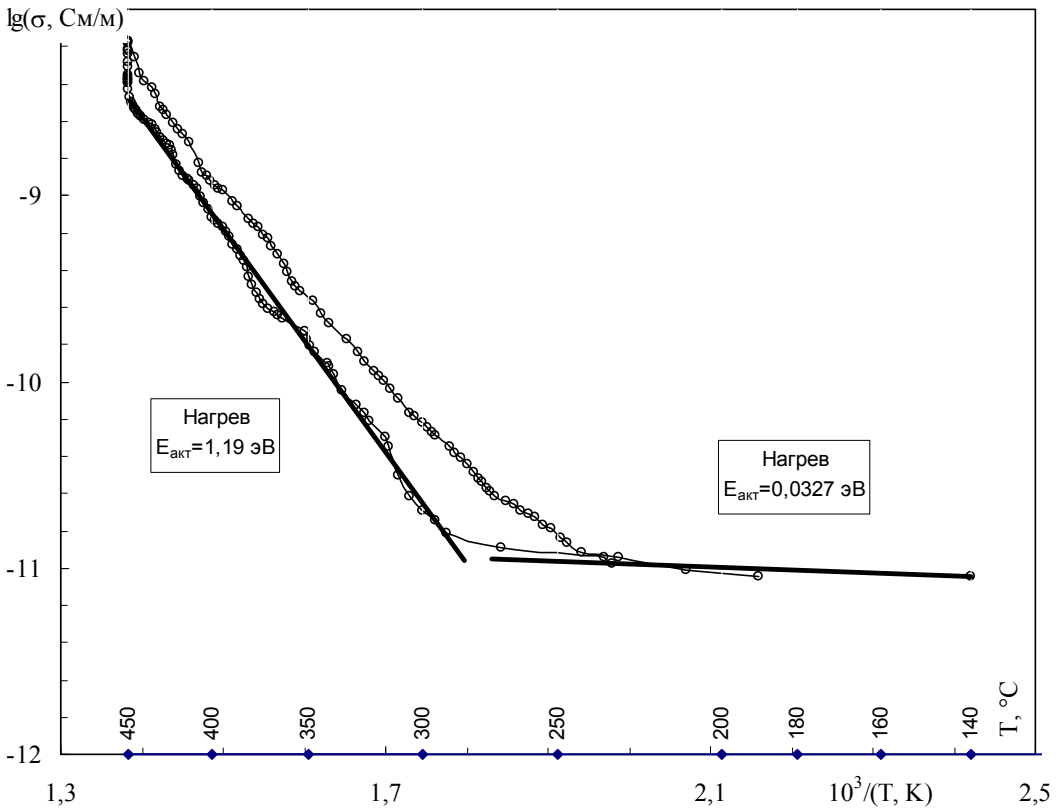


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности боратно-бариевого стекла С78-5 при непрерывном пропускании тока. Выдержка при 450 °С 5 ч, заряд, пропущенный к окончанию выдержки $1{,}3 \times 10^{-2}$ Кл

На рисунках 1 и 2 видно, что энергия активации электропроводности в обоих стеклах с повышением температуры увеличивается более чем на порядок величины, а при низких температурах имеют низкие значения. Этот факт очень важен для стабильности работы прибора назначения. Исходя из этих результатов, были исследованы изменения электропроводности при различных условиях высокотемпературного отжига.

В ходе изучения электропроводности образцы стекол подвергались высокотемпературному изотермическому отжигу. Каждый образец отжигался при одной из температур: 350, 400, 450 и 500 °С. Время отжига для большинства образцов составляло 5 часов. Измерительное напряжение прикладывалось непрерывно как в ходе нагрева, так и в процессе отжига. В указанных условиях отжига (с непрерывным пропусканием тока) свинцово-силикатные стекла С87-2 и С78-4 обнаруживают похожее поведение. При низких температурах отжига (350-400 °С) скорости изменения проводимости близки к нулю. С течением времени изотермического отжига удельная электропроводность этих стекол увеличивается, тем интенсивнее, чем выше температура отжига. Уровень проводимости обоих этих стекол

при высокой температуре (500 °С) стремится к $\sim 10^{-8}$ См м$^{-1}$.

В противоположность этому, у боратно-бариевого стекла С78-5 при каждой температуре изотермического отжига скорость изменения проводимости после первых ~0,5 часа весьма мала. Конечный уровень проводимости тем выше, чем выше температура отжига, и для 500 °С достигает $\sim 2\times 10^{-8}$ См м$^{-1}$.

Обращает на себя внимание тот факт, что электропроводность кристаллического кварца при 400 °С составляет 10^{-8} См м$^{-1}$ [5]. Возможно, что именно растущие наноразмерные кристаллы диоксида кремния, зафиксированные на рентгенограммах, определяют конечный уровень проводимости. Кроме того, методом атомно-силовой микроскопии на поверхности стекол обнаружены образование и рост новых фаз [6, 7].

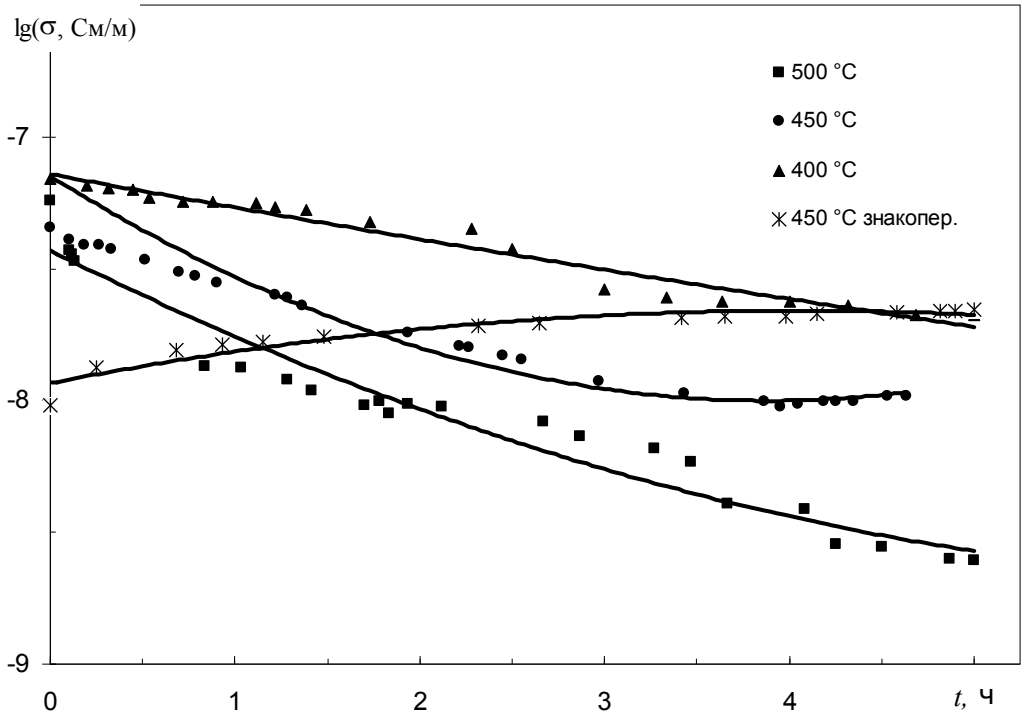


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от времени изотермического отжига в вакууме для образцов стекла С87-2 при различных температурах и непрерывном пропускании тока, а также при температуре 450 °С и знакопеременном токе

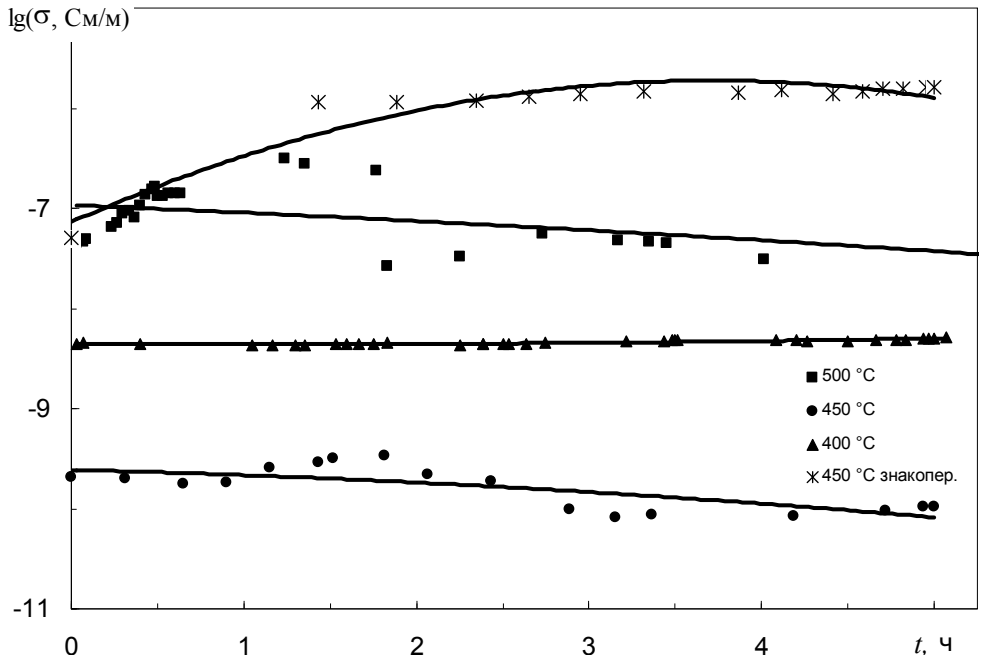


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности от времени изотермического отжига в вакууме для образцов стекла С78-4 при различных температурах и непрерывном пропускании тока, а также при температуре 450 °С и знакопеременном токе

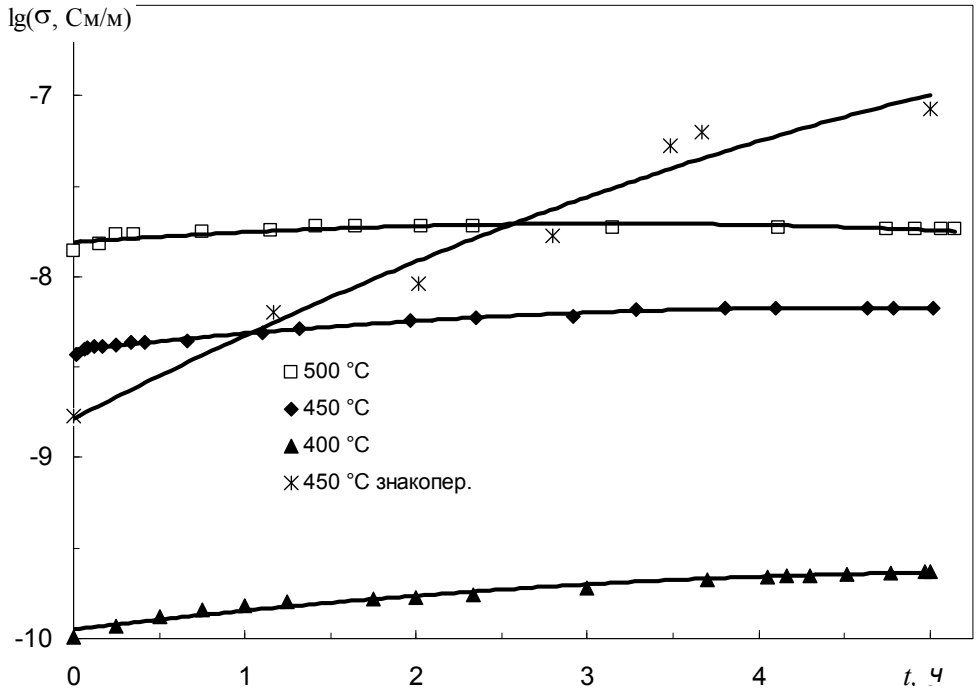


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности от времени изотермического отжига в вакууме для образцов стекла С78-5 при различных температурах и непрерывном пропускании тока, а также при температуре 450 °С и знакопеременном токе

На рис. 3-5 представлены кинетические кривые электропроводности стекол С87-2, С78-4 и С78-5, соответственно, полученные при изотермиче-

ском отжиге в вакууме при температурах 350, 400, 450 и 500 °С. Как видно из рисунков, при постоянном пропускании электрического тока электропроводность свинцово-силикатных стекол со временем при всех температурах отжига уменьшается, а для боратно-бариевого стекла - возрастает.

Полученные экспериментальные зависимости удельной электропроводности от времени изотермической выдержки t для указанных температур выдержки стекла с хорошей достоверностью аппроксимируются полиномом второй степени

$$at^2 + bt + c\,.$$

где a, b и c — коэффициенты полинома.

Для всех случаев непрерывного пропускания тока коэффициенты имеют значения: $a > 0$ и $b < 0$, и рассматриваемые зависимости имеют монотонно убывающий характер. При знакопеременном пропускании тока через стекло наоборот: $a < 0$ и $b > 0$, и проводимость от времени отжига монотонно возрастает.

Сравнение двух кривых, полученных при температуре 450 °С для постоянного и знакопеременного тока, показывает, что в процессе нагрева до температуры отжига с непрерывным пропусканием тока проводимость стекла возрастает, причем на один порядок величины больше, чем соответствующее возрастание для случая знакопеременного тока. В процессе отжига при постоянном пропускании тока проводимость уменьшается на ~ 1,5 порядка величины, а при знакопеременном пропускании тока наоборот увеличивается на ~ 0,5 порядка. При постоянном пропускании тока количество электричества прошедшего через образец составляло $5{,}6\times10^{-2}$ Кл. Это означает, что при постоянном пропускании электрического тока электромассоперенос оказывает существенно влияние на структуру и на электропроводность стекла [8, 9]. Рентгеноструктурные исследования, также подтверждают этот факт.

Используя уравнения аппроксимации полученных зависимостей определены времена отжига, при которых удельная электропроводность σ со временем больше не изменяется. Это означает, что структура стекла приходит в равновесное состояние. Для этого, дифференцируя эти уравнения по времени и минимизируя производные, получим соотношение в виде $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}t = 2at - b = 0$, откуда

$$t = b/2a\,.$$

Таким образом, подставляя в последнее значения коэффициентов a и b из уравнений аппроксимации, получим время установления равновесия в структурах изученных стекол, в зависимости от температуры отжига (рис. 6).

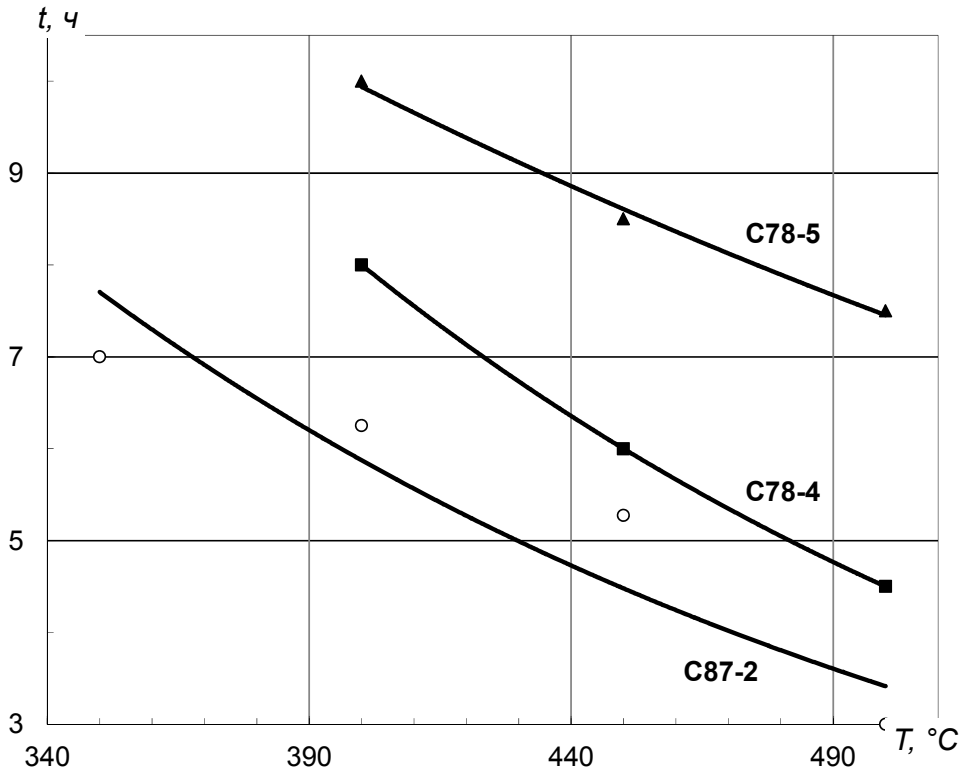


Рис. 6. Зависимость времени достижения фазового равновесия в стеклах от температуры отжига

Как видно из рисунка, время установления равновесия в структуре стекла сильно зависит от температуры отжига, и эта зависимость аппроксимируются уравнениями для стекол С87-2, С78-4 и С78-5, соответственно:

$$t=51{,}4\exp\left(-0{,}0054T\right),$$

$$t=79{,}9\exp\left(-0{,}0058T\right),$$

$$t=31{,}4\exp\left(-0{,}0029T\right).$$

Подставляя в эти уравнения значения температуры изотермического отжига можно найти оптимальное время, необходимое для полной релаксации стекла при данной температуре при постоянном пропускании тока через образец.

На рис. 7 представлена диаграмма зависимости времени достижения фазового равновесия в стеклах С87-2, С78-4 и С78-5 при постоянном и знакопеременном токе через стекла.

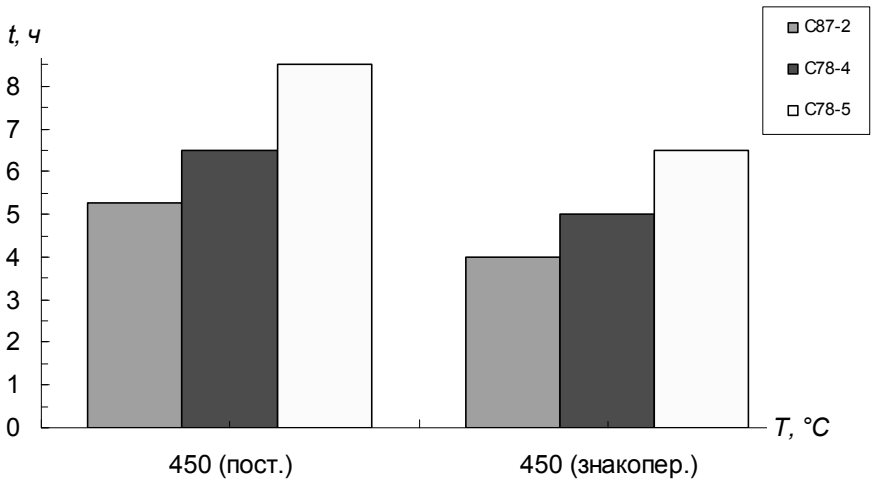


Рис. 7. Диаграмма зависимости времени достижения фазового равновесия в стеклах С87-2, С78-4 и С78-5 от электромассопереноса при температуре 450 °С

Время достижения фазового равновесия в стеклах зависит от количества электричества, прошедшего через образец (см. рис. 5). При постоянном пропускании электрического тока в одном направлении время достижения фазового равновесия увеличивается на 20-30 % по сравнению с знакопеременным пропусканием электрического тока. Из этого следует, что постоянное пропускание электрического тока (перенос ионов в одном направлении) препятствует образованию новой фазы. Подобные закономерности наблюдаются во всех исследованных стеклах.

Литература

1. ШомаховЗ.В., Молоканов О.А, Кулов С.К., Кармоков А.М. Температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатного стекла // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2010. – № 1. – С. 102-108.
2. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М., Лосанов Х.Х., Нагоев Б.Н. Электропроводность боратно-бариевого стекла в процессе образования и роста нанокристаллов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 3. – С. 107-108.
3. Шомахов З.В., Альмяшев В.И., Кармоков А.М., Тешев Р.Ш., Молоканов О.А. Влияние температуры изотермического отжига на образование нанокристаллов в стекле С78-5 // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 4. – С. 5-7.
4. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М. Электропроводность свинцово-силикатного стекла в процессах нагрева и изотермического отжига // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – №7. – С. 14-17.
5. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В. Электропроводность боратно-бариевого стекла С78-5 в процессе образования и роста нанок-

ристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 120-123.
6. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В. Исследование электрофизических свойств свинцово-силикатного стекла С87-2 // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 138-143.
7. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В. Электрофизические свойства специальных стекол электронной техники // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 263-269.
8. Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Шомахов З.В., Усаев А.А. Функциональные материалы для визуализации изображений инфракрасного диапазона // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции. Нальчик: ООО «ТехАвтоматСервис», 2015. – С. 33-44.
9. Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В., Кармоков А.М., Усаев А.А. Физико-химические и электрофизические свойства свинцово-силикатного стекла С87-2 // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции. Нальчик: ООО «ТехАвтоматСервис», 2015. – С. 168-172.

STABILIZE THE ELECTRICAL PROPERTIES OF THE GLASS VACUUM ELECTRONICS

Karmokov A.M., Molokanov O.A., Shomakhov Z.V.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The regularities of changes in the electrical properties of glasses S87-2, S78-4, and S78-5 used in vacuum electronics. A correlation between structural change and electrical conductivity. A comparative analysis of the influence of an electric current passed on formation of a new phase and the time to reach the phase equilibrium in the glass.

УДК: 31133.541.148

ТРАНСПОРТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНОГО КОМПОЗИТА $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$ + 10 % MnAs С САМООРГАНИЗУЮЩИМИСЯ МАГНИТНЫМИ КЛАСТЕРАМИ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Арсланов Р.К.[1], Моллаев А.Ю.[1], Арсланов Т.Р.[1], Залибеков У.З.[1], Хохлачев П.П.[1], Федорченко И.В.[2]

[1]Институт физики им. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала
[2]Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, Москва
arslanovr@gmail.com

В ферромагнитном композите $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$+10%MnAs с температурой Кюри T_c=305K измерены температурные (T=77÷420K), зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$, магнитополевые H≤5kOe и барические зависимости (P≤7GPa), коэффициента Холла $R_H(H, P)$, поперечного магнетосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_o(H, P)$ и намагниченности M(P). В ферромагнитном композите $Zn_{0.1}Cd_{0/9}GeAs_2$+10%MnAs при высоком гидростатическом давлении до 7 ГПа обнаружены положительное и отрицательное магнетосопротивление. На зависимости намагниченности M(P) переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние, а на зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ структурный фазовый переход при P=3.2 ГПа.

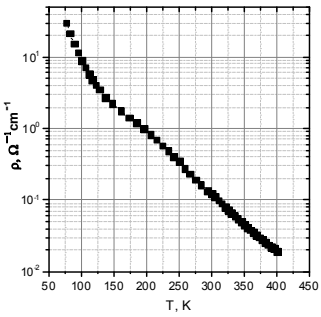
Ферромагнитные композиты имеют значительное преимущество по сравнению с хорошо известными Mn-легированной III-V, IV-VI и II-VI группой разбавленных магнитных полупроводников, которые интенсивно изучаются в настоящее время [1,2]. Эти системы, при комнатной температуре обладают ферромагнетизмом, и вызывают значительный интерес, так как они являются потенциальными материалами для спинтроники. Литературный обзор посвященный изучению магнитных свойств этих систем, показывает температуру Кюри значительно ниже, чем 300 K. Неоднородные композитные системы являются более перспективным с точки зрения их практического применения [3]. Полупроводниковые композитные халькопириты II-IV-V_2 соединений легированные ионами переходных металлов в последнее время интенсивно изучается в {4,5}. Было показано, что магнитное взаимодействие малого радиуса действия, связанное с наличием магнитных кластеров, ответственно за высокотемпературный ферромагнетизм в этих соединениях [6-8]. Большая растворимость ионов Mn в $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ и Cd_{1-x} Mn_xGeAs_2, выращенных при термодинамических условиях равновесия и довольно большие значения Mn-ионной проводимости магнитных констант обменного взаимодействия, J_{pd}~0:75 ± 0.08 eV, указывают, что в этой группе полупроводников можно получить дальнодейст-

вующий спонтанный ферромагнетизм. В настоящей работе мы рассматриваем проблему контроля магнитных и транспортных свойств ферромагнитного композита на основе халькопиритных II-IV-V_2 соединений, легированных ионами Mn. Контроль свойств кластеров связанных с химическим составом полупроводниковой матрицы, позволит изменить физический механизм магнетосопротивления в композите. Целью настоящей работы является показать возможность управления знаком, абсолютной величиной магнетосопротивления и физическим механизмом, ответственным за магнетосопротивление.

Измерения проводились на поликристаллическом образце $Zn_{0.1}Cd_{0/9}GeAs_2$+10%MnAs в аппарате высокого давления типа «Тороид» при гидростатическом давлении до P≤7 GPa в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления. Аппарат «Тороид» помещался в соленоид с напряженностью H≤5 kOe. В качестве рабочей ячейки использовалась фторопластовая капсула полезным объемом ~80 mm^3, которая имела 8 электровводов, что позволяло измерять одновременно под давлением удельное сопротивление (ρ), коэффициент Холла (R_H) и поперечное магнетосопротивление ($\Delta\rho_{xx}/\rho_o$). Давление контролировалось по манганиновому манометру, отградуированному по нескольким реперным точкам Bi во всем диапазоне давлений. Более подробно методика и техника эксперимента описаны в работах [9]. Синтез образцов и технологические режимы их выращивания в [10]. Образцы для измерения удельного электросопротивления (ρ), коэффициента Холла (R_H) и поперечного магнетосопротивления ($\Delta\rho_{xx}/\rho_o$) имели форму параллелепипеда с размерами 3×1×1 mm, однородность образцов контролировалась по значениям удельного электросопротивления и коэффициента Холла четырехзондовым методом. Контакты были изготовлены пайкой с помощью свинцово-оловянного припоя. Их линейность контролировалась по вольт-амперным характеристикам (ВАХ). Образцы для измерения намагниченности имели цилиндрическую форму диаметром d=1mm и высотой h=3mm. Намагниченность (M) измерялась в переменном магнитном поле с частотой ω=700 Hz (H=100 Oe).

Температурная зависимость удельного электросопротивления (ρ) для $Zn_{0.1}Cd_{0/9}GeAs_2$+10%MnAs представлена на рис.1. Температурная зависимость удельного электросопротивления в парамагнитной (ПМ) области $T>T_c$ с хорошей точностью описывается активационным законом $\rho(T)\sim\exp(E_a/K_BT)$, где K_B - постоянная Больцмана, с энергией активации E_a=78 meV. При этом рост удельного электросопротивления, наблюдаемый в низкотемпературной магнитоупорядоченной фазе ($T<T_c$) (рис.1), указывает на полупроводниковый характер основного состояния образца. Результат измерения намагниченности представлен на рис. 2. Как следует из (рис.2.) в области структурных изменений при давлении P>3.2 GPa наблюдается резкое уменьшение намагниченности, обусловленное магнитным

фазовым переходом ферромогнетик-паромагнетик. Из рис.2 видно, что удельное сопротивление ρ(P) возрастает и при P≈2 GPa достигает максимума, затем резко падает при P>3.2 GPa больше чем на 1 порядок. Коэффициент Холла $R_H(P)$ возрастает до P≈2 GPa, затем резко падает при P>3.2 GPa почти на 1 порядок. В области насыщения при P>4 GPa ρ(P)≈0.5 Om cm, n(P)≈$2\cdot10^{17}$ C/cm^3 и $\mu(P)$≈2.6 cm^{2}Vs^{-1} то есть при 3.2 GPa имеет место обратимый структурный фазовый переход полупроводник-металл.



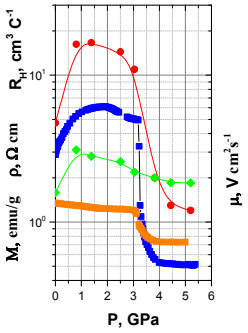


Рис.1. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ(T) для $Zn_{0.1}Cd_{0/9}GeAs_2$+10%MnAs.

Рис.2. Барические зависимости удельного электросопротивления (ρ), коэффициента Холла, (R_H) измеренного в магнитном поле H=5 kOe, Холловской подвижности (μ) и намагниченности (M) для $Zn_{0.1}Cd_{0/9}GeAs_2$+10% MnAs.

Увеличение давления и магнитного поля приводит к росту отрицательного магнетосопротивления (ОМС), а амплитуда ОМС при этом достигает максимума ~15% в поле H=5 kOe при P≥1 GPa. Дальнейшее увеличение давления и магнитного поля приводит к подавлению ОМС. В области фазового превращения при давлении P>3.2 GPa и поле H=1 kOe положительное магнетосопротивление (ПМС) составляет ~13%. При сбросе давления на зависимостях $\Delta\rho_{xx}/\rho_o(P)$ обнаруживается гистерезис магнетосопротивления. Гистерезис магнетосопротивления, по-видимому, является характеристикой аномального рассеяния носителей заряда, возникающего при переходе в магнитоупорядоченное состояние при формировании ферромагнитных кластеров наноразмера (ферронов).

Марганец в атомарном состоянии имеет электронную конфигурацию внешних оболочек $3d^5 4s^2$. Результаты исследования поведения примесей переходных металлов позволяют предположить, что ионы Mn в $CdGeAs_2$ занимают узлы в Cd подрешетке. Ионы с такой электронной конфигурацией обладают орбитальным моментом количества движения $L=0$, а их спиновые моменты $S=5/2$. Магнитный момент μ каждого такого иона определяется как:

$$\mu = g \cdot \mu_B \sqrt{S(S+1)} = 5.92 \cdot \mu_B . \qquad (1)$$

Здесь: g – фактор Ланде; а μ_B – магнетон Бора.

Здесь N – концентрация ионов примеси.

О взаимодействии носителей заряда с магнитными моментами ионов марганца говорит также и наблюдаемое отрицательное магнетосопротивление. Кривые ОМС рис. 2 хорошо описываются выражением:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -B_1^2 \ln(1 + B_2^2 H^2) , \qquad (2)$$

впервые предложенным в [11]. В формуле 3 B_1 и B_2 включают в себя физические характеристики обменного взаимодействия. В частности, коэффициент B_2 определяется выражением:

$$B_2^2 = \left[1 + 4S^2\pi^2 \left(\frac{2J \cdot \rho_F}{g} \right)^4 \right] \frac{g^2 \mu_B^2}{(\alpha \cdot kT)^2} . \qquad (3)$$

Здесь J – энергия обменного взаимодействия; ρ_F – плотность состояний на уровне Ферми; α - некоторый числовой множитель, который можно считать равным единице.

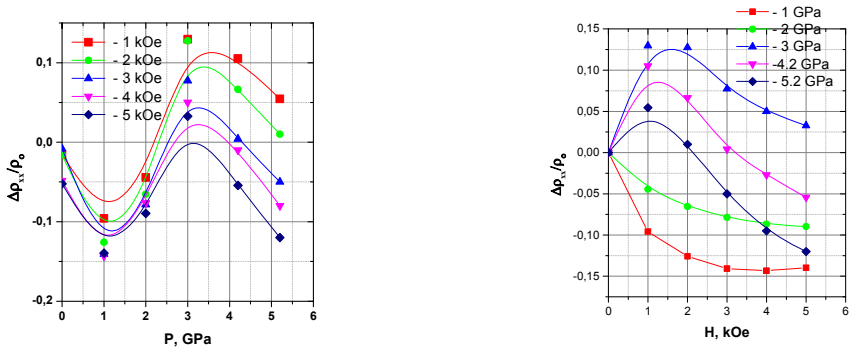


Рис.3. Зависимости поперечного магнетосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_o$ от давления в различных магнитных полях для $Zn_{0.1}Cd_{0/9}GeAs_2$+10%MnAs.

Рис.4. Зависимости поперечного магнетосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_o$ от магнитного поля при различных давлениях для $Zn_{0.1}Cd_{0/9}GeAs_2$+10%MnAs.

Сопоставление выражение (2) с экспериментальными данными позволяет вычислить коэффициенты B_1 и B_2. При этом оказывается, что коэффициент B_2 уменьшается с ростом степени легирования. Значения B_2 могут быть использованы для вычисления произведения $J \cdot \rho_F$. Подставляя в (3) величины S и g, которые для иона Mn^{2+} равны $5/2$ и 2 соответственно, мы получим, что при фиксированной температуре $300\ K$ произведение $J \cdot \rho_F$ (при $\alpha=1$) убывает с увеличением концентрации Mn в образце. Поскольку при этом возрастает концентрация дырок, следовательно, увеличивается ρ_F, наблюдаемое при этом уменьшение $J \cdot \rho_F$ можно объяснить лишь

уменьшением *J*. Последнее еще раз свидетельствует в пользу зависимости величины обменного взаимодействия от положения уровня Ферми.

Итак, соотношение (2) вполне удовлетворительно описывает ОМС в ряде различных магнитных полупроводников. Однако в связи с тем, что это соотношение является полуэмпирическим, для более глубокого понимания физических процессов, приводящих к возникновению ОМС в полупроводниках, необходимы дальнейшие теоретические исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект **№16-02-00210) а** и проекта Президиума РАН 1.11 П «Теплофизика высоких плотностей энергии. Материя при высоких давлениях. Фундаментальные проблемы удержания и нагрева плазмы в магнитных ловушках».

Литература

1. J. Kossut and W. Dobrowolski, Handbook of Magnetic Materials (North-Holland, Amsterdam, 1993), pp. 231–305.
2. W. Dobrowolski, J. Kossut, and T. Story, Handbook of Magnetic Materials (Elsevier, Amsterdam, 2003), Chaps. II–VI, pp. 289–377.
3. T. Dietl, Nature Mater. **9**, 965 (2010).
4. S. C. Erwin and I. Zutic, Nature Mater. 3, 410 (2004).
5. S. Picozzi, Nature Mater. **3**, 349 (2004).
6. L. Kilanski, M. Gorska, V. Domukhovski, W. Dobrowolski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, S. A. Varniavskii, and S. F. Marenkin, Acta Phys. Pol., A 114, 1151–1157 (2008).
7. 7L. Kilanski, A. Zubiaga, F. Tuomisto, W. Dobrowolski, V. Domukhovski, S. A. Varnavskiy, and S. F. Marenkin, J. Appl. Phys **106**, 013524 (2009).
8. 8L. Kilanski, M. G_orska, W. Dobrowolski, E. Dynowska, M. W_ojcik, B. J. Kowalski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, D. K. Maude, S. A. Varnavskiy, I. V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, J. Appl. Phys. **108**, 073925 (2010).
9. L.G.Khvostantsev, L.P.Vereshagin, A.P.Novikov. Device of Toroid type for high pressure generation. High Temp.-High Pressure, **9**, 6, 637-639, (1977).
10. I. V. Fedorchenko, A. N. Aronov, L. Kilanski, V. Domukhovski, A. Reszka, B. J. Kowalski, E. Lahderanta, W. Dobrowolski, A. D. Izotov, and F. Marenkin, J. Alloys Compd. 599, 121 (2014).
11. Khosla B. P., Fischer J. B. Phys. Rev. **6**, 4073 (1972).

TRANSPORT AND MAGNETIC PROPERTIES OF FERROMAGNETIC COMPOSITE $ZN_{0.1}CD_{0.9}GEAS_2$+10%MNAS WITH SELF-ORGANIZED MAGNETIC CLUSTERS UNDER HIGH PRESSURE

R,K,Arslanov, A/Yu,Mollaev, T.R.Arslanov, U.Z,Zalibekov, I.V.Fedorchenko

In ferromagnetic composite $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$+10%MnAs with the Curie temperature T_c=305K measured temperature (T=77÷420K), depending on the

resistivity ρ (T), the magnetic-field and pressure dependences H≤5kOe (P≤7GPa), Hall coefficient R_H(H,P), the transverse magnetoresistance $\rho\rho_{xx}/\rho_o$ (H,P) and the magnetization M(P). In a ferromagnetic composite $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2$+10% MnAs at high hydrostatic pressure up to 7 GPa revealed positive and negative magnetoresistance. On the dependence of the magnetization M(P) transition from the ferromagnetic state to the paramagnetic state, and dependencies ρ(P) and the R_H (P) structural phase transition at P = 3.2 GPa.

УДК 537.32

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ДОБРОТНОСТЬ ТЕЛЛУРА

Абакаров С.А.[1], Абакарова Н.С.[2]

[1]Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала
[2]Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала

Приведены результаты исследования влияния наночастиц примесей мышьяка As, сурьмы Sb, германия Ge и висмута Bi в пределах растворимости на электропроводность и термоэдс теллура в температурном интервале 100-600 К. Рассчитана температурная зависимость термоэлектрической добротности для всех образцов. Показано, что наибольшей добротностью обладают образцы теллура с примесями 0.01% As и 0.01% (Sb+Bi+Ge).

Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) широко применяются для превращения тепловой энергии в электрическую. ТЭГи могут работать на различных видах топлива и в экстремальных условиях. В отличие от термоэлектрических генераторов для работы термоэлектрических холодильников (ТЭХ) требуется источник постоянного тока, они используются для охлаждения электронной аппаратуры и измерительной техники. Термоэлектрические устройства (ТЭУ) основаны на полупроводниковых термопарах с ветвями n- и p-типа полупроводников. Среди материалов, которые применяют в ТЭУ в интервале температур 200÷600 К, лучшими термоэлектрическими свойствами обладают теллурид висмута Bi_2Te_3 и его растворы [1]. Добротность термопар определяют по безразмерному параметру – критерию Иоффе $Z_{ТЭ}T$:

$$Z_{\acute{Y}\grave{O}}T = \left[\frac{|\alpha_n| + |\alpha_p|}{(\chi_n/\sigma_n)^{\frac{1}{2}} + (\chi_p/\sigma_p)^{\frac{1}{2}}} \right]^2 \cdot T, \qquad (1)$$

где α – коэффициент ТЭДС, σ – электропроводность, χ – теплопроводность, T – абсолютная температура, индексы n и p относятся к n- и p- ветвям полупроводниковых термоэлементов. Термоэлектрическая добротность (ТЭД) каждой ветви Z определяется по формуле:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}. \qquad (2)$$

Термоэлектрические расчеты показывают [1, 2], что

$$Z = f(\mu^*, \beta_Z, r). \qquad (3)$$

Здесь

$$\beta_Z = \frac{2(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{h^3 e} k^{\frac{7}{2}}{}_0 \frac{u_0}{\chi_ф} \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} \quad (4)$$

– безразмерный параметр, зависящий от выбранного вещества, u_0 – подвижность носителей тока, $\chi_ф$ – фононная теплопроводность, μ^* – уровень химического потенциала, r – показатель степени рассеяния носителей тока. Из (3) видно, что оптимальное значение Z можно получить, выбирая параметр μ^*, который можно варьировать, меняя концентрацию носителей тока либо легированием, либо изменением стехиометрии.

С учетом связи между параметрами μ^* и α было показано [2], что максимальное значение $Z_{ТЭ}T$ зависит не только от μ^*, но и от α. Максимальное значение добротности для данного вещества можно получить подбором оптимальной концентрации носителей тока [1, 2]. Оптимальное значение $Z_{ТЭ}T$ зависит и от температуры. В области примесной проводимости, когда примесные уровни полностью ионизированы, и концентрация носителей тока $n=n_0$, добротность меняется за счет величин $u_0\left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}}$, $\chi_ф$ и соответственно β_Z. При рассеянии на акустических фононах $u_0\left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}} \sim T^{\frac{3}{2}}$, и $\chi_ф \sim T^{1}$ при не очень низких температурах. Тогда

$$\beta_Z \sim T^2 \text{ и } Z_{ТЭ}T \sim T^2, \quad (5)$$

т.е. добротность материала возрастает с ростом температуры до появления в смешанной области проводимости с носителями противоположного знака. В этом случае ТЭДС уменьшается:

$$\alpha = \frac{\alpha_n \sigma_n - \alpha_p \sigma_p}{\sigma}, \quad (6)$$

$$\chi = \chi_ф + \chi_n + \chi_p + \chi_g, \quad (7)$$

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p. \quad (8)$$

Добротность можно увеличить, уменьшая χ за счет введения дислокаций и вакансий ионизированных примесей. Термоэдс невырожденного полупроводника

$$\alpha = \pm \frac{k_0}{e}\left[(r+2) - \mu^*\right]. \quad (9)$$

При рассеянии на ионизированных примесях $r=3/2$, а на акустических фононах – $r=-1/2$. Таким образом, смена механизма рассеяния при постоянной концентрации носителей тока приводит к повышению α. На доб-

ротность термоэлектрических материалов влияет и кристаллографическая ориентация образцов в электрическом поле, направление тока, градиента температуры и теплового потока.

В данной работе приведены результаты исследования электропроводности σ, термоэдс α образцов теллура с наночастицами мышьяка As, сурьмы Sb, германия Ge и висмута Bi в пределах растворимости в температурном интервале 100÷600 К. Как известно [3, 4], эти вещества хорошо растворяются в теллуре до 0.01 %. В теллуре As, Sb и Ge образуют растворы замещения, а Bi – раствор внедрения. Атомы, замещающие атомы растворителя, по своим размерам близки к атомам теллура (1,285 Å). Атомы Bi внедряются между цепями Te (a=4,457 Å) или располагаются в цепях (c=5,929 Å) [5]. По своим размерам такие атомы являются наночастицами.

Процесс распада микрочастиц примесных атомов с образованием наночастиц в процессе выращивания монокристаллов теллура высокой чистоты ($2\cdot10^{14}$ см$^{-3}$) является энтропийным и зависит от множества факторов: электроотрицательности, потенциала ионизации, сродства электронов к атому и др. При температуре 77 К электропроводность чистого теллура σ = 0,127 Ом$^{-1}$см$^{-1}$ при концентрации дырок N_p=$6{,}2\cdot10^{14}$ см$^{-3}$, а подвижность носителей тока u=1500 см^2/(В·с). Собственная проводимость наблюдается, начиная с Т≈200 К. Ширина запрещенной зоны ΔE=0,34 эВ. Известно, что ТЭДС и постоянная Холла чистого теллура дважды меняют знак с ростом температуры [5].Первая смена типа проводимости с p-типа на n-тип имеет место при переходе электропроводности из примесной в смешанную область проводимости. Вторая смена проводимости с n-типа на p-тип происходит при Т~500 К, что связано с зонной моделью теллура.

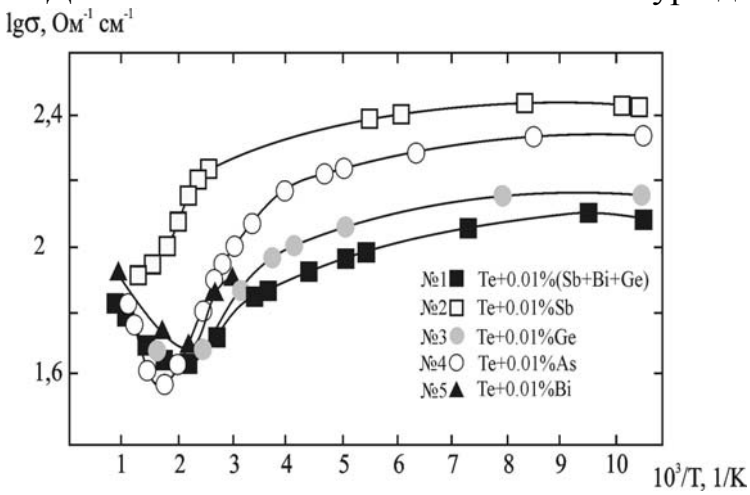


Рис.1 Температурная зависимость электропроводности образцов теллура, легированного

На рис.1 и 2 представлены графики зависимости $lg\sigma(10^3/T)$ и $\alpha(T)$ электропроводности и термоэдс образцов теллура, легированных наночастицами примесей различных элементов IV (Ge) и V (As, Sb, Bi) групп таблицы Менделеева. Примеси 0,01% Sb, As и Ge увеличивают концентрацию дырок в теллуре до N_p = 10^{18} см$^{-3}$ образец №1 с 0,01% примесей Sb, Bi и Ge имеет концентрацию дырок N_p=$1{,}5\cdot10^{18}$ см$^{-3}$. Как видно на рис.1, кривая электропроводности образца №4 проходит выше кривых образцов № 2, 3, 1 соответственно порядковому номеру. Примесные уровни всех образцов ионизированы, а их электропроводность слабо уменьшается до начала

области смешанной проводимости при T~250 К. В смешанной области электропроводность всех образцов резко падает из-за рассеяния носителей на тепловых колебаниях решетки и уменьшения их концентрации. Собственная проводимость имеет место при T>500 К для всех образцов.

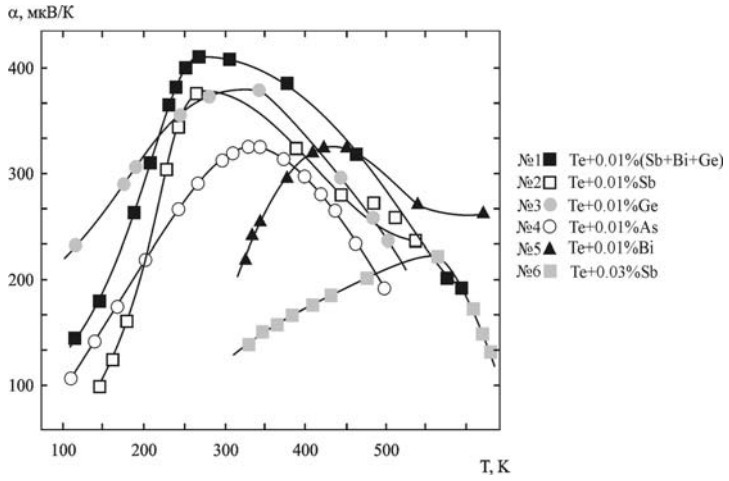


Рис.2 Зависимость ТЭДС теллура, легированного нанопримесями

На рис.2 представлены графики зависимости термоэдс α в интервале температур 100÷600 К для образцов теллура №1 - 4, в интервале 300÷600 К – для образцов № 5, 6. Образец №1 имеет термоэдс α_1=440 мкВ/К в максимуме, и кривая для этого образца проходит выше кривой образца №2, максимальная термоэдс которого α_2=340 мкВ/К. Образцы №№2, 3 имеют максимальные ТЭДС, равные $\alpha_3 \approx \alpha_4$=400 мкВ/К при T=300 К. Образец №5 имеет смешанную электропроводность и максимальная ТЭДС этого образца α_5=360 мкВ/К при T=450 К.

В зависимости от температуры теплопроводность образцов χ меняется: в температурном интервале 100÷200 К $\chi=10^{-3}$ Вт/(см·К), а в температурном интервале 250÷500 К термоэдс меняется от $2{,}1\cdot10^{-3}$ Вт/(см·К) до $6{,}2\cdot10^{-3}$ Вт/(см·К) [6].

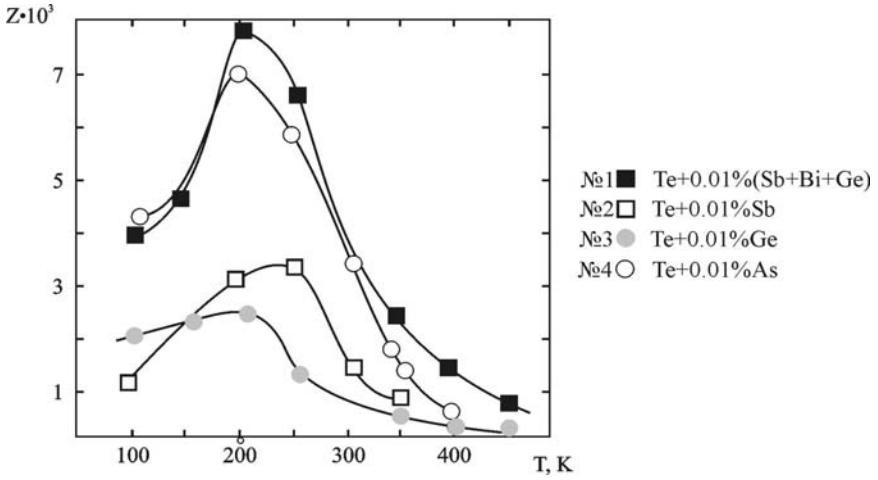


Рис.3 Температурная зависимость термо-электрической добротности образцов теллура, легированного примесями

По данным зависимостей $\sigma(T)$, $\alpha(T)$ и $\chi(T)$ рассчитаны термоэлектрические добротности, результаты приведены на рис. 3. Как видно на графике $Z(T)$ максимальные значения Z у разных образцов значительно отлича-

ются друг от друга. У образцов №1 и №4 ТЭД выше, чем у образцов №2 и №3. Причем, максимум термоэлектрической добротности образцов №№1, 2 и 3 приходится на температуру 200 К, а образца №4 – на температуру 250 К. Увеличение ТЭД с ростом температуры ограничивается появлением носителей тока другого знака, что приводит к снижению коэффициента ТЭДС α и повышению теплопроводности χ за счет биполярной диффузии, а на графиках кривая зависимости *Z(T)* после достижения максимума идет вниз. На значение ТЭД влияет и электропроводность за счет изменения механизма рассеяния при повышении температуры.

В итоге, каждый образец теллура в зависимости от примесных наночастиц имеет разные значения ТЭД: в образцах №№1, 4 и 2 *Z* меняется от $5\cdot10^{-3}$ K^{-1} до $2\cdot10^{-3}$ K^{-1} при T=300 К, в образце №3 ТЭД достигает $0{,}7\cdot10^{-3}$ K^{-1}. Для работы термоэлектрических устройств с максимальным КПД температура эксплуатации должна быть подобрана с оптимальным значением ТЭД. На практике их используют при T≈300 К.

Литература

[1]. Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. М.: Наука, 1972, 320 С.

[2]. Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства, справочник. Киев, Наукова думка, 1979, 765 С.

[3]. С.А. Абакаров, Н.С. Абакарова. Влияние концентрации примесей на фазовые переходы в теллуре. Сборник трудов международной конференции, Махачкала, 2009, 335-339

[4]. С.А. Абакаров, Н.С. Абакарова. Особенности электрических свойств теллура, легированного нано- и макропримесями. Сборник трудов международной конференции, Махачкала, 2010, 594-597

[5]. Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый. Теллур и теллуриды. М.:Наука, 1966, 278 С.

[6]. Г.Б. Багдуев, Н.Г. Полихрониди. Влияние примесей сурьмы на теплопроводность теллура. Физические свойства теллура, Дагучпедгиз, Махачкала, 1969, 126-127.

EFFECTS OF NANOPARTICLES IMPURITIES ON THE THERMOELECTRIC QUALITY OF TELLURIUM

S.A. Abakarov[1], N.S. Abakarova[2]

[1]Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala

[2]Institute of Physics, Dagestan Scientific Centre of RAS PAH, Makhachkala

Influence of As, Sb, Ge and Bi nanoparticles on the electrical conduction and thermoelectromotive force of tellurium have been investigated in the 100-600 K temperature range. The temperature dependence of thermoelectric quality has been calculated for all samples. It is shown, samples of Te with 0.01% As и 0.01% (Sb+Bi+Ge) impurities have most quality.

СЕКЦИЯ 3

ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ, МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

УДК 621.797

РЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКИСЛОВ ОЛОВА С АДДИТИВАМИ ТЕРБИЯ И СУРЬМЫ

Гуляев А.М., *Сарач О.Б., Котов В.А., Ванин А.А., *Ануфриев Ю.В., *Коновалов А.В.

Национальный исследовательский университет "МЭИ"
*Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН

Тонкопленочные резистивные газовые сенсоры на основе SnO_2 с аддитивами Tb и Sb изготовлены реактивным магнетронным напылением. Проведено исследование кристаллической структуры. Обнаружена высокая чувствительность и избирательность к спиртам. Исследована температурная зависимость чувствительности.

Настоящая работа является продолжением системных исследований о целесообразности и эффективности использования окислов редкоземельных металлов для создания резистивных газовых сенсоров (1,2), проводящихся на кафедре Электроника и наноэлектроника НИУ МЭИ.

Окислы редкоземельных металлов являются хорошими катализаторами многих химических реакций окисления органических соединений и в связи с этим полагается, что они могут улучшать параметры газовых сенсоров. Установлено, что сенсоры с аддитивами La, Pr, Ce заметно увеличивают чувствительность сенсоров на основе SnO_2, In_2O_3 (3,4.5) к метиловому и этиловому спиртам. В фундаментальной статье по анализу выбора аддитивов к сенсорам на основе SnO_2 (6) на основе их кислотных и основных свойств указывается также на работы по использованию Sm, Nd, Eu. Менее изучены Tb, Lu, Gd, которым посвящены наши работы.

Цель данной работы исследовать влияние добавки Tb в SnO_{2-X} на чувствительность к ряду органических растворителей, включая спирты, ацетон, бензол, хлороформ, толуол.

Резистивные датчики наносились магнетронным напылением на кварцевые шероховатые подложки (неровности 2-4 мкм) 25x25x0,3 мм^3 (25 штук с размером 5x5 мм^2). Предварительно на обе стороны подложки через трафареты магнетронным напылением наносились двухслойные (20 нм Mo+ 200 нм Pt) нагреватели в виде змейки и встречно-штырьевые контакты к сенсору.

Полупроводниковая пленка наносилась реактивным магнетронным напылением (10% O_2+90%Ar) из составной мишени (кольцо диаметр 10 см ширина 3 см Sn+4 вставки полоски Tb шириной 1 см). Сурьма помещалась в виде нескольких кусочков на олово. Размеры и положение их поддерживались постоянными и определялись по предварительным исследованиям.

Сопротивления нагревателей лежали в интервале 25-75 Ом и позволяли обеспечивать рабочую температуру сенсоров в интервале до 350 ^{o}C при выделяемой мощности 500 мВт.

После нанесения пленок пластина нагревалась на воздухе до 450-500 ^{o}C и выдерживались 30 мин. В процессе термообработки сопротивление 2-х сенсоров измерялось с помощью прижимных контактов из Pt. Затем пластина разрезалась на отдельные приборы и к контактам сенсоров и нагревателей припаивались шариками припоя (диам. 0,5-0,8 мм) проводники с последующим креплением к держателям на 6 сенсоров. Рабочая температура сенсоров устанавливалась по мощности выделяющейся на нагревателе. Предварительная градуировка включала создание стандартных образцов с обычными нагревателем и сопротивлением из Pt, использовавшимся в качестве терморезистора, что позволило сопоставить температуру сенсора и мощность нагревателя.

Сопротивления сенсоров при рабочей температуре могли задаваться выбором режима нанесения полупроводниковой пленки в пределах от десятков кОм до десятков МОм. Режим нанесения определялся соотношением приложенного напряжения и давлением газовой смеси во внутренней камере напылительной установки ($2\div6 \cdot 10^{-2}$ Торр). Давление газа во внешней камере $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Торр.

Измерение чувствительности сенсоров проводилось в камерах объемом 3,8 л; 11,3 л; 170 литров. Реагенты вводились хроматографическими шприцами объемом 1мкл, 10 мкл и 50 мкл. Минимально возможная доза составляла 0,1 мкл. В качестве реагентов использовались спирты: метиловый этиловый; изопропиловый; пропиловый; бутиловый, а также ацетон, толуол, бензол, хлороформ, диэтиловый эфир.

Измерение сопротивления сенсоров во время их реакции на пары реагента проводилось с помощью компьютера и АЦП L-Card или оператором с частотой повторения измерения каждого сенсора 1 мин. Относительная чувствительность сенсоров рассчитывалась, как $S=(R_o-R)\cdot 100/R_o$ (%), абсолютная S_o=S/доза (%/ppm). Вторым подходом к оценке чувствительности использовалось отношение $s= R_o/R$. Доза определялась согласно известному соотношению Менделеева-Клайперона между объемом жидкости, объемом камеры и плотностью реагента.

Было приготовлено несколько серий образцов. Структура поверхности полупроводниковых пленок, нанесенных на ровную поверхность кварца, исследовалась с помощью сканирующего силового микроскопа. По полученным регистрограммам можно заключить, что размеры кристаллитов в пленках лежат в интервале от 10 до 100 нм. Исследование кристаллической структуры и состава проводились в институте Нанотехнологий микроэлектроники РАН с помощью энергодисперсионной установки EDX. На рис. 1 представлена рентгенограмма, а в таблице 1 состав для одного из исследованных образцов.

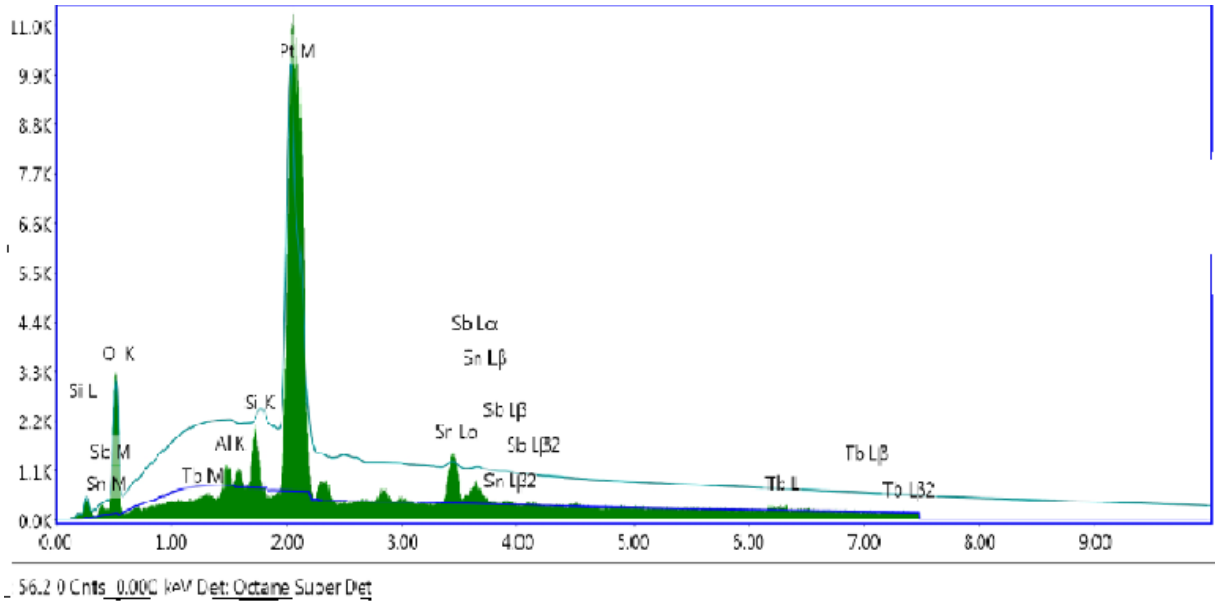


Рис. 1 Рентгенограмма одного из сенсоров

Исследование проводилось для готовой структуры сенсора с нанесенными контактами (наличие в спектре Pt-главный максимум).Результаты могут рассматриваться скорее как качественные. Отношение в атомных % Sn/Tb/Sb равняется 7.12/1.99/ 1,95, что говорит о достаточно сложной структуре материала.

Таблица 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
O K	13	55.61	613.6	9.19
AlK	1.61	4.09	216.7	7.87
SiK	3.25	7.92	486.8	6.16
PtM	63.21	22.17	3097.3	1.93
SnL	12.35	7.12	432.2	7.64
SbL	1.95	1.1	63.7	21.66
TbL	4.62	1.99	67	23.3

На рис.2 приведены характерные температурные зависимости чувствительности одного из сенсоров к ряду вышеуказанных реагентов. Как следует из рисунка сенсоры с Tb действительно обладают высокой чувствительностью к спиртам, о чем говорилось ранее. При этом сенсоры имеют минимальную чувствительность к бензолу и ацетону. Немного выше чувствительность к толуолу. Аналогичные результаты получены и для хлороформа и этилового эфира. Причем в отличие от введения Lu (1) в данном случае не наблюдается повышения сопротивления при реакции.

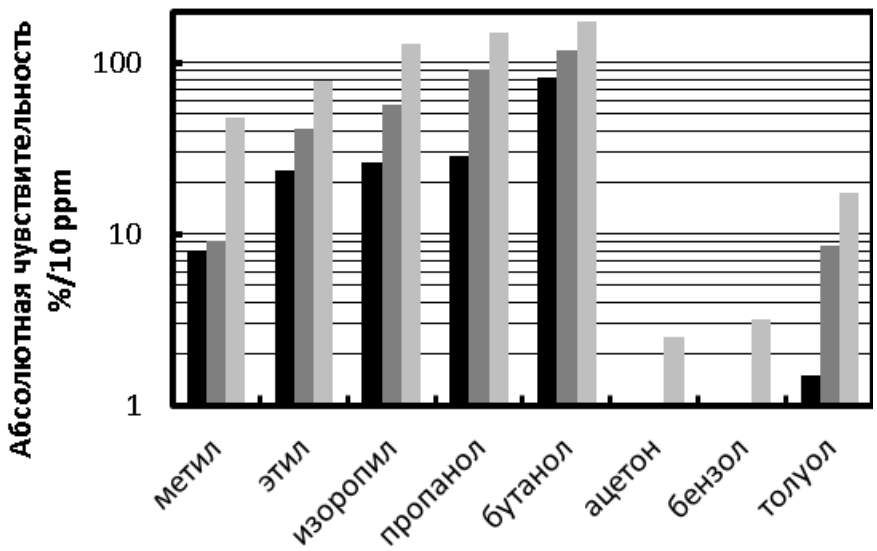


Рис. 2. Температурные зависимости чувствительности для T=200, 250, 290 оС. Начальное сопротивление сенсора Ro= 510; 720; 980 кОм

Высокая чувствительность сенсоров к спиртам накладывает определенные ограничения на выбор определения чувствительности. Уже при минимальной дозе спирта в камере объемом 11,3 литра чувствительность S составляет 40-50 %. В связи с этим оказалось целесообразным использовать чувствительность s.

На рис. 3 приведена зависимость чувствительность двух сенсоров от дозы бутилового спирта. Из графика следует, что линейный характер зависимости в области достаточно малых концентраций. При этим необходимо указать, что при минимальных концентрациях S составляет 40-50 %, достигая при 100-150 ppm 95-99 %/

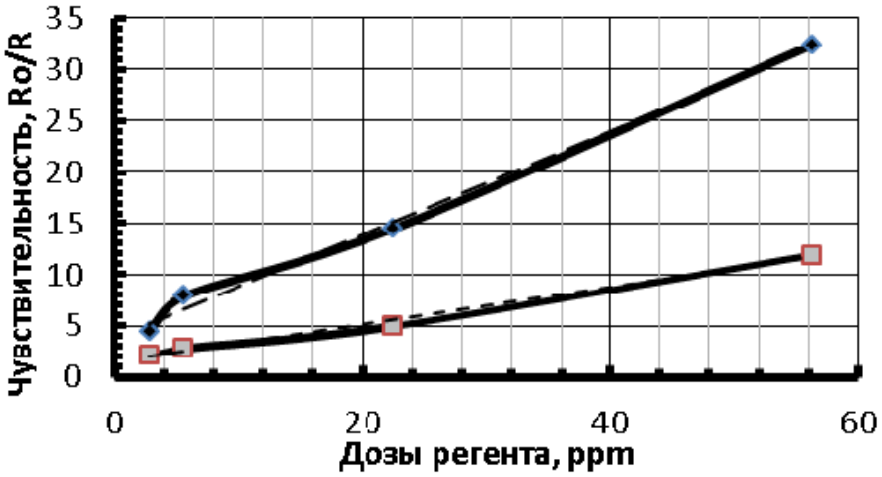


Рис. 3 Зависимость чувствительности от дозы бутилового спирта при 250 оС;Ro≈ 600 кОм

Отдавая должное высокой избирательности к спиртам данных сенсоров приходится констатировать сложность с восстановлением их сопротивления после помещения в чистый воздух, что отмечалось и в литературе.

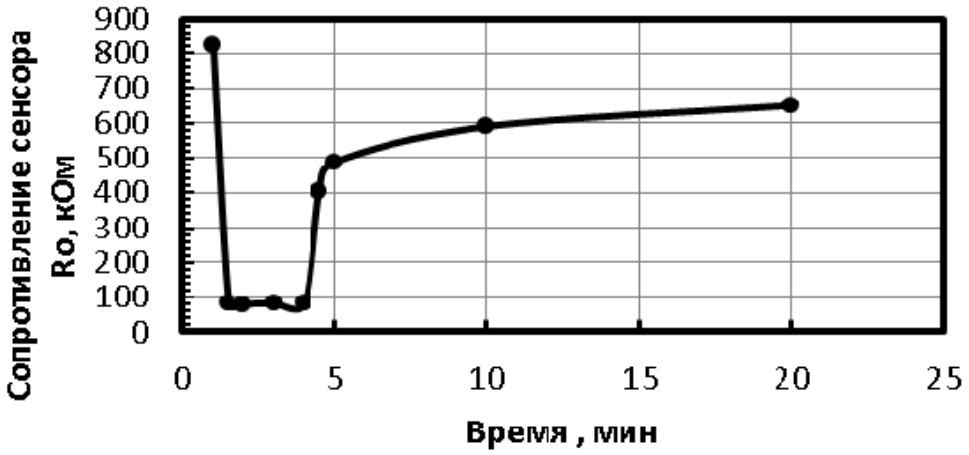


Рис. 4. Временная зависимость реакции сенсора на 0,5мкл изопропилового спирта и восстановление сопротивления в чистом воздухе

На рис. 4 представлена характерная зависимость для одного из сенсоров, где отчетливо прослеживается сложный характер восстановления сопротивления. Процесс увеличения сопротивления продолжается и дальше. В отсутствии нагрева сопротивление сенсоров увеличивается достигая за несколько суток сотен МОм - ГОм. При последующем нагреве сенсоров с помощью собственных нагревателей сопротивление за секунды увеличивается, приходя к значениям соответствующим их температуре.

При повторных измерениях с одним и тем же начальным сопротивлением сенсоров чувствительность совпадает с большой точностью. Но при различии начального сопротивления точность заметно изменяется, оставаясь высокой. Все это с одной стороны говорят о перспективности использования таких сенсоров, но при этом необходим учет их инерционности. С другой стороны встает важный и интересный вопрос о связи этих свойств с химико-физикой процессов адсорбции и десорбции реагентов с их поверхности и характере поверхностных состояний, определяющих их сопротивление, их реакцию на реагенты. Это является задачей последующих исследований.

Работа проводилась при поддержке ГРАНТ РФФИ 314-07-00311 "Разработка электронного носа на основе нанокристаллических окислов олова и редкоземельных металлов".

Литература

1. А.М.Гуляев, О.Б.Сарач, С.В. Чирков, Г.Д. Дюдьбин /Газовые секнсоры на основе композитов окислов олова и лютеция Материалы международного научно методического семинара "Флуктуационные и деградационные явления в полупроводниковых приборах" М.2014 С.160-166
2. А.М. Гуляев, О.Б.Сарач, И.Б. Варлашев, П.В. Митасов, С.В. Чирков, Г.Д. Дюдьбин Изготовление и исследование газовых сенсоров на основе

тонких пленок композитов оксидов Sn и Lu, легированных Sb / Там же М. 2013 С 227-232
3. Shik Chi Tsang, Colin Bulpitt / Rare earth oxide sensors for ethanol analysis
4. Ingrid T.Weber, Antoninho Valentini, Luiz Fernando D. Probst, Elson Longo, Edson R. LeiteCatalytic activity of nanometric pure and rare earth-doped SnO2 samples // Materials Letters 62 (2008) 1677–1680
5. T.T. Wang S.Y. Ma L. Cheng J. Luo X.H. Jiang W.X.Jin / Preparation of Yb-doped SnO2 hollow nanofibers with an enhanced ethanol-gas sensing performance by electrospinning // Accepted date: 13-4-2015 S A
6. В.В. Кривецкий, М.Н. Румянцева, А.М.Гаськов / Химическая модификация нанокристаллического оксида олова для селективных газовых сенсоров // Успехи химии 2013. 87.10 С.917-941

HIGH SENSITIVE SPIRITS RESISTIVE GAS SENSORS BASED ON TB, SB-DOPED SNO_2 NANOCRYSTAL FILMS

Guljaev A.M., *Sarach O.B., Kotov V.A.,
Vanin A.A., *Anuphriev Yu.V., *Konovalov A.V.

National Research University "MPEI"
*Institute nanotechnology microelectronic RAN

The resistive gas sensors based on Tb,Sb-doped nanocrystal films were prepared by the reactive magnetron method. The very high sensitivity to the all sorts spirits and very low sensitivity to another reagents these sensors was shown. The temperature and time properties of the thin films sensors were investigated.

УДК 621.396

РАДИАЦИОННОСТОЙКИЕ КМОП-БИС

Мустафаев Г.А.[1], Черкесова Н.В.[1], Мустафаев А.Г.[2]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Дагестанский государственный институт народного хозяйства, Махачкала

Исследовано влияние ионизирующего излучения на КМОП/КНС – транзисторы при различных толщинах подзатворного диэлектрика. Показано, что при использовании окисла алюминия в качестве подзатворного диэлектрика уменьшается влияние ионизирующего излучения на зарядовое состояние структуры, а при уменьшении толщины подзатворного диэлектрика влияние напряжения смещения на напряжение плоских зон снижается. Показано, что структуры с окислом алюминия в качестве подзатворного диэлектрика являются радиационно-стойкими.

Создание радиационно-стойких КМОП БИС - является актуальной проблемой в современной полупроводниковой электронике. Так ионизирующее излучение существенно влияет на параметры КМОП - структур, такие как пороговое напряжение и коэффициент усиления [1-4]. В работе исследовали возможности использования окисла алюминия в качестве диэлектрика под затвором в КМОП транзисторах изготовленных на структурах кремний на сапфире (КНС) для повышения радиационной стойкости КМОП - БИС. При использовании КМОП/КНС структур уменьшается площадь p –n -переходов, на которых проявляется воздействие облучения. Были изготовлены образцы КМОП - транзисторов и интегральных схем с использованием окисла алюминия в качестве диэлектрика под затвором. Интегральные схемы изготавливались с поликремниевым затворами. В этом случае окисел алюминия наносился непосредственно на кремниевые островки, сформированные на сапфировой подложке. Процессы создания областей истока и стока, а также нанесение материалов для электрода затвора проводились по традиционному технологическому маршруту.

Исследования проводили на структурах с толщиной диэлектрика под затвором 500 $\mathring{A}$, и – 200 $\mathring{A}$.В исходных образцах отрицательный заряд имеет величину, меньшую, чем $6*10^{10}$ см$^{-2}$. Такой заряд не оказывает существенного влияния на изменение порогового напряжения КМОП - транзисторов, так как окисел алюминия имеет высокую диэлектрическую постоянную ($\varepsilon = 8{,}5$).

Радиационные дефекты, которые возникают при облучении в окисле алюминия, имеют такую же природу, как и в случае, окисла кремния. Как известно при ионизирующей радиации возникают свободные электрон - дырочные пары, которые затем движутся под влиянием приложенного поля и наконец захватываются. Обычно наблюдается в большей степени захват дырок и поэтому воздействие ионизирующего облучения приводит к

увеличению эффективного положительного заряда МОП - структуры. Однако в случае окисла алюминия ослабляют воздействие радиации на зарядовое состояние структуры, то есть в этом случае прибор становится более радиационно-стойким, чем при использовании в качестве диэлектрика окисла кремния за счет:

1. Проявления тенденции к большему захвату на ловушках электронов, что приводит в результате к компенсирующему эффекту.

2. Уменьшения влияния захваченного заряда на изменение порогового напряжения транзистора.

3. Инжекции электронов в окисел алюминия из кремния или электрода затвора и таким образом компенсируют или ограничивают влияние индуцированного радиацией положительного заряда в ловушках.

4. Низкой плотности поверхностных состояний не наблюдается изменения подвижности носителей на границе раздела кремний-диэлектрик.

Электрическое поле на границе раздела кремний - окисел алюминия направлено таким образом, что электроны инжектируют из кремния в диэлектрик. Зависимости напряжения плоских зон МОП - структуры от дозы радиации для различных напряжений смещения на образце, показывает что напряжение смещения, особенно положительного, существенно влияет на вольт - фарадную характеристику МОП - структуры. Другим характерным эффектом является насыщение изменения напряжения плоских зон после определенной дозы радиации (10^6 рад).

Зависимости величины напряжения плоских зон в области насыщения от напряжения смешения на МОП - структуре в процессе воздействия радиации, в диапазоне облучения 10^4-10^7 рад/с при толщине диэлектрика 500 $\mathring{A}$, и – 200 $\mathring{A}$ имеют подъем кривой при увеличении положительного смешения для диэлектрика с меньшей толщиной и более сильное влияние положительного смещения на напряжение плоских зон по сравнению с отрицательным смещением. На зависимостях можно выделить три характерные области: при отрицательном смещении, малом положительном смещении и большом положительном смещении. Применение КМОП/КНС структур позволяет повысить предел допустимой радиации до 10^{10} рад/с.

Показано, что при уменьшении толщины окисла влияние напряжения смещения на напряжения плоских зон снижается почти в 5 раз для n - канальных транзисторов, а изменения порогового напряжения для n и p-канальных транзисторов коррелируются между собой.

Показано, что пороговое напряжение транзисторов существенно зависит от напряжения смещения при воздействии радиации. Общим выводом из приведенных исследований является то, что приборы с окислом алюминия в качестве подзатворного диэлектрика являются радиационно-стойкими при нулевом и отрицательном смещении, а также при достаточ-

но большом положительном смещении, когда положительный заряд окисла компенсируется потоком инжектированных электронов.

Таким образом, КМОП/КНС – технология обеспечивает:

-хорошие изолирующие свойства при формировании как p – , так и n-канальных транзисторов в одном и том же слое кремния.

-возможность создания n – канальных транзисторов с глубоким обеднением и p – канальных с обогащением с высоким быстродействием и малой величины рассеиваемой мощности.

-структура КМОП/ КНС не образует паразитных инверсных каналов или смыкания обедненных областей и исключает эффект защелкивания, который является весьма критичным для КМОП – схем с высокой плотностью упаковки.

Литература

1. Мустафаев А.Г., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Исследование гетероэпитаксии кремния на сапфире при создании транзисторных структур // Нано – и микросистемная техника. 2011. № 8. С. 41 - 43.
2. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Влияние конструкции на характеристики субмикронных КНИ МОП транзисторов // Нано – и микросистемная техника. 2010. № 7. С. 8 – 12.
3. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Влияние накопленной дозы излучения на КМОП – транзисторы, изготовленные по КНС – технологии // Нано – и микросистемная техника. 2008. № 9. С. 44 – 46.
4. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Радиационная стойкость КНИ МОП – транзисторов к накопленной дозе ионизирующего излучения // Нано – и микросистемная техника. 2007. № 12. С. 47 – 49.

RADIATION RESISTANT KMOP-BIS

Mustafayev G.A[1]., Cherkesova H.B[1]., Mustafayev A.G[2].

[1]Kabardino-Balkarian state university, Nalchik

[2]Dagestan state institute of a national economy, Makhachkala

Influence of ionizing radiation on KMOP/KNS – transistors is investigated at various thickness of barrier dielectric. It is shown that at aluminum oxide use as subbarrier dielectric influence of impact on a charging condition of structure decreases, and at reduction of thickness of subbarrier dielectric influence of tension of shift on tension of flat zones decreases. It is shown that structures with aluminum oxide as subbarrier dielectric are radiation resistant.

УДК621.382.002

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА НА ПАРАМЕТРЫ МОП-СТРУКТУР

Мустафаев Г.А.[1], Черкесова Н.В.[1], Мустафаев А.Г.[2]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Дагестанский государственный институт народного хозяйства, Махачкала

В работе проведено исследование влияния хлористого водорода на параметры МОП – структур. Показана возможность снижения плотности фиксированного заряда и плотности состояний на границе раздела кремний – окисел путём введения в реактор хлористого водорода, а понижение температуры, при выращивании окисла, приводит к возрастанию плотности фиксированного заряда и плотности состояний.

Обычно, для улучшения параметров окисла используют фосфорно-силикатное стекло, в результате увеличивается стабильность МОП структур [1,2]. В работе исследована возможность снижения плотности фиксированного заряда путем введения в реактор, силана, окислителя (CO_2), газа носителя (H_2) и хлористого водорода.

Окисел выращивали на пластинах кремния р - типа (10 Ом*см,) с ориентацией (111). Расход водорода при осаждении окисла составлял 120 л/мин, расход силана 600 мл/мин. Соотношение между величинами расхода CO_2 и силана 150:1. Температура подложек варьировали в диапазоне температур 850°-1050°С, продолжительность процесса осаждения окисла составляла 5 – 25 мин, а расход хлористого водорода - 0,1-1,0%. Скорость осаждения окисла при температуре 1000°С составляла 370 $\mathring{A}$/мин.

Электрические свойства сформированных пленок окисла оценивали с помощью измерений на тестовых МОП структурах.

Для пленок окисла толщиной 0,1 мкм, выращенных при температуре 1000°С, плотность фиксированного заряда в отсутствие хлористого водорода, составляла около $3*10^{11}$см$^{-2}$. Выращивание в присутствии хлористого водорода приводит к снижению плотности фиксированного заряда более чем на порядок. Показано, что плотность фиксированного заряда не связана с отношением значений молярной концентрации хлористого водорода и силана при выращивании.

Понижение температуры при выращивании окисла с 1050°С до 850°С приводит к возрастанию плотности фиксированного заряда и плотности состояний.

Результаты исследования подтверждают о возможности снижения плотности фиксированного заряда путем выращивания пленок окисла с применением хлористого водорода, который улучшает параметры окисла вследствие того, что атомы хлора связывают и нейтрализуют подвижные ионы натрия в окисле вблизи поверхности кремния и предотвращает их

внедрение в окисел. Уменьшение напряжения плоских зон связано с компенсацией положительного заряда в окисле.

Кроме того, наблюдается уменьшение плотности состояний на границе раздела кремний - окисел.

Процесс выращивания пленок двуокиси кремния с применением газовой системы $SiH_4 – CO_2 – HCl – H_2$ при температуре около 1000°С можно использовать для формирования слоя диэлектрика в структуре затвора полевых транзисторов.

Литература

1. Мустафаев А.Г., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Способ изготовления пленок диоксида кремния. Патент РФ № 2344511.
2. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Саркаров Т.Э. Свойства тонких диэлектрических пленок // Зарубежная электронная техника, 2001, № 3, с. 74-99.

INFLUENCE OF CHLORIDE HYDROGEN ON
THE MOP PARAMETERS OF STRUCTURES

Mustafayev G.A[1]., Cherkesova H.B[1]., Mustafayev A.G[2]

[1]Kabardino-Balkarian state university, Nalchik
[2]Dagestan state institute of a national economy, Makhachkala

In work research of influence of chloride hydrogen on the MOP parameters – structures is conducted. The possibility of decrease in density of the fixed charge and density of states on limit of the section silicon – oxide by introduction to the reactor of chloride hydrogen, and fall of temperature is shown, at oxide cultivation, leads to increase of density of the fixed charge and density of states.

УДК 592.546.28:539.21.621.79:621.38.

ВАРИКАПНАЯ СТРУКТУРА С ВЫСОКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ПЕРЕКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Гаев Д.С.[1], Бойко А.Н.[2], Тимошенков С.П.[2], Ибрагим А.С.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
[2]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

Исследована возможность применения пористого кремния при создании варикапов с большим коэффициентом перекрытия по ёмкости, удовлетворяющих требованиям микроэлектроники и микросистемной техники. Были изготовлены конденсаторные структуры с применением гальванического осаждения меди в поры пористого кремния. Исследованы морфологические особенности экспериментальных структур, определена удельная ёмкость варикапов. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения варикапов на основе пористого кремния в интегральной электронике.

Создание интегральных конденсаторов с повышенной емкостью является актуальной задачей развития современной электроники, расширения ее элементной базы. Конденсаторы с управляемой емкостью, или варикапы, применяются в электронной аппаратуре для перестройки частоты и частотной модуляции, в системах автономного питания, в других устройствах.

Традиционные подходы в разработке такого рода элементов базируются на оптимальном использовании объёма и возможности их системной интеграции в кристалле. В субвольтовой области тонкопленочные конденсаторы традиционных конструкций не могут быть масштабированы из-за экспоненциального роста туннельного тока утечки через слой диэлектрика нанометровой толщины. Эту задачу можно успешно решить за счёт использования планарных электродов с развитой поверхностью.

Для создания варикапов нового типа представляется перспективным применение пористого кремния. Пористый кремний обладает развитой поверхностью, относительно прост в получении, совместим с технологиями микрообработки [1]. Заполнение пор пористого кремния другим материалом (интеркаляция) позволяет создавать широкий спектр нанокомпозитных материалов и функциональных структур с новыми свойствами [1, 2].

В настоящей работе была исследована возможность создания варикапа с использованием гетероструктуры металл-полупроводник, где роль полупроводникового электрода играет пористый кремний. Принцип работы варикапа, структура которого представлена на рис. 1, основан на варьировании барьерной ёмкости гетероперехода металл-полупроводник при изменении обратного смещения. Барьерная ёмкость гетероперехода увеличивается пропорционально его площади [3], поэтому использование пористого кремния, обладающего развитой поверхностью, обеспечивает высокое значение удельной ёмкости при нулевом смещении. Ёмкость струк-

туры меняется в широких пределах при изменении обратного напряжения, что обеспечивает высокое значение коэффициента перекрытия по ёмкости.

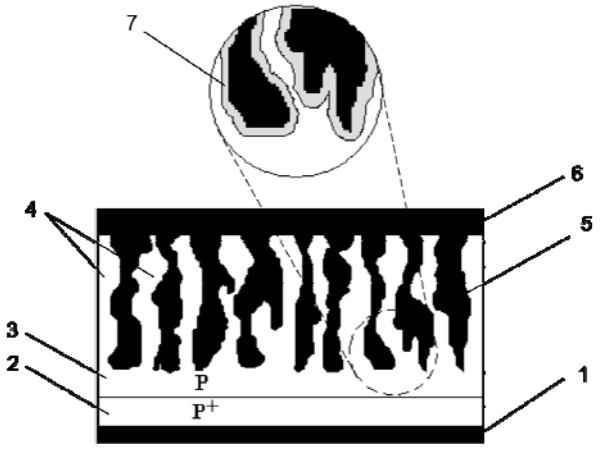


Рис. 1. Схематическое изображение варикапа на основе пористого кремния: 1 – нижний металлический электрод, 2 – кремниевая подложка *p*+-типа, 3 – слой кремния *p*-типа, 4 – межпоровые стенки в слое пористого кремния, 5 – интеркалированный в поры металл, 6 – верхний металлический электрод, 7 – область пространственного заряда

Максимальная ёмкость варикапа достигается при нулевом смещении гетероперехода, так как в данном случае ширина области пространственного заряда вблизи гетероперехода минимальна [3]. Кроме того, для достижения максимальной ёмкости необходимо, чтобы области пространственных зарядов близкорасположенных гетеропереходов не перекрывались. Данное условие, нарушение которого приведёт к уменьшению барьерной ёмкости, связано с толщиной межпоровых стенок $L_{ст}$ пористого кремния следующим образом:

$$L_{ст} > 2W_{эф},$$

где $W_{эф}$ – эффективная толщина области пространственного заряда при нулевом смещении. В свою очередь, Wэф определяется согласно выражению [4]:

$$W_{эф} = L_D \sqrt{\frac{2\varphi_к e}{kT}},$$

где L_D – дебаевская длина экранирования, e – заряд электрона, $\varphi_К$ – контактная разность потенциалов, k – постоянная Больцмана, T – температура.

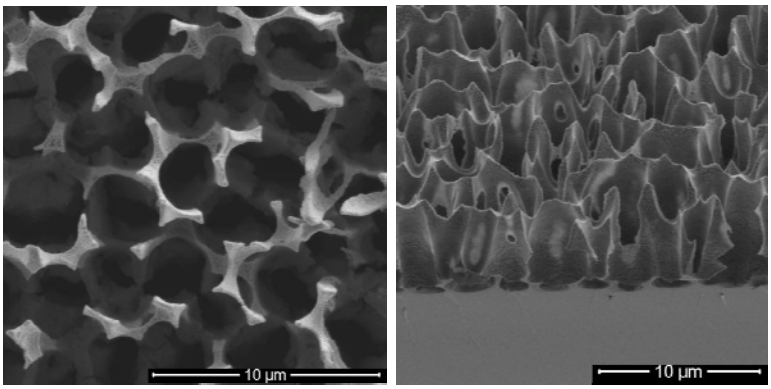
При создании варикапов используются технологические процессы, используемые в микроэлектронике и микросистемной технике, что предполагает возможность интегрирования варикапов в кристалл интегральной схемы или микроэлектромеханической системы (МЭМС). Для создания пористого рабочего слоя используется электрохимическое анодирование, переход металл-полупроводник формируется гальваническим осаждением.

Рассмотрим особенности технологии создания экспериментальных образцов варикапов.

Кремниевый электрод изготавливался на монокристаллических подложках КДБ10 (100) с гомопереходом p+/p с нерабочей стороны пластины для создания омического контакта. Формирование пористого слоя проводилось анодированием кремния в гальваностатическом режиме при плотности ионного тока 80 мА/см^2, использовался 10% водно-спиртовой раствор фтористоводородной кислоты. Верхний слой пористого кремния удалялся в растворе едкого натрия с последующей промывкой в растворе этанола.

Для создания металлического слоя перехода металл-полупроводник применялось гальваническое осаждение меди из водного раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с добавлением этилового спирта, плотность ионного тока в процессе осаждения варьировалась в пределах 0,1÷2 мА/см^2.

Структура экспериментальных образцов на различных этапах изготовления исследовалась с применением сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2 представлено изображение кремниевой пористой матрицы до формирования металлического электрода. Поры имеют квазипериодическое распределение, режимы электрохимического анодирования были выбраны таким образом, чтобы обеспечить получение макропористого слоя.

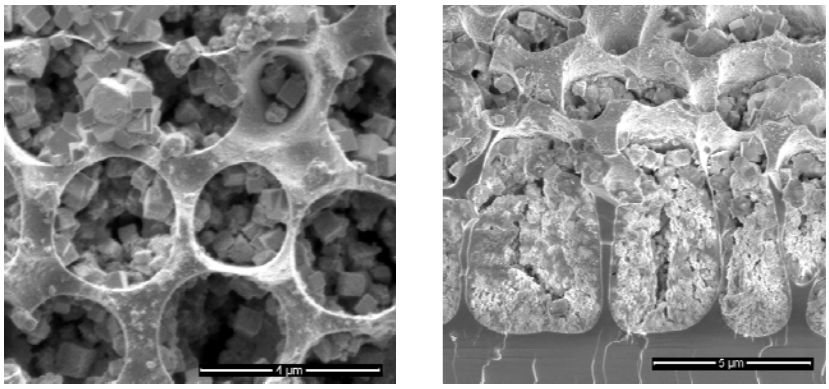


а) б)

Рис. 2. СЭМ-изображения слоя пористого кремния с удаленным приповерхностным слоем: а) – вид сверху; б) – вид торца кремниевой пластины.

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения экспериментальной структуры на промежуточной стадии формирования металлического электрода. В рассматриваемом случае микрокристаллы меди изоморфно покрывают поверхность кремниевых пор. Кристаллическая структура металлического слоя и его морфология в значительной степени определяются морфологией исходной кремниевой матрицы и величиной ионного тока. В общем случае, вероятность роста плотной непористой пленки и заполнения пор возрастает при уменьшении скорости осаждения [5, 6]. При увеличении ионного тока металлические кластеры образуют структуры фрактального типа, возможна закупорка пор. Осаждаемый металлический слой

становится менее плотным, что, в нашем случае, будет сказываться отрицательно на параметрах конденсаторной структуры.



а) б)

Рис. 3. СЭМ-изображения слоя пористого кремния с осаждённым медным слоем: а) – вид сверху; б) – вид с торца кремниевой пластины

Емкость экспериментальных образцов конденсаторной структуры определялась из кривых заряда-разряда (рис. 4.).

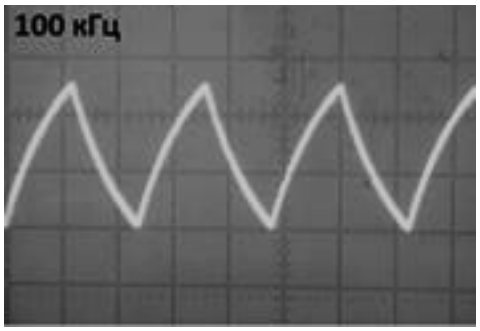


Рис.4. Осциллограмма заряда-разряда конденсатора на пористом кремнии

Осциллограммы заряда-разряда регистрировались при воздействии на конденсаторную структуру прямоугольных импульсов с амплитудой 10 В и частотой воздействия 1÷100 кГц. Среднее значение ёмкости для структур площадью 5×5 мм с толщиной пористого слоя 10 мкм составило 0,1 мФ, в пересчёте на удельную ёмкость даёт значение 0,4 мФ/см^2. Расчеты показывают, что при использовании пористого кремния в качестве рабочего слоя гетероперехода удельная ёмкость увеличивается примерно в 400 раз в сравнении со структурой с неразвитой поверхностью.

Таким образом, в работе показана возможность применения пористого кремния для создания интегральных варикапов с повышенной ёмкостью. Изготовлены экспериментальные конденсаторные структуры, исследованы их морфологические характеристики и удельная ёмкость. Показано, что применение пористого кремния значительно увеличивает удельную

ёмкость конденсаторной структуры. Технология изготовления варикапов совместима с технологиями микроэлектроники и микросистемной техники, отвечает требованиям миниатюризации и расширения функциональных характеристик устройств.

Литература

1. P. Granitzer, K. Rumpf, “Porous Silicon - a Versatile Host Material,” Materials, 3, 2010, pp. 943-998.
2. Зимин С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами, Соросовский образовательный журнал, Т. 8, №1, 2004. С. 101-107.
3. Пасынков В.В., Чиркин Л.К. Полупроводниковые приборы. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.
4. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. В 2-х книгах. Кн.1. Пер. с англ. 2-е перераб. и доп. изд. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
5. A. Boyko, D. Gaev, S. Timoshenkov, D. Litmanovich, “Controllable Growth of Copper Fractal Aggregates on Structurally Modified Silicon Surface”, Proc. of the XXXII International Scientific Conference ELNANO'2013, Kyiv, 2013. pp. 185-187. doi: 10.1109/ELNANO.2013.6551999
6. S. Timoshenkov, D. Gaev, A. Boyko, “The Use of Porous Silicon for Nanostructuring of FunctionalMetal Layers for MEMS”, Applied Mechanics and Materials, Vols. 313-314, 2013, pp. 108-111. doi: 10.4028 www.scientific.net/AMM.313-314.

VARIKAPS STRUCTURE WITH HIGH OVERLAP RATIO ON THE BASIS OF POROUS SILICON

Gaev D.S.[1], Boyko A.N.[2], Tivoshenkov S.P.[1], Ybrahim A.S.[1]

[1]Kabardino-Balkarsky state university, Nalchik

[2]National Research University of Electronic Technology, Moscow

Annotation. The possibility of using porous silicon to create varactors with a high coefficient of overlap in capacity to meet the requirements of microelectronics and microsystem technology. They were fabricated capacitor structures using the galvanic deposition of copper in the pores of the porous silicon. Morphological features of the experimental structure-round, to determine the specific capacitance varactors. The results suggest promising applications varactors based on porous silicon in integrated electronics.

УДК 621.385.21

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПЛАНАРНОМ АВТОКАТОДЕ ИЗ ГРАФЕНА НА КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

Житяев И.Л.[1], Агеев О.А.[1], Светличный А.М.[1],
Спиридонов О.Б.[2], Терещенко В.В.[1]

[1]Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог
[2]Южный федеральный университет, Научно-конструкторское бюро моделирующих и управляющих систем, Таганрог
jityaev.igor@gmail.com

Работа посвящена моделированию автоэмиссионных структур планарного типа с наноразмерным межэлектродным расстоянием на основе пленок графена на полуизолирующем карбиде кремния. Проведена оценка напряженности электрического поля в планарной автоэмиссионной структуре острийного типа. Рассчитана площадь эмиссии для планарных структур в зависимости от приложенного напряжения.

Введение

Одними из определяющих параметров автоэмиссионного катода являются стабильность эмиссии, долговечность эмиттера, пороговые значения начала эмиссии. В большей степени характеристики эмиттера определяются конструкцией прибора и применяемыми материалами. Автоэмиссионные катоды на основе углеродных наноматериалов характеризуются повышенной устойчивостью к адсорбции и десорбции молекул остаточных газов, ионной бомбардировке катода, поверхностной миграции атомов. Перспективность применения наноуглеродных материалов для автоэлектронной эмиссии обусловлена их уникальными геометрическими размерами, электрическими и механическими характеристиками [1-6].

Актуальной задачей также является разработка автоэмиссионных приборов, устойчивых к радиации, повышенным температурам и возможности стабильно сохранять свои характеристики при пониженном вакууме. Использование приборов из карбида кремния с пленками графена, работающих на принципе автоэлектронной эмиссии, позволит повысить долговечность в агрессивных условиях окружающей среды. [7-9].

Данная работа посвящена исследованию планарных автоэмиссионных катодов на основе пленок графена на карбиде кремния. Выбор карбида кремния в качестве подложки обусловлен его высокой устойчивостью к агрессивным средам, высокой теплопроводностью, что особенно важно для автоэмиссионных приборов, работающих при высоких плотностях тока, и возможностью получения на его поверхности высококачественных пленок графена. Ранее был проведен теоретический и экспериментальный анализ эмиттеров вертикального типа из графена на SiC, который подтвер-

дил актуальность и перспективность их исследования [10-12]. На данном этапе рассматриваются эмиттеры планарного типа из пленок графена. Выбор конструкции обусловлен малой толщиной пленок графена и методом их получения путем деструкции карбида кремния в вакууме.

Моделирование и результаты

Моделирование проводилось с использованием специального программного обеспечения «Comsol multiphysics». В случае планарной автоэмиссионной структуры необходимо проводить трехмерное моделирование распределение напряженности электрического поля. Общий вид планарного автоэмиссионного катода в форме острия приведен на рисунке 1.

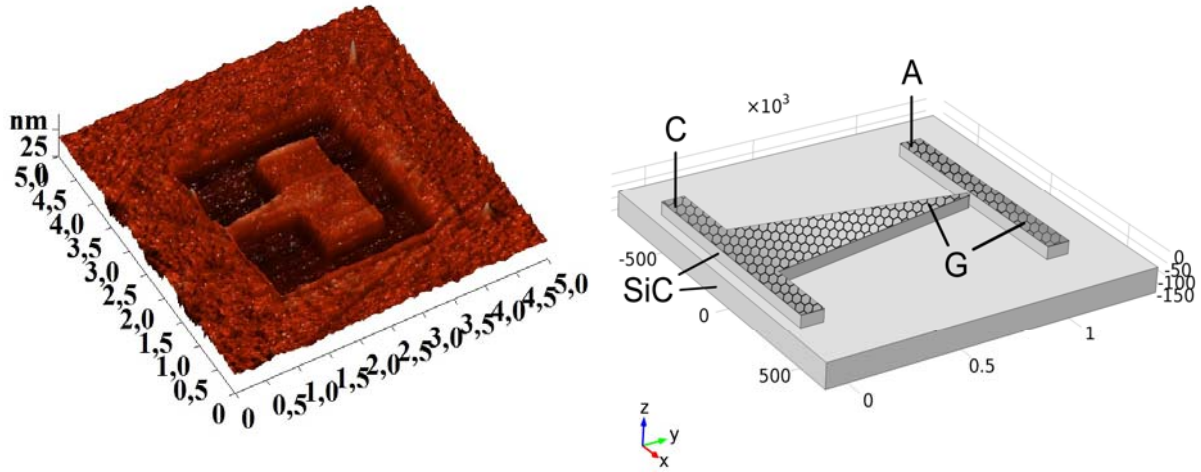


Рисунок 1. АСМ-изображение (а) и модель (б) планарного автоэмиссионного катода в форме острия: C – катод, A – анод, SiC – карбид кремния, G – графен

При моделировании использовались следующие граничные условия: на границе катода – U_c = const; на границе анода – U_a = const; на границе эмиссионной ячейки – $U_e = 0$.

На основе результатов моделирования построена зависимость напряженности электрического поля от приложенного напряжения (Рис. 2, а) и рассчитан коэффициент усиления поля. Результаты моделирования показали, что эмиссия в планарном автоэмиссионном катоде в форме острия наблюдается как с торца, так и с поверхности пленки графена. По результатам моделирование рассчитана площадь автоэмиссионного катода, с которой происходит эмиссия электронов, и построена зависимость эмитирующей площади от напряжения (Рис. 2, б).

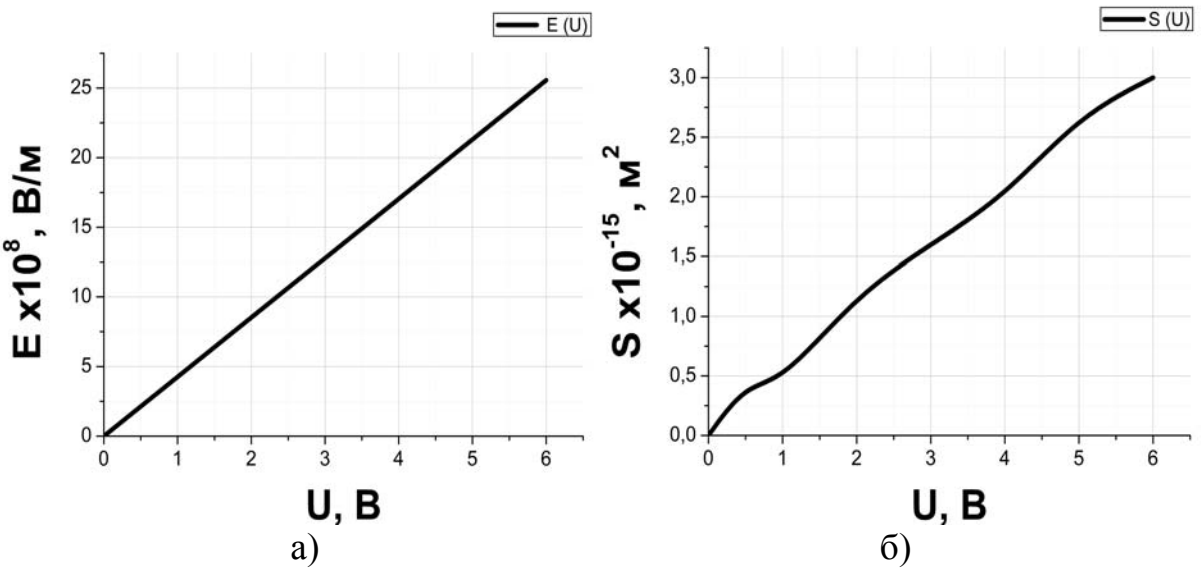


Рисунок 2 – Зависимости напряженности электрического поля (а) и площади эмитирующей поверхности (б) от приложенного напряжения в планарной автоэмиссионной структуре

Формула для расчета коэффициента усиления поля:

$$\beta = \frac{E}{U}$$

где β – коэффициент усиления поля, E – напряженность электрического поля, U – напряжение.

По результатам моделирования (рис. 2, а) коэффициент усиления поля $\beta = 4{,}26*10^8$ [$м^{-1}$].

Выводы

В результате моделирования получено распределение напряженности электрического поля в планарной автоэмиссионной структуре на основе пленок графена на полуизолирующем карбиде кремния. Рассчитана площадь эмитирующей поверхности для планарного автоэмиссионного катода, которая необходима для расчетов плотности автоэмиссионного тока. Построена зависимость напряженности электрического поля и площади эмитирующей поверхности от разности потенциалов. Рассчитан коэффициент усиления поля для исследуемой структуры. Полученные результаты необходимо учитывать при проектирование планарных наноразмерных автоэмиссионных элементов микро- и наноэлектроники.

Исследование выполнено в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (Задание №16.1154.2014/K). Результаты работы были получены с использованием инфраструктуры Цен-

тра коллективного пользования и научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

Литература

1. Field emission from short and stubby vertically aligned carbon nanotubes / M. Chhowalla, C. Ducati, N. L. Rupesinghe [et al.] // Applied physics letters. – 2001. – Vol. 79, № 13. – P. 2079-2081.
2. Fursey G.N., Petrick V.I., Novikov D.V. Low-threshold field electron emission from carbon nanoclusters formed upon cold destruction of graphite // Technical Physics. – 2009. – Vol. 54. – P. 1048-1051.
3. Field emission from graphene based composite thin films / G. Eda, H.E. Unalan, N. Rupesinghe [et al.] // Applied physics letters. – 2008. – № 93. – 233502.
4. Low-threshold field emission from carbon nano-clusters / A. Yafyasov, V. Bogevolnov, G. Fursey [et. al.] // Ultramicroscopy. – 2011. – Vol. 111. – P. 409-414.
5. A carbon nanotube field emission cathode with high current density and long-term stability / X. Calderón-Colón, H. Geng, B. Gao [et. al.] // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20. – P. 325707.
6. Development of new metameterials for advenced element base of micro- and nanoelectronics, and microsystem devices / Ageev O A, Balakirev S V, Bykov Al V, [et. al.] // Chapter In: Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. Parinov, Chang, Topolov (Eds.). Springer International Publishing Switzerland. – 2016. – 702 p. – P. 563-580.
7. Comparative characteristics of the Raman scattering spectra of graphene films on conductive and semi-insulating 6H-SiC substrates / R.V. Konakova, E.Yu. Volkov, A.M. Svetlichnyi [et. al.] // Semiconductors. – 2013. – Vol. 47, Iss. 6. – P. 812-814.
8. Formation of nanocarbon films on the SiC surface through sublimation in vacuumFormation of nanocarbon films on the SiC surface through sublimation in vacuum / A.A.Lebedev, I.S. Kotousova, A.A. Lavrent'ev [et. al.] // Physics of the Solid State. – 2009. – Vol. 51. – P. 829-832.
9. Оценка автоэмиссионных свойств наноструктур на основе карбида кремния и графена / О.Б. Охрименко, Р.В. Конакова, А.М. Светличный [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2012. – Т. 10, №2. – С. 335-343.
10. Modelling of the influence of a pointed field emission cathode design from the silicon carbide with graphene film on the electric field strength / A.M. Svetlichnyi, O.A. Ageev, I.L. Jityaev [et al.] // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 752-753. – P. 163-167.
11. Characterization of the field-emission cathodes based on the graphene films on SiC / R.V. Konakova, O.B. Okhrimenko, A.M. Svetlichnyi [et al.] // Semiconductors. – 2015. – Vol. 49. – P. 1242-1245.

12. Volkov E., Jityaev I., Kolomiitsev A. Design features of matrix nanoscale pointed graphene/SiC field emission cathodes // IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 93. P. 012031-5

ELECTRIC FIELD DISTRIBUTION IN A PLANAR GRAPHENE ON SILICON CARBIDE FIELD EMISSION CATHODE

Jityaev I.L.[1], Ageev O.A.[1], Svetlichnyi A.M.[1], Spiridonov O.B.[2], Tereshchenko V.V.[1]

[1]Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Electronic Equipment Engineering, Southern Federal University, Taganrog
[2]Scientific and Design Bureau of Modelling and Controlling Systems, Southern Federal University
jityaev.igor@gmail.com

This study is devoted to simulation of planar field emission structures with nanoscale interelectrode distance on the basis of graphene films on semi-insulating silicon carbide. Evaluation of the electric field in a pointed planar field emission structure was held. Emission area of planar structures depending on the applied voltage was calculated.

УДК 621.382

НЕВЖИГАЕМЫЕ ОМИЧЕСКИЕ КОНТАКТЫ Cr/Pt/Au К СЛОЯМ GaN

Желаннов А.В.[1], ФёдоровД.Г.[1,2], Селезнев Б.И.[2]

[1]ОАО «ОКБ-Планета», г. Великий Новгород
[2]Новгородский Государственный Университет
им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород

В работе представлено исследование неотжигаемых контактов Cr/Pt/Au к нитриду галлия. Металлизация Cr/Pt/Au формировалась на эпитаксиальных (образец А) и ионнолегированных (образец Б) слоях GaN. После осаждения контакты показывают омические характеристики с удельным контактным сопротивлением с 2.8×10^{-6} Ом·см$^{-2}$ и 3.5×10^{-7} Ом·см$^{-2}$ для образов А и Б соответственно. Проведено исследование термостабильности полученных контактов.

Прямозонный полупроводник нитрид галлия и твердые растворы на его основе являются перспективными материалами для создания приборов в различных областях электроники. Большая ширина запрещенной зоны нитрида галлия (GaN) и возможность изменять эту величину для системы твердых растворов на его основе позволяют использовать нитриды для создания оптоэлектронных приборов в диапазоне длин волн от видимой до глубокой ультрафиолетовой областей.

Однако чтобы реализовать преимущества нитридов для получения высокоэффективных приборов, необходима отработанная технология получения стойких омических контактов к *n*-слоям полупроводника. Низкое удельное сопротивление, высокая надежность при повышенных температурах и хорошая воспроизводимость омических контактов являются важнейшими факторами, которые ограничивают выходные характеристики приборов. К настоящему времени предложено и изучено большое количество систем металлизации омических контактов для приборных структур на основе GaN. Среди них наиболее распространенной является система на основе Ti/Al. Такая металлизация может быть описана в виде Ti/Al/X(Ni, Ti, Mo, Pt, Pd)/Au [1, 2]. Для получения низкоомных контактов на основе данной системы металлизации необходим подбор соотношения толщины слоев Ti и Al, температуры и времени отжига [3]. Как правило, температуры отжига для таких систем находятся в диапазоне 800-900°C.

Использование высокотемпературной обработки для многослойной системы металлизации (выше 800 °C) приводит к ухудшению морфологии поверхности металлизации, что затрудняет дальнейшее операции по формированию затворной области. Наличие неровных краев у омических контактов в конечном итоге сказываются на параметрах приборных структур. При этом снижение температуры отжига приводит к росту сопротивления контакта.

В данной работе исследуется система металлизации Cr/Pt/Au, позволяющая получить омические контакты без температурной обработки [4].

В эксперименте использовались эпитаксиальные слои n^+-GaN (образец А) и ионнолегированные слои n^+-GaN(образец Б).

На образце А концентрация примеси в эпитаксиальном слое n^+-GaN составляет $4 \cdot 10^{18}$см$^{-3}$. На образце Б слой n^+-GaN создавался с помощью ионного легирования. Для формирования слоя, использовалась технология ионной имплантации Si^+ в GaN. Внедрение примеси проводилось с энергией 50 кэВ и дозой 10^{15} см$^{-2}$. При имплантации Si^+ образцы GaN располагались под углом 7^0 к нормали падающего луча. Методом фотонного отжига производилась активация внедренной примеси. Отжиг проводился при температуре 1250 ^{0}С в течение 1 минуты [5]. В качестве защитного покрытия перед фотонным отжигом на поверхность GaN осаждалась пленка SiO_2. После активации примеси ее концентрация в эпитаксиальном слое n^+-GaN составляла величину $2 \cdot 10^{19}$см$^{-3}$.

Для оценки удельного контактного сопротивления создавались тестовые ячейки для метода длинной линии. Контакты формировались магнетронным напылением системы металлизации Cr/Pt/Au с помощью взрывной фотолитографии. После напыления металлизации, контакты показывали омические характеристики с сопротивлением 2.8×10^{-6} Ом·см$^{-2}$ и 3.5×10^{-7} для образцов А и Б соответственно. Также было проверено влияния отжига на характеристики контактов. Характеристики исследуемых образцов представлены на рисунке 1 и в таблице.

Следующим этапом работы была оценка влияние температуры на величину удельного контактного сопротивления. Влияние температуры на величину сопротивления для образцов А и Б представлена на рисунке 2. Образцы исследовались в диапазоне температур от 25°С до 250°С с выдержкой на 60минут.

Таким образом, в ходе работы исследована система металлизации Cr/Pt/Au для формирования омических контактов к эпитаксиальным и ионнолегированным слоям нитрида галлия. Показано, что использование данной системы позволяет получать омические контакты к GaN без использования высокотемпературного отжига. Данная система позволяет получить контакты с удельным контактным сопротивлением порядка 2.8×10^{-6} для эпитаксиального n^+-GaN слоя и 3.5×10^{-7} для ионнолегированного n^+-GaN слоя.

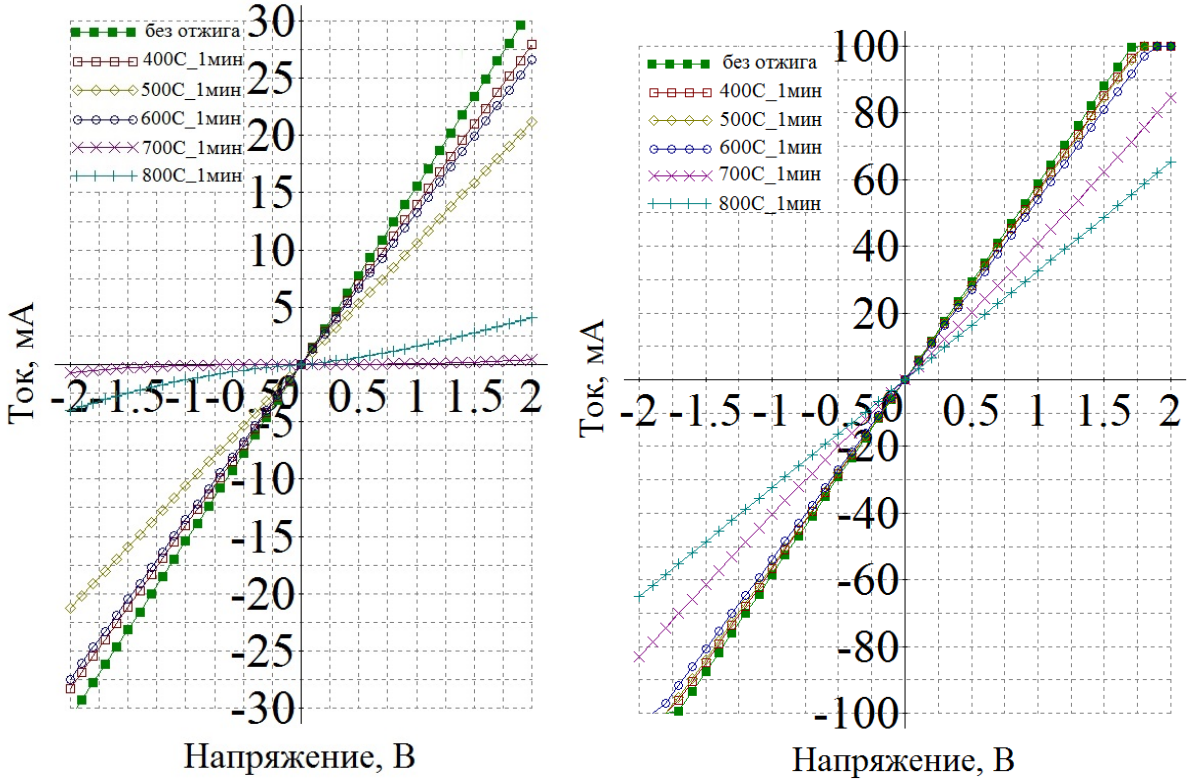


Рисунок 1 – Влияние температуры отжига на вольт-амперные характеристики контактов для образцов А и Б

Таблица – Влияние температуры отжига на удельное контактное сопротивление (ρ_c, Ом×см^2)

	Без отжига	400ºС	500ºС	600ºС	700ºС	800ºС
Образец А	2.8×10^{-6}	2.2×10^{-6}	2.7×10^{-6}	6.9×10^{-6}	Не омические	Не омические
Образец Б	3.5×10^{-7}	1.1×10^{-6}	1.6×10^{-6}	6.8×10^{-7}	7.8×10^{-5}	5.9×10^{-6}

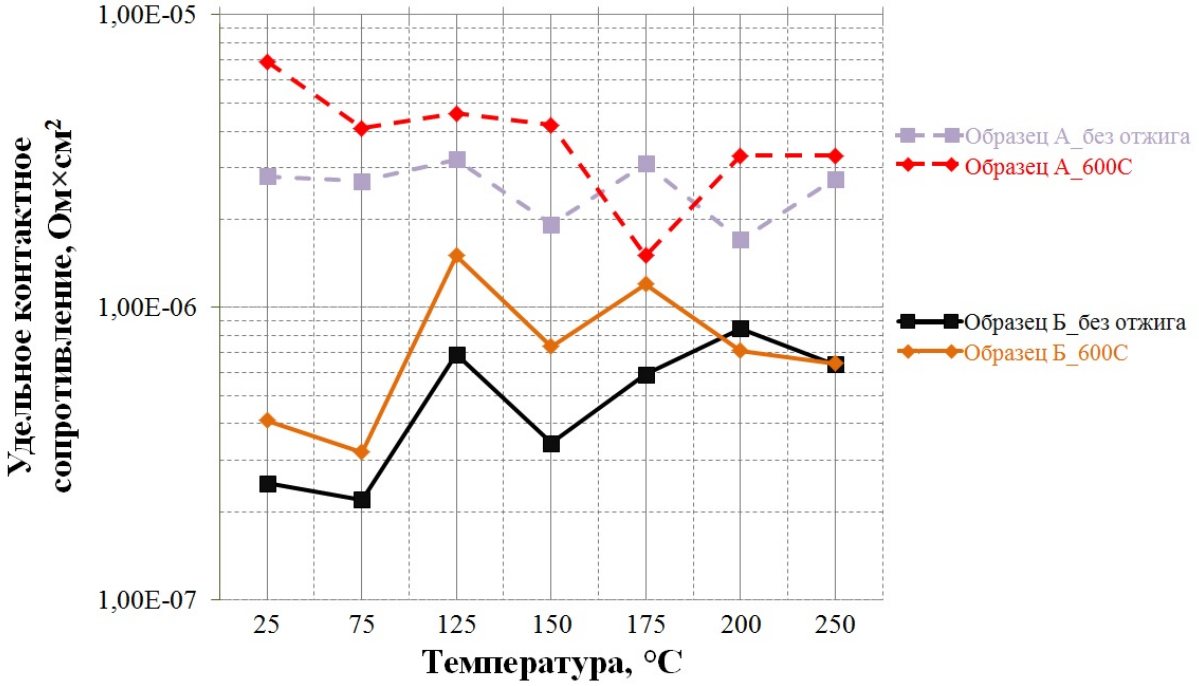


Рисунок 2 – Влияние температуры на удельное контактное сопротивление омических контактов для образцов А и Б

Литература

1. Van Daele B. at al. // Appl.Phys. Lett. 2005. V.87. P.061905.
2. Davydov A.V. at al. // Phys. Status Solidi C. 2005 .Vol.2.P.2551.
3. B. Jacobs at al. «Optimisation of the Ti/Al/Ni/Au ohmic contact on AlGaN/GaN FET structures» // Journal of Crystal Growth 241 (2002) p. 15-18
4. Ming-Lun Lee, Jinn-Kong Sheu, C.C.Hu «Nonalloyed Cr/Au-based Ohmic contacts to *n*-GaN»//Appl. Phys. Let. **91**, 182106 2007.
5. А.В. Желаннов, Д.Г. Фёдоров, Б.И.Селезнев «Исследование электрофизических параметров ионно-легированных слоев GaN» // тезисы докладов XIII Научно-технической конференции Твердотельная электроника. Сложные функциональные блоки РЭА» «Пульсар 2014», с.78, 2014

NONALLOYED Cr/Pt/Au-BASED OHMIC CONTACTS TO *n*-GaN

A.V. Zhelannov[1],D.G.Fedorov[1], B.I.Seleznev[2]

[1]JSC «OCB - Planet», Velikiy Novgorod
ZhelannovAV@okbplaneta.ru
[2]Novgorod State University, Velikiy Novgorod

Nonalloyed Cr/Pt/Au-based metal contacts to n-GaN have been demonstrated. Metallization formed on the epitaxial (Sample A) and ion-doped (Sample B) of GaN layers. The deposited Au/Pt/Cr/n-GaN contacts exhibited ohmic behavior with specific contact resistance 2.8×10^{-6} Ω·cm² and 3.5×10^{-7} Ω·cm² for the samples A and B respectively. The investigation of the thermal stability of the obtained contacts.

УДК 621.382

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОРЕЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ PbS ДЛЯ ИМПУЛЬСНЫХ ОПТИКОЭЛЕКТРОННЫЙ СИСТЕМ

Мирошников Б.Н., Мирошникова И.Н., Варлашов И.Б., Popov I.A.

Национальный исследовательский университет МЭИ, г. Москва

Работа посвящена исследованию характеристик поликристаллических наноструктурированных фоточувствительных элементов (ФЧЭ), полученных низкотемпературным химическим и высокотемпературным физическим методами с целью выяснения связи между параметрами ФЧЭ и феноменологическими параметрами материала и определения возможности регулирования параметров уже изготовленных ФЧЭ под конкретную оптико-электронную систему.

Фоторезистивные структуры на основе PbS остаются востребованными в импульсной оптоэлектронике. В силу важности этих приборов двойного назначения, экспериментальные данные по управлению их характеристиками представляет научный и практический интерес. Эти фоторезисторы имеют сложную поликристаллическую наноструктуру (рисунок 1), где более легкие элементы (назовем их кислородо-содержащими примесями (КСП) по определению, предложен-ному в [1]) скапливаются не только по границам кристаллитов, но и на границе с подложкой (белые пятна на рисунке 1). Природа этих КСП зависит от технологии изготовления ФЧЭ. При применении низкотемпера-турной технологии (химического осаждения) эти КСП – соединения PbO, $PbSO_3$ или $PbSO_4$, при физическом осаждении с последующим высокотемпературным (до 820÷870 К) отжигом кроме перечисленных соединений возможно обнаружение различных соединений: PbO_2, $PbSO_4$, $PbO{\cdot}PbSO_4$ (ланаркит) [3]. Из-за летучести SO_2 свежеприготовленные физические ФЧЭ обладают электронной проводимостью и малым временем жизни носителей, т.е. демон-

Рисунок 1 – Микрофотография сечения химически осажденного ФЧЭ, полученного при помощи просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения [2]

стрируют отсутствие фотопроводимости. Концентрация n в монокристаллических и свеженапыленных (при физическом нанесении) структурах превышает 10^{17} см$^{-3}$. Столь высокая концентрация носителей неприемлема для создания ФЧЭ, обладающих высокой чувствительностью S^* на частоте $\omega=2\pi f$:

$$S_f^*(\lambda)=\frac{U_C\cdot A_{эфф}}{\Phi\cdot U_{ФР}\sqrt{1+\omega^2\tau^2}}=\frac{S^*}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}},\ \left[\frac{см^2}{Вт}\right]. \quad (1)$$

U_C – значение напряжения сигнала определяется отношением $\Delta\sigma$ к σ_0, где σ_0 – темновая проводимость ФЧЭ, $\Delta\sigma$ – стационарное приращение фотопроводимости, $A_{эфф}$.– эффективная чувствительная площадь ФЧЭ, $U_{ФР}$ – напряжение смещения на ФЧЭ, Φ – поток излучения, τ – время релаксации фотопроводимости (время жизни основных носителей (дырок)).

Чувствительность при малой частоте модуляции определяется по формуле, предложенной Р. Петрицем [4]:

$$S^*=C_1\frac{\tau}{p\cdot d\cdot}, \quad (2)$$

где d – толщина слоя, а p – концентрация стационарных носителей.

Структура идеализированного ФЧЭ при Т=300 К должна обладать концентрацией носителей $p=n_i\geq 3\cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ [5], минимальным значением σ_0, максимальной чувствительностью. Для снижения значения σ_0 применяют компенсацию концентрации n. С этой целью в физических ФЧЭ применяется специально подобранный высокотемпературный отжиг структур, а в химически осажденных структурах – добавление оксидантов в раствор. Отжиг после химического осаждения в пределах 373÷390 К используется для достижения окончательной чувствительности (сенсибилизации) ФЧЭ. Подбор точного режима окисления невозможен, поэтому σ_0 увеличивается за счет концентрации основных носителей p –дырок, образовавшихся за счет электронов, «залипших» на поверхностных состояниях кристаллитов за счет «связанного» кислорода (на КСП), формирующего глубокий (E_c-E=0,23 эВ) уровень.

Возможность управления чувствительностью уже сформированных структур демонстрируют рисунки 2 и 3, где показана возможность снижения времени релаксации без потери чувствительности приборов путем нагрева ФЧЭ и выдержки в различных газах. На рисунке 2 представлена зависимость времени релаксации от отношения приведенной чувствительности ко времени релаксации от начального (до нагрева при Т=390÷420 К в чистом кислороде, вакууме, углекислом газе, азоте, влажном и сухом воздухе) до конечного – после 1-3 суток выдержки.

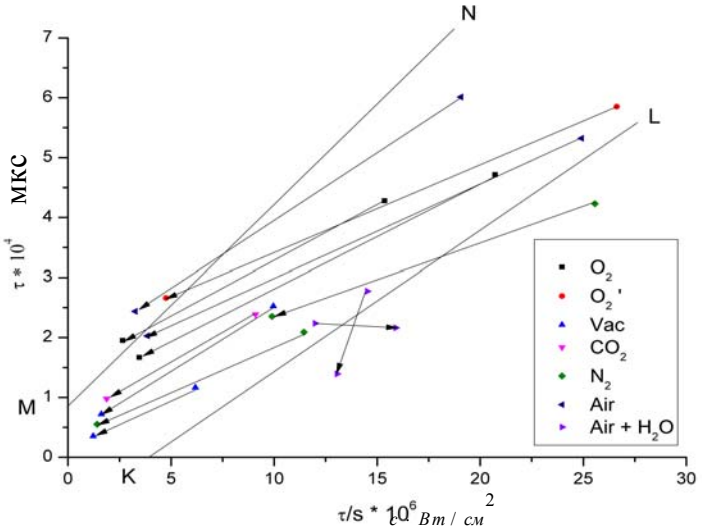


Рисунок 2 – Изменение параметров ФЧЭ при кратковременном нагреве в различных газовых средах [6]

Обозначение оси абсцисс рисунка 2 связано с зависимостью (2). Исключая множи-тель C_1 в этом выражении, можно найти соотношения, как между основными характеристиками материала (p/τ), так и между параметрами фоторезисторов. Откладывая значение $\tau/S*$ по оси абсцисс, мы строим зависимость времени релаксации фотопроводимости от величины, пропорциональной концентрация носителей. Как следует из рисунка, нагрев ФЧЭ в различных газовых средах приводит к одновременному уменьшению как концентрации носителей, так и времени релаксации. Все изменения параметров укладывались в сектор, ограниченный прямыми *MN* и *KL*. Прямая *00'* соответствует средним значениям. Отсюда можно сделать вывод, что средняя концентрация носителей прямо пропорциональна времени релаксации.

Обсуждение результатов

Слабый нагрев ФЧЭ или выдержка в газах не может разрушить химическую связь элементов, поэтому концентрация основных носителей должна состоять по крайней мере из двух слагаемых: $p = p_1 + p_2$, где p_1 – концентрация свободных дырок, высвобождаемая за счет захвата электронов уровнями прилипания связанного кислорода на КСП (PbO, $PbSO_3$ и т.п.), p_2 – концентрация свободных дырок, образованных за счет адсорбированных кислородосодержащих летучих соединений (КСЛС). Вероятное положение уровня прилипания E_c-0,12 эВ, отмеченного в [7].

Концентрация же p_2 растет по мере увеличения концентрации ловушек захвата для электронов, т.е. растет с увеличением времени жизни ($p_2 = C_2 \cdot \tau$) и зависит от плотности (газопроницаемости) структур. По нашим представлениям, концентрация p_2 – это в первую очередь, результат разложения гидроокиси свинца $Pb(OH)_2$, формирующей образование заро-

дышевых частиц PbS на поверхности подложки и определяющей размер кристаллитов PbS, составляющих пленку ФЧЭ. Возможно также существование радикала $(OH)^-$, а при высокотемпературном отжиге физических ФЧЭ и радикала O_2^-.

На рисунке 3 представлена зависимость приведенной чувствительности от времени релаксации до и после обработки (отмечено направлением стрелок). Из рисунка следует, что при снижении концентрации зависимость чувствительности от времени релаксации становится линейной. Эту линию мы принимаем как предел при полной дегазации ФЧЭ.

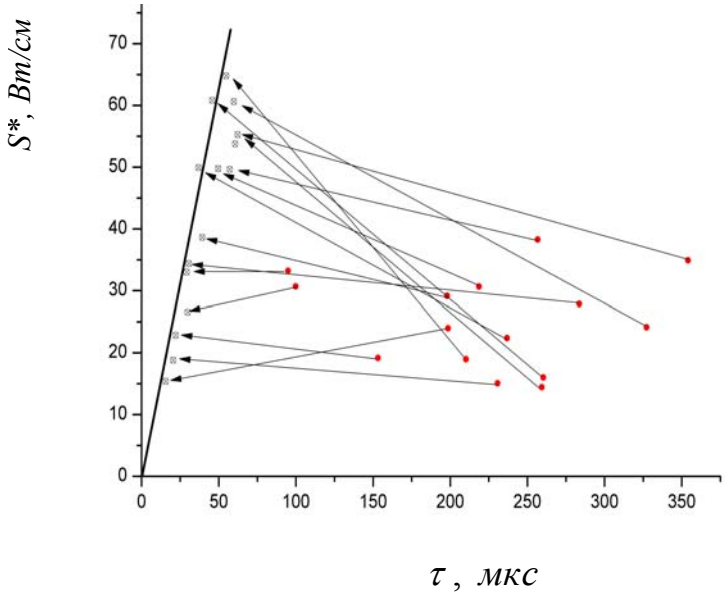


Рисунок 3 – Динамика изменения значений времени релаксации и чувствительности ФЧЭ

Таким образом, мы фиксируем, что термообработка приводит к одновременному уменьшению времени релаксации и концентрации дырок (естественно, за счет снижения компоненты p_2).

Измерения сигнала проводилось на стандартном оборудовании – установке К54.410, при температуре АЧТ 500 К.

Работа проводилась при поддержке ГРАНТ РФФИ№ 16-07-00417.

Литература

1. Буткевич, В.Г. Управление характеристиками химически осажденных пленок сернистого свинца [Текст]/ В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Л.Н. Залевская// Прикладная физика. – 1999. – №2. – С. 52-56.
2. Mohamed, H.S.H. Spectral characteristics and morphology of nanostructured Pb–S–O thin films synthesized via two different methods [Text]/H.S.H. Mohamed, M. Abdel-Hafiez, B.N. Miroshnikov, A.D. Barinov, I.N. Miroshnikova//J. Materials Science in Semiconductor Processing – 2014. – V. 27. – P. 725–732.

3. Верцнер, В.Н. Образование окислов в сернистосвинцовых слоях и фотосопротивлениях [Текст] / В.Н. Верцнер, Н.А. Кельнер, А.М. Соловьев // Кристаллография. – 1957. – Т. 2. – Вып. 4. – С. 497-502.
4. Petritz, R.L. Theory of photoconductivity in semiconductor films [Text]/ R.L. Petritz // J. Phys. Rev. – 1956. – V. 104. – N6. – P. 1508-1516.
5. Барышев, Н.С. Фотоэлектрические свойства искусственных монокристаллов PbS [Текст]/ Н.С. Барышев, И.С. Аверьянов // ФТТ. – 1962. – Т. 4. – В. 6. – С. 1525-1528.
6. Мирошников, Б.Н. Исследование влияния дополнительной термообработки фоточувствительных слоев на основе PbS в осушенных газах и в вакууме [Текст]/Б.Н. Мирошников//Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 26-27 ноября 2013 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2014. – С. 150-153.
7. Зарифьянц, Ю.А. Роль поверхностных комплексов в фоточувствительности физических слоев PbS. [Текст]/ Ю.А. Зарифьянц, В.В. Курылев // ФТП. – 1973. – Т. 7. – №3. – С. 598-600.

The study of characteristics of polycrystalline nanostructured photosensitive elements (PSE) prepared by low-temperature chemical and high-temperature physical methods was carried out. The connections between the parameters of PSE and phenomenological parameters of the material are analyzed in order to determine the possibility of adjusting the parameters of the PSE for a specific opto-electronic system.

УДК 628.9.038

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ZnS:Cu

Козырев Е.Н., Малдзигати А.И.,
Аскеров Р.О., Бекаури Э.Р., Филоненко В.И.,
Беляева Т.Н.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Анализируется проблема подбора оптимальных пропорций сульфида цинка, активированного медью и диэлектрического связующего в люминесцентном слое. Приведены результаты по исследованию яркости излучения и технологии изготовления исследованных образцов.

Ключевые слова: *электролюминесцентные пленки, электролюминофоры, диэлектрическое связующее, напряженность электрического поля, оксид алюминия*

Одной из важнейших задач, при создании электролюминесцентных пленок (ЭЛП) на основе сульфида цинка, активированного медью (ZnS:Cu), является подбор оптимальных пропорций люминофора и диэлектрического связующего в люминесцентном слое. Решение данной задачи позволяет добиться не только максимальной яркости, но и высокой долговечности и равномерности свечения ЭЛП. Исходя из этих соображений, были созданы опытные образцы ЭЛП с различным соотношением люминофораZnS:Cu и диэлектрического связующего в люминесцентном слое (образцы типа №1-3).

Образец №1 с наименьшим содержанием люминофора (доля люминофора в люминесцентном слое составляет 1,2:1 по отношению к диэлектрическому связующему), показал относительно низкую яркость излучения (рисунок 1), он также характеризовался значительной неравномерностью свечения. Он отличился низкой стабильностью работы, в ходе испытаний на долговечность, яркость образца упала более чем в три раза по сравнению с первоначальным значением (рисунок 2).

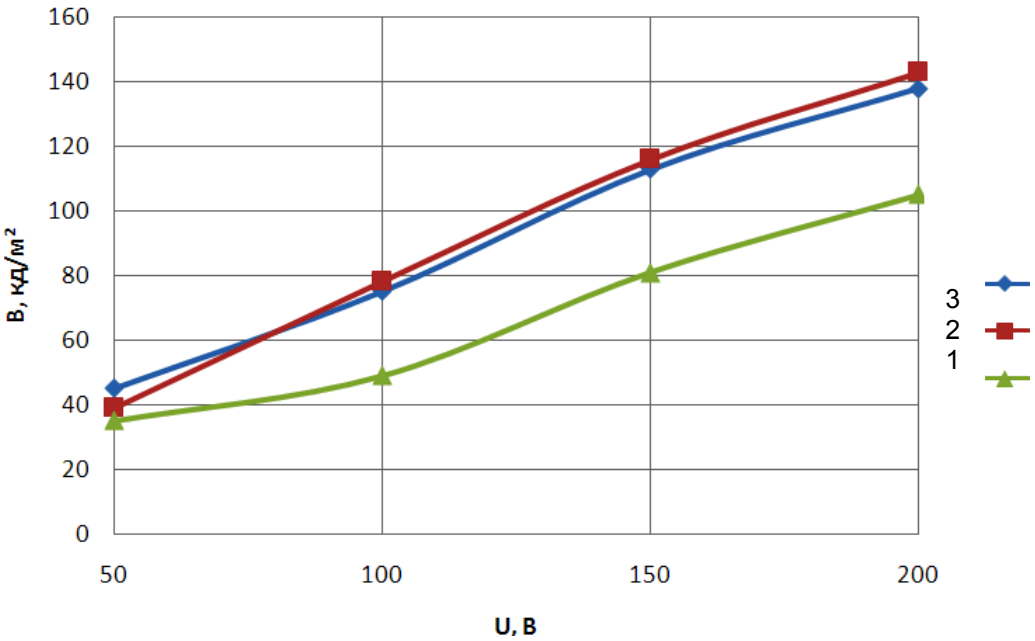


Рисунок 1 - Яркостные характеристики образцов ЭЛП с различной концентрацией люминофора

Вероятнее всего, неравномерность свечения образца связана с утончением люминесцентного слоя (около 30 мкм) и неоднородностью его нанесения [1, 2]. Низкая долговечность функционирования изделия объясняется недостаточным содержанием люминофора в люминесцентном слое, что приводит к концентрации напряженности электрического поля на его зернах и активизации процессов старения люминофора [3].

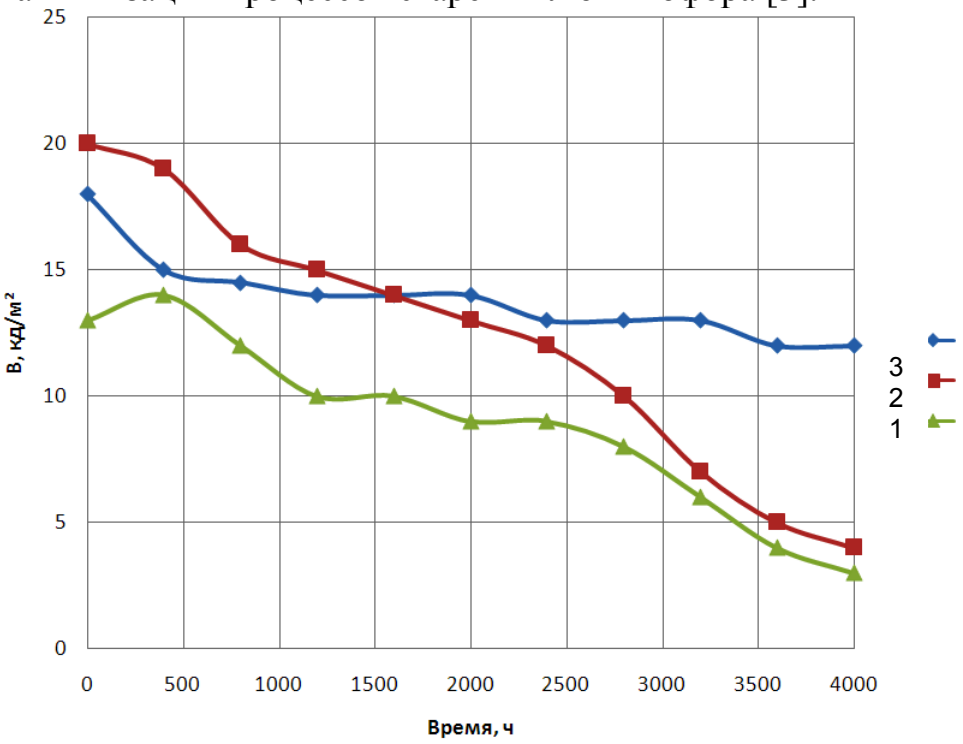


Рисунок 2 - Зависимость яркости от времени для образцов ЭЛП с различной концентрацией люминофора

В образце № 2 доля люминофора в люминесцентном слое увеличена до 1,5 по отношению к диэлектрическому связующему. Увеличение концентрации люминофора благотворно сказалось на равномерности излучения, также увеличились яркость (рисунок 1) и долговечность (рисунок 2).

Далее было решено увеличить пропорцию люминофора по отношению к диэлектрическому связующему 2:1. Толщина люминесцентного слоя достигла 50 мкм (образец №3), что на 20 и 10 мкм соответственно больше чем у предыдущих образцов. Образец №3 в ходе испытаний показал весьма высокую равномерность свечения – перепады яркости излучения между отдельными участками пленки не превышали 5-7%. Яркость образца составила 138 кд/м^2, что несколько меньше, чем у образца №2 (рисунок 1). Однако в ходе испытаний по времени (рисунок 2), образец №3 показал намного лучшие результаты по сравнению с образцами с меньшей концентрацией люминофора в люминесцентном слое. Данное обстоятельство, наряду с высокими яркостью и равномерностью свечения позволяют сделать вывод, что пропорция 2:1 люминофора к диэлектрическому связующему оптимальна при изготовлении электролюминесцентных пленок.

В ходе работы было установлено, что дальнейшее увеличение концентрации люминофора ZnS:Cu в суспензии, приготовляемой для люминесцентного слоя нецелесообразно. При этом, в частности, увеличивается вязкость приготовляемой суспензии, что в дальнейшем вызывает трудности при нанесении состава на подложку оксида алюминия.

Результаты работы получены при финансовой поддержке Минобрнауки России. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0196.

Литература

1. Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Ивакин В.Ф., Филоненко В.И. Разработка и исследование свойств гибких электролюминесцентных пленок. – Владикавказ: Устойчивое развитие горных территорий, 2013. №16, стр. 5-10.
2. Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Платова А.А., Брежнев А.А., Малдзигати А.И. Разработка и изготовление высокоэффективных электролюминесцентных панелей. – Воронеж: Вестник Воронежского государственного технического университета, 2013. Т.9, № 6.2, стр. 74-78.
3. Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Аскеров О.Р., Малдзигати А.И. Исследование и повышение долговечности излучения электролюминесцентных панелей. – Радиотехника и электроника, Т. 61, № 1, с. 89-92. 2016г.

УДК 628.9.038

ПОВЫШЕНИЕ УРОВНЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБКИХ ИСТОЧНИКОВ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Гончаров И.Н., Малдзигати А.И.,
Кабышев А.М., Кодзасова Т.Л., Еманова Ю.С.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ
maldzigati@mail.ru

Рассматриваются результаты исследований различных диэлектрических связующих, предназначенных для изготовления электролюминесцентных панелей. Приведены практические данные по достигнутым в ходе работы яркости и долговечности излучения, а также технологии изготовления образцов.

Ключевые слова: *электролюминесцентные панели, электролюминофоры, диэлектрическое связующее, напряженность электрического поля, относительная диэлектрическая проницаемость*

Весьма важную роль при функционировании электролюминесцентных панелей (ЭЛП) играет связующий диэлектрик, входящий в состав суспензии люминофора и диэлектрического слоя. Кроме выполнения функции скрепления частиц фосфора, защиты от электрического пробоя и негативного воздействия внешней среды он концентрирует электрическое поле, воздействующее на зерна люминофора и возбуждающее их, повышая тем самым яркость излучения панели [1, 2].

В ходе работы рассматривались следующие химические составы, представляющие основу связующего: цианэтиловый эфир поливинилового спирта (ЦЭПС), эпоксидная смола ЭД-22, а также готовое связующее, произведенное в КНР.

Весьма важная характеристика связующего – его относительная диэлектрическая проницаемость ε, обеспечивающая сокращение потерь поля при возбуждении люминофора, обуславливающая концентрацию напряженности на зернах люминофора [2, 3]. Наибольшей диэлектрической проницаемостью из обладает ЦЭПС, ее ε достигает 20, а наименьшей связующее на основе эпоксидной смолы ЭД-22, т.н. ФСТ. Значение относительной диэлектрической проницаемости для него не превышает 5÷7. Замеренное ε связующего производства КНР составляет величину порядка 12.

Высокая диэлектрическая проницаемость ЦЭПС, а также хорошая совместимость ЦЭПС с люминофорами обусловили создание образцов ЭЛП, где во всех технологических слоях в качестве связующего был использован ЦЭПС.

Как видно из рисунка 1, образец ЭЛП под номером 120, связующее которого включало только ЦЭПС и люминофор, обладает весьма высокой

яркостью, которая достигала 500 кд/м^2 при значении питающего напряжения в 140 В и его частоте 1000 Гц. Далее образец был поставлен на испытание по долговечности.

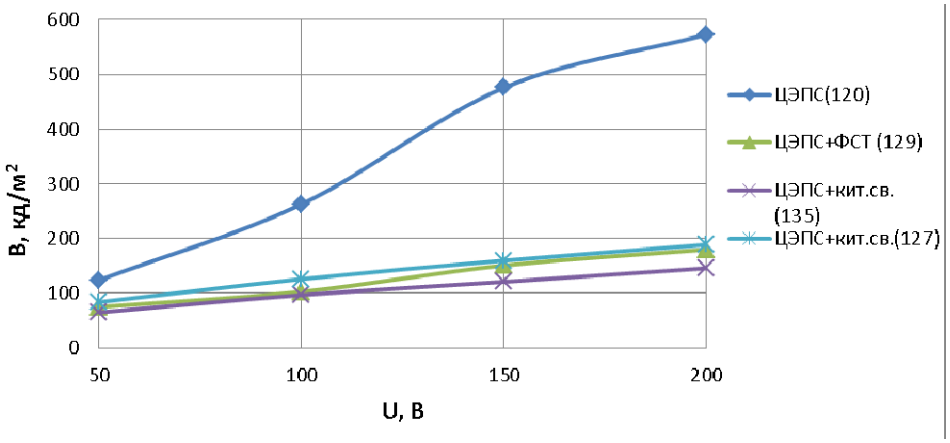


Рисунок 1 – Яркостные характеристики
образцов ЭЛП с различным содержанием ЦЭПС

В ходе испытаний на долговечность данный образец под номером 120 показал высокую динамику снижения яркости (см. рисунок 2), при этом потемнение образца и изменение его цвета в невозбужденном состоянии (она приобретала серый оттенок) стали заметны уже в течение первых десятков часов испытаний на стенде. Через несколько сотен часов испытаний, образец полностью потемнел, а его яркость упала до 5-7 кд/м^2.

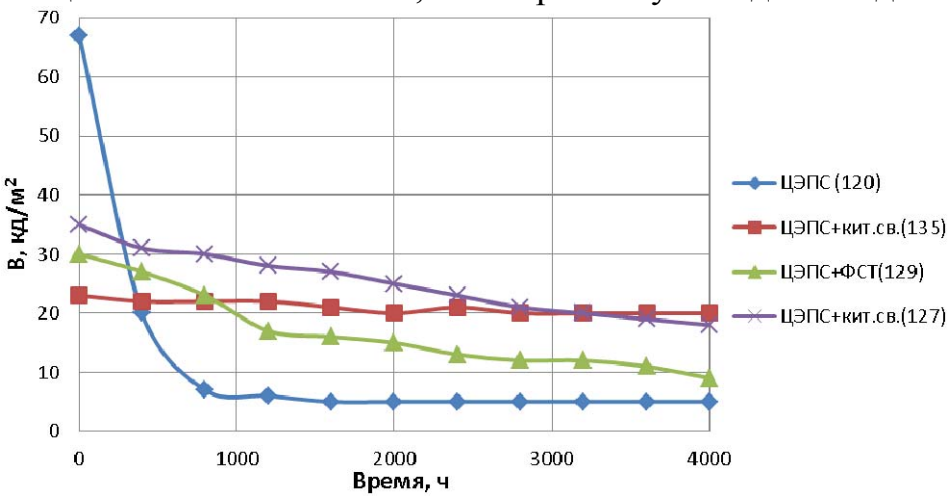


Рисунок 2- Зависимость яркости от времени для
образцов ЭЛП с различным содержанием ЦЭПС

Далее было предложено использовать комбинированное связующее на основе ЦЭПСа с добавлением эпоксидной смолы ЭД-22, а также связующего производства КНР с добавлением ЦЭПСа, обуславливающего рост ε, а значит и яркости свечения изделия B.

Введение ЦЭПСа в состав суспензии люминофора в комбинации с другими связующими поднимает общую напряженность электрического поля, а, следовательно, и яркость ЭЛП. По этой причине уместно добавление ЦЭПСа и в диэлектрический слой панели.

В образец под номером 135, ЦЭПС был добавлен в люминесцентный слой в количестве 25% от содержания связующего производства КНР, диэлектрический слой был изготовлен на китайском связующем. Изделие было поставлено на стенд для испытаний долговечности, результаты испытаний представлены на рисунке 2. Первоначальная яркость образца была равна 23 кд/м^2 при напряжении питания в 220 В и частоте 50 Гц. Через 4000 часов испытаний яркость образца уменьшилась незначительно и составила 20 кд/м^2. Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что данная конструкция ЭЛП является весьма долговечной при относительно высоких показателях яркости, в режиме сетевого напряжения.

В образце под номером 127 была проверена возможность использования в равных пропорциях комбинации ЦЭПСа и китайского связующего в диэлектрическом слое электролюминесцентной панели. Изначальная яркость данного образца составляла 30 кд/м^2 при 220 В и 50 Гц (см. рисунок 2). Через 4000 часов испытаний яркость упала до 18 кд/м^2, т.е. она понизилась менее чем на 50%.

При создании образца №129, использовалась комбинация ЦЭПСа и связующего ФСТ на основе эпоксидной смолы ЭД-22 в люминесцентном слое в равной пропорции, а диэлектрический слой был создан полностью на ЦЭПСе. В ходе испытаний на долговечность, яркость образца с 30 кд/м^2 упала до 9 кд/м^2 по истечении 4000 часов (см. рисунок 2).

Дальнейшая работа должна быть направлена на совершенствование показателей, достигнутых в образце №129. Он характеризуется высокой начальной яркостью свечения, а также удовлетворительной долговечностью. Следует отметить, что связующее, используемое в данном образце, было синтезировано с использованием только собственных возможностей, а потому обладает низкой себестоимостью и более высокими перспективами коммерциализации.

Результаты работы получены при финансовой поддержке Минобрнауки России. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0196.

Литература

1. Шубин Н.Е. От микроэлектроники к функциональной полимерной наноэлектронике. – Владикавказ: Терек, 2013.
2. Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Ивакин В.Ф., Филоненко В.И. Разработка и исследование свойств гибких электролюминесцентных пленок. – Владикавказ: Устойчивое развитие горных территорий, 2013. №16, стр. 5-10.
3. Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Платова А.А., Брежнев А.А., Малдзигати А.И. Разработка и изготовление высокоэффективных электролюминесцентных панелей. – Воронеж: Вестник Воронежского государственного технического университета, 2013. Т.9, № 6.2, стр. 74-78.

УДК 502.58

СЕЙСМОПРИЕМНИК ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ СЕЙСМОКОЛЕБАНИЙ НА ОСНОВЕ ОБЪЕМНОГО РЕЗОНАТОРА СВЧ

Заалишвили В.Б., Козырев Е.Н., Симакин А.Г., Фетисенко К.И.

Геофизический институт филиал ФГБУН Федерального научного центра «Владикавказский научный центр Российской академии наук, Владикавкз
Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавкз

Представлены результаты оптимизации конструкции сейсмоприемника на основе генератора с использованием цилиндрического объемного резонатора сверхвысоких частот на волне типа H_{01} и конвертера спутникового телевидения в диапазоне 10 Ггц.

Наличие надежного сейсмического приемника для развития сейсмоисследований в настоящее время является очень важным требованием для разработки метрологической аппаратуры. В [1] было предложено для этих целей использовать объемный цилиндрический резонатор СВЧ на волне H_{01}, который отличается высокой стабильностью частоты колебаний. Были проведены экспериментальные исследования с использованием объемного резонатора на волнах типа H_{01} и ТЕМ, причем на волне ТЕМ в коаксиальном цилиндрическом волноводе. Были предложены конструкции генераторов СВЧ на основе объемного коаксиального резонатора с биполярным транзистором или лавинно-пролетным диодом. В модернизированной схеме данного резонатора в качестве генератора СВЧ можно также использовать гетеродин от конвертора спутникового телевидения в диапазоне 10 Ггц. С помощью подобных резонаторов СВЧ были получены удовлетворительные экспериментальные зависимости тока детектора от частоты, генерируемой частоты от изменения длины резонатора (рис. 1, рис. 2).

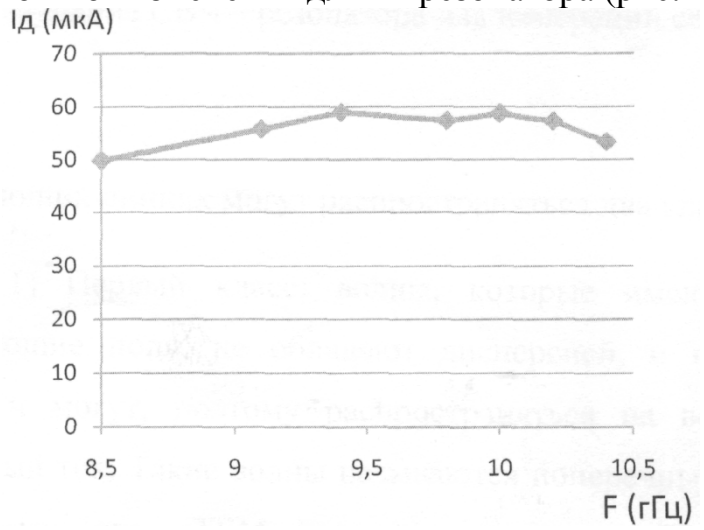


Рисунок 1. Зависимости тока детектора от частоты

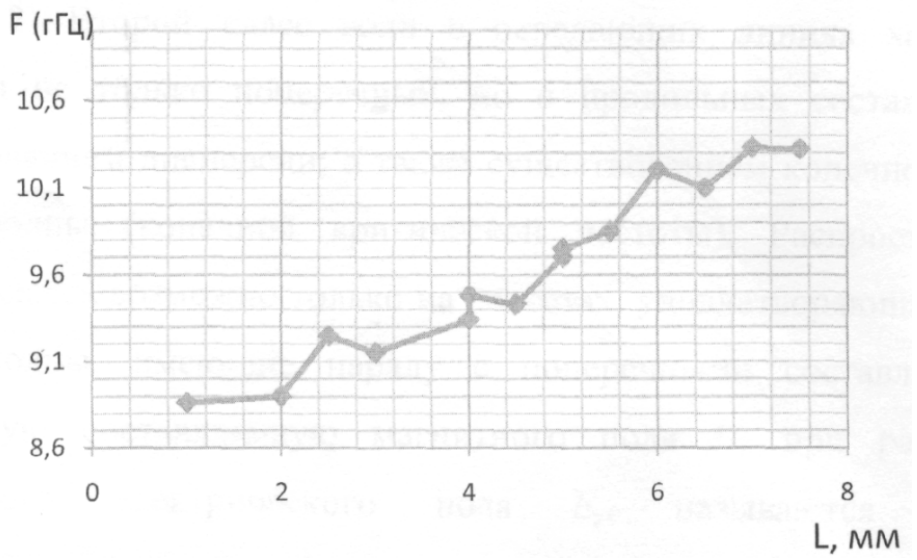


Рисунок 2. Зависимость частоты генерации от длины резонатора

Из зависимостей видно, что амплитуда сигнала во всем диапазоне перестройки практически не меняется и подобные конструкции можно использовать для сейсмодатчиков. Однако использование двух идентичных генераторов СВЧ на базе цилиндрических или коаксиальных объемных резонаторов для получения на смесителе разносной частоты весьма значительно усложняет конструкцию при ее использовании в качестве сейсмодатчика. В ходе исследований была конструкция модернезированна. Для этой цели были использованы конвертеры спутникового телевидения диапазона 10 Ггц. Практически используется вся конструкция конвертера, в которой имеется входной СВЧ усилитель и гетеродин, выполненный на диэлектрическом волноводе. Круглый волновод, в который обычно поступает сигнал со спутника и затем на вход СВЧ усилителя, в данном случае соединяется с цилиндрическим объемным резонатором на волне H_{01} и возбужденным от генератора ЛПД. Схема конструкции и фото приведены на рисунках 3 и 4.

Структурная схема сейсмоприемника с конвертером приведена на рисунке 5.

В приведенной структурной схеме сигнал от сейсмовоздействия, вызывает изменение частоты генератора СВЧ на объемном резонаторе в диапазоне 10,9-11,7 ГГц и поступает на малошумящий усилитель, состоящий из нескольких транзисторных каскадов. Коэффициент его усиления до 30 дБ. Генератор - гетеродин на диоде Ганна или на транзисторе на частоте 10 ГГц подает сигнал на смеситель. На смесителе сигнал от сейсмовоздействия преобразуется в сигнал промежуточной частоты в диапазоне 0,9-1,7 ГГц. Результирующий сигнал поступает на усилитель промежуточной частоты в данном диапазоне частот.

Сейсмоприемник позволяет регистрировать сейсмоколебания для изучения сейсмической активности с малой амплитудой.

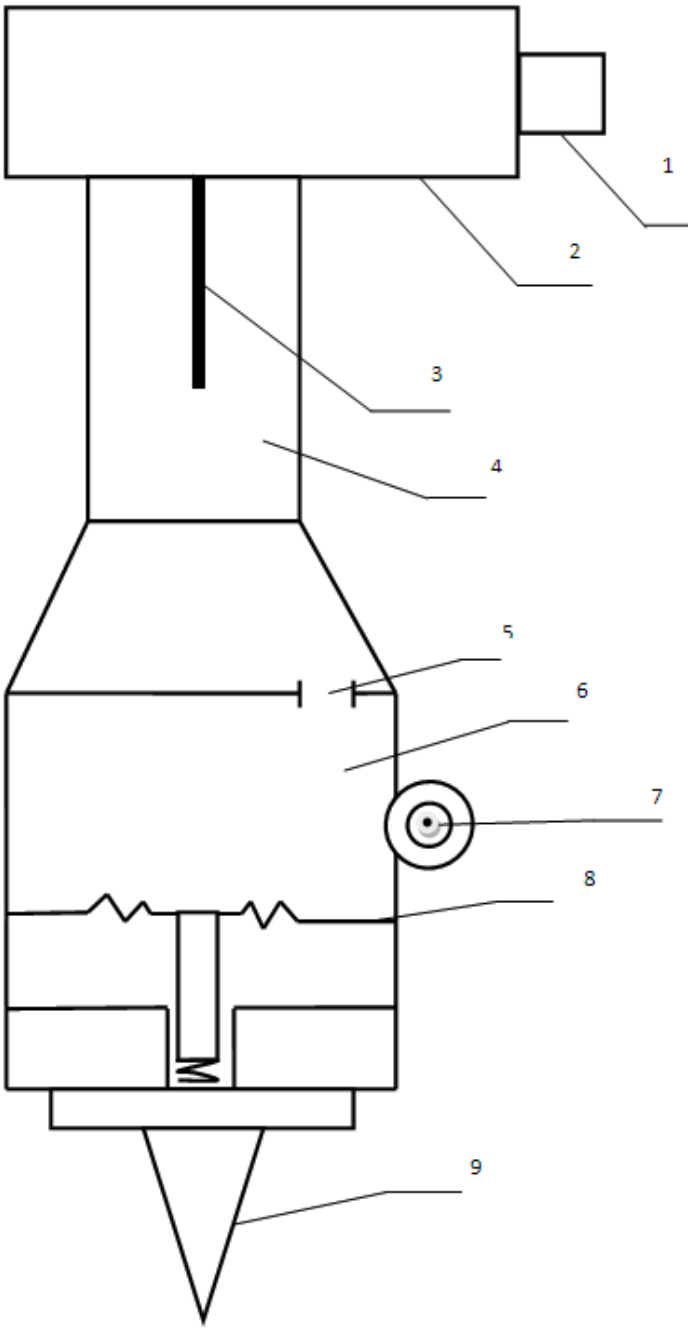


Рисунок 3. Конструкция сейсмоприемника: 1 - вход сигнала; 2 - конвертер; 3 - поляризатор; 4 - волновод на волне типа H_{11}; 5 - окно связи; 6 - объемный резонатор на волне H_{01}; 7 – ГЛПД; 8 – диафрагма для перестройки частоты; 9 - установочный штырь

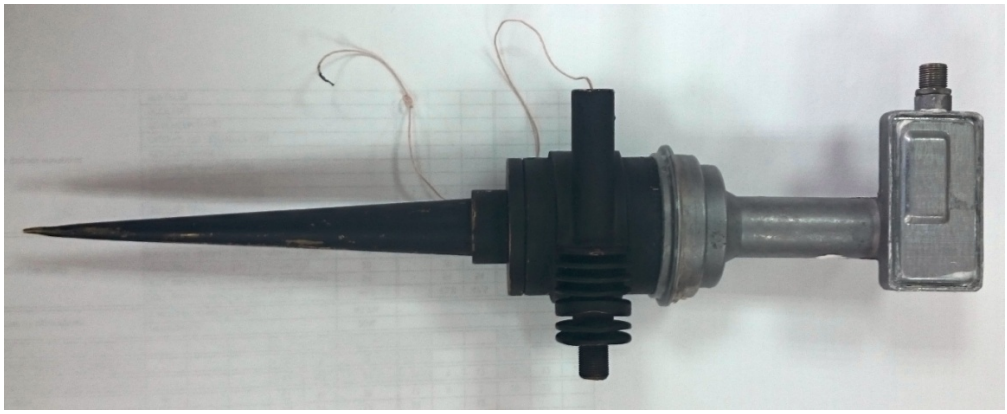


Рисунок 4. Фото сейсмоприемника

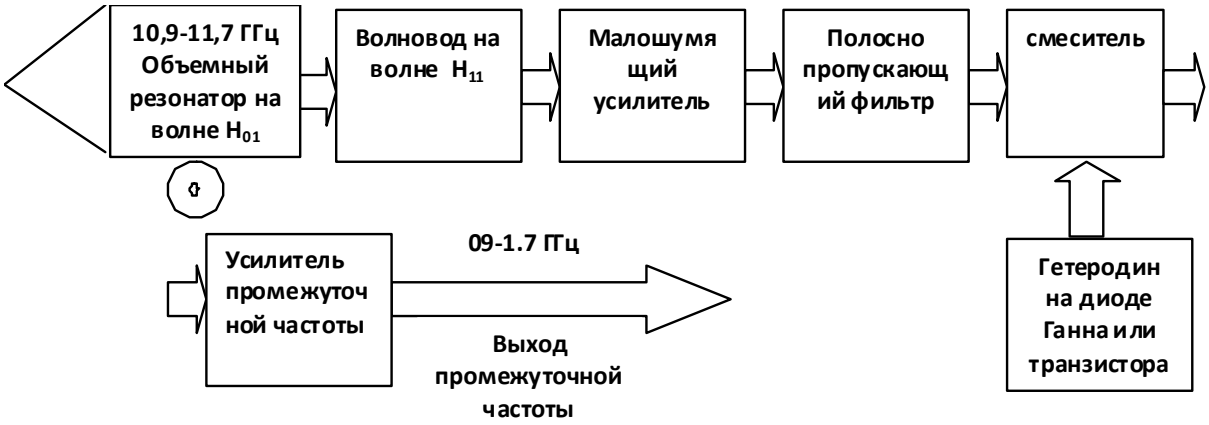


Рисунок 5. Структурная схема сейсмоприемника с конвертером

Литература

1. В.Б. Заалишвили, Е.Н. Козырев, А.Г. Симакин, Э.Э. Мурадян. Сейсмоприемник на основе коаксиального объемного резонатора с волной типа ТЕМ. Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2014.

УДК 621.386

СТАБИЛЬНОСТЬ И ТОЧНОСТЬ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Одной из основных мер при повышении эффективности технологии и качества изделий микроэлектроники является контроль и управление технологией производства. Технология производства является основным, которая обеспечивает реализацию качественных параметров изделий, заложенных на этапе конструирования. Управление технологией в процессе производства осуществляется на основе разработки и реализации мероприятий:

– по исключению возникающих нарушений нормального протекания процессов в технологии и предотвращения возможностей повторения этих нарушений;

– направленных на совершенствование технологии (снижение затрат, уменьшение брака и повышение процента выхода годных, сокращение расхода материалов).

Эффективность принимаемых мер в значительной степени обуславливается объемом и составом информации получаемой в ходе технологии производства. Для правильной оценки имеющейся информации необходимо проанализировать состояние технологии производства: технологические операции, технологический процесс, состояние качества исходных материалов, уровень качества готовых изделий.

Анализ технологии производства является базовым этапом совершенствования качества изделий на предприятии. К качественным методам анализа технологии производства можно отнести:

– построение гистограмм распределения параметра качества;

– построение диаграмм взаимозависимости различных факторов (диаграмма причин и результатов);

– метод выделения наиболее важных факторов, влияющих на качество (диаграмма Парето).

Диаграмма причин и результатов – диаграмма, которая показывает отношение между показателями качества и воздействующими на него факторами. Основные причины разброса параметра качества готовых изделий, можно разделить на причины:

– возникающие из-за колебаний свойств исходных материалов и комплектующих изделий;

– возникающие из-за колебаний параметров оборудования и оснастки;

– возникающие вследствие влияния факторов, связанных с деятельностью людей;

– обусловленные особенностями применяемых технологических методов изготовления и контроля.

Для выявления факторов и уменьшения их влияния необходимо составление диаграммы причин и результатов. Такой подход позволяет уточнить неясные вопросы и уменьшить влияние субъективности на выявление причинно-следственных связей в процессе технологии производства.

При проведении анализа производства и обеспечении наибольшей эффективности целесообразно пользоваться диаграммой Парето. Она представляет собой график-диаграмму, по оси абсцисс которой откладывают последовательно различные элементы изучаемого явления, а по оси ординат – вклад каждого элемента в общий результат. Например, если изучаются потери от брака, то по оси абсцисс откладывают различные виды брака, а по оси ординат – потери, обусловленные наличием брака каждого вида. При этом элементы изучаемого явления должны откладываться по оси абсцисс в порядке убывания вклада каждого явления.

Характерной особенностью диаграммы является то, что небольшое количество операций является источником основной доли потерь. Эта особенность отражает общий принцип Парето, который гласит, что для любого результата, являющегося следствием многих причин, небольшое количество причин оказывает сильное влияние на этот результат, в то время как очень большое количество остальных причин оказывает малое влияние на результат. Диаграмма Парето позволяет выделить главные элементы (операции), которые являются важнейшими и требуют первоочередного внимания. Для этого рекомендуется построение нормированной диаграммы Парето.

Вследствие того, что характер изготовления изделий носит вероятностный характер, то распределение параметров характеризуются центром распределения и шириной распределения. Зная меру распределения параметров можно установить:

– возможность обеспечение точности процесса изготовления изделий с заданным параметром качества в заданном допуске, и соответствие точности процесса требованиям качества изготовляемых изделий;

– заданный уровень настроенности процесса получение продукции с параметром качества с заданным допуском и соответствие технологии производства.

Стабильность и точность технологии производства обеспечивают изготовление изделий с заданными значениями параметров качества. Если при изготовлении изделий имеет место неопределенное значение параметра качества, то необходимо принять меры для его регулировки, которые заключаются в том, что на основании данных о состоянии технологии производства в предшествующие моменты времени прогнозируется его состояние в последующий момент времени и в случае необходимости осуществляется корректирование. Корректирование значений параметров технологии производства осуществляется на основании результатов контроля параметров качества изделий, в целях обеспечения требуемого уровня качества.

Контроль технологии производства является эффективным средством для совершенствования процесса производства и увеличения процента

выхода годных изделий на каждой технологической операции. В процессе контроля оценивается возможность влияния на их результаты изменением условий, допусков; стабильность удержания допусков на параметры изделий во времени. Контроль технологии производства направлен на предотвращение изготовленияр дефектных изделий и обеспечивает выпуск продукции требуемого качества.

Основным направлением обеспечения качества изделий является стабилизация технологии и процессов, уменьшение разброса параметров изделие, своевременное обнаружение разладки процессов и устранение причин этой разладки. Реализация этого направления осуществляется путем своевременного регулирования технологии производства. Эффективность контроля основывается на методах теории вероятностей и математической статистики. При контроле технологии производства происходит их непрерывное совершенствование и повышение за счет постоянного улучшения качества изделий.

Наряду с информацией, получаемой в процессе производства изделий, при контроле качества технологии учитываются также результаты анализа изделий, отказавших в эксплуатации. Анализ связи показателей качества изделий с параметрами операционного контроля является основой, на которой базируется оценка уровня технологии их изготовления и достигается повышение процента выхода годной продукции.

УДК 621.386

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Анализ технологии производства изделий микроэлектроники показывает, что технологические режимы осуществляются при широком диапазоне температур (криогенное травление, окисление, диффузия, отжиг) и при различных давлениях. Столь широкие диапазоны вызваны необходимостью проведения с исходными материалами различных физико-химических процессов [1], а также необходимостью обеспечения требуемых характеристик изделий [2, 3].

Повышенные требования к надежности современной аппаратуры приборостроения различного назначения вызывает необходимость обеспечения надежности изделий с начала разработки – выбора исходных материалов, структуры, конструкции, принципов построения и проведения технологического процесса. Работы по обеспечению надежности проводятся на всех стадиях изготовления изделий, включая финишный их контроль, испытания и анализ результатов эксплуатации в составе аппаратуры.

Конструкции изделий и применение групповых методов обработки (особенно при производстве интегральных элементов) определяют особый подход к проектированию процессов их изготовления: неразрывность конструкции изделий и технологического процесса их изготовления; взаимная корреляция параметров изделий; взаимосвязь технологических потерь с возможными отказами при эксплуатации.

В процессе учета конструктивно-технологических особенностей технологии производства приборных структур необходимо: определение допусков на параметры физической структуры и на геометрические размеры элементов; оптимизация их размеров по показателям эффективности технологии; оптимизация параметров режимов технологических операций и технологического процесса; определение влияния на их параметры эксплуатационных факторов; определение возможности управления технологическими операциями.

Надежность микроэлектронных изделий обеспечивается выбором отработанной конструкции и технологии – последовательности технологических и контрольных операций над исходной структурой, для создания требуемой структуры изделий, обладающей соответствующими эксплуатационными характеристиками. В процессе обработки структуры на параметры каждой технологической операции, а также на входные, выходные и параметры структуры накладываются технологические ограничения или допуски, определяющие вероятность попадания характеристик изделий в заданные диапазоны. Допуски на входные и выходные параметры структу-

ры до и после каждой технологической операции определяются на контрольных операциях.

Соответствие фактических параметров микроэлектронных изделий требуемым достигается путем установления допусков на основные параметры кристаллов и материалов, реагентов, энергоносителей, технологических сред.

Для групповой технологии обобщающим показателем качества проведения операций является распределение значений электрических параметров у всех одновременно обрабатываемых элементов на пластинах в партии. Изменения в состоянии операции будут отражаться на свойствах этого распределения, на значениях его числовых характеристик, таких как математическое ожидание и среднеквадратическое отклонение или рассеяние. Технология производства изделий должна обеспечить изготовление партии изделий, характеристики которых подчиняются распределению, определяемому значениями математического ожидания и рассеяния.

В технологии производства стремятся достичь оптимального уровня выхода годных изделий. Определение оптимального уровня позволяет наметить пути дальнейшего совершенствования технологии производства изделий. Определяют также и достижимый уровень выхода годных изделий при существующих технологических методах и технологических условиях, указывающий на возможный резерв повышения выхода годных изделий без разработки новых технических решений.

Оценка надежности технологии производства по параметрам качества изготовляемой продукции содержит: выбор номенклатуры показателей надежности; определение фактических значений показателей; сравнение фактических значений с требуемыми или базовыми значениями.

Надежность технологии производства изделий можно характеризовать параметрами: управляемостью технологического процесса, который характеризуется выходом годных изделий, и стабильностью этого процесса. Коэффициент управляемости технологического процесса зависит от установленного (планового) выхода годных изделий, среднего значения выхода годных за определенный период времени. Управляемость и стабильность технологического процесса характеризуют его надежностью за данный промежуток времени. Управляемость технологического процесса зависит от точности и воспроизводимости отдельных технологических операций.

Одной из основных мер для повышения эффективности и качества выпускаемой продукции является контроль и управление качеством технологии производства. Другим направлением обеспечения качества изделий является стабилизация технологических операций и процессов, т.е. уменьшение разброса параметров, определяющих изделие на данной операции, своевременное обнаружение тенденции разладки процессов и устранение причин этой разладки. Корректирование значений параметров технологи-

ческого процесса на основании результатов контроля параметров качества изделий, осуществляется в целях обеспечения требуемого уровня качества продукции. Контроль процессов производства изделий является эффективным средством для совершенствования технологии производства и увеличения выхода годных изделий на каждой технологической операции. В процессе контроля оценивается возможность влияния на их результаты изменением условий, допусков и стабильность удержания допусков на параметры изделий во времени.

Литература

1. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.
2. Мустафаев Г.А., Мустафаев М.Г. Обеспечение качества и надежности пленочных приборных структур // Приборы, 2010, – № 10. – С.49-53.
3. Мустафаев Г.А., Мустафаев М.Г. Методологические подходы повышения надежности и качества изделий радиоэлектроники // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения, 2013. – т.13, – № 4 – С.42-44.

УДК 621.315. 6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТРУБОК ИЗ НИТРИДА БОРА В ТЕХНОЛОГИИ СТРУЙНО-КАПЕЛЬНОЙ ПРОПИТКИ ОБМОТОК

Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.

Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники, Томск

Новым является то, что в технологии струйно-капельной пропитки обмоток электрических машин, пропитку осуществляют смесью компаунда с добавкой нанотрубок из нитрида бора, что позволяет существенно повысить радиальную теплопроводность обмоток.

Ключевые слова: *пропитка, нанотрубки, компаунд, технология, теплопроводность, такт, сушка, обмотка.*

Недостатками существующих технологий является также то, что пропиточные компаунды, используемые в струйно-капельной технологии пропитки обмоток имеют относительно низкую теплопроводность, что отрицательно влияет на теплоотвод из обмоток в магнитный сердечник.

Кроме того, на начальном этапе процесса отверждения компаунда, он теряет свою вязкость и начинает вытекать из межвитковых полостей обмотки, что приводит к снижению коэффициентов пропитки обмоток и к дополнительному ухудшению теплоотвода из обмотки в окружающую среду и магнитный сердечник [1]. Существенно улучшает тепловые свойства обмоток, магнитодиэлектрический состав [2]. Значительно повысить поперечную теплопроводность обмоток можно, если в магнитодиэлектрический композит добавить нанотрубки из нитрида бора и изменить технологию пропитки.

На фиг.1 представлена схема осуществления способа трехтактной струйно - капельной пропитки обмоток электрических машин; на фиг.2 - схема технологического процесса пропитки и сушки обмоток электрических машин.

Сущность предлагаемого решения заключается в том, что через обмотку электродвигателя пропускают электрический ток, разогревают ее до 80-100°С, устанавливают угол наклона обмотки к горизонту в диапазоне 20-25°, заряжают струю пропиточного состава электростатическим зарядом и поливают им лобовые части обмотки (фиг. 1, первый такт).

Электростатическое заряжание струи пропиточного состава на первом такте обеспечивает эффективное скрытие дефектов в витковой и корпусной изоляции обмоток, так как при движении пропиточного состава по полостям обмотки, со стороны частиц витковой и корпусной изоляции на частицы пропиточного состава дополнительно воздействуют силы элек-

тростатического взаимодействия, втягивающие пропиточный состав в дефекты обмоток, что приводит к повышению качества обмоток.

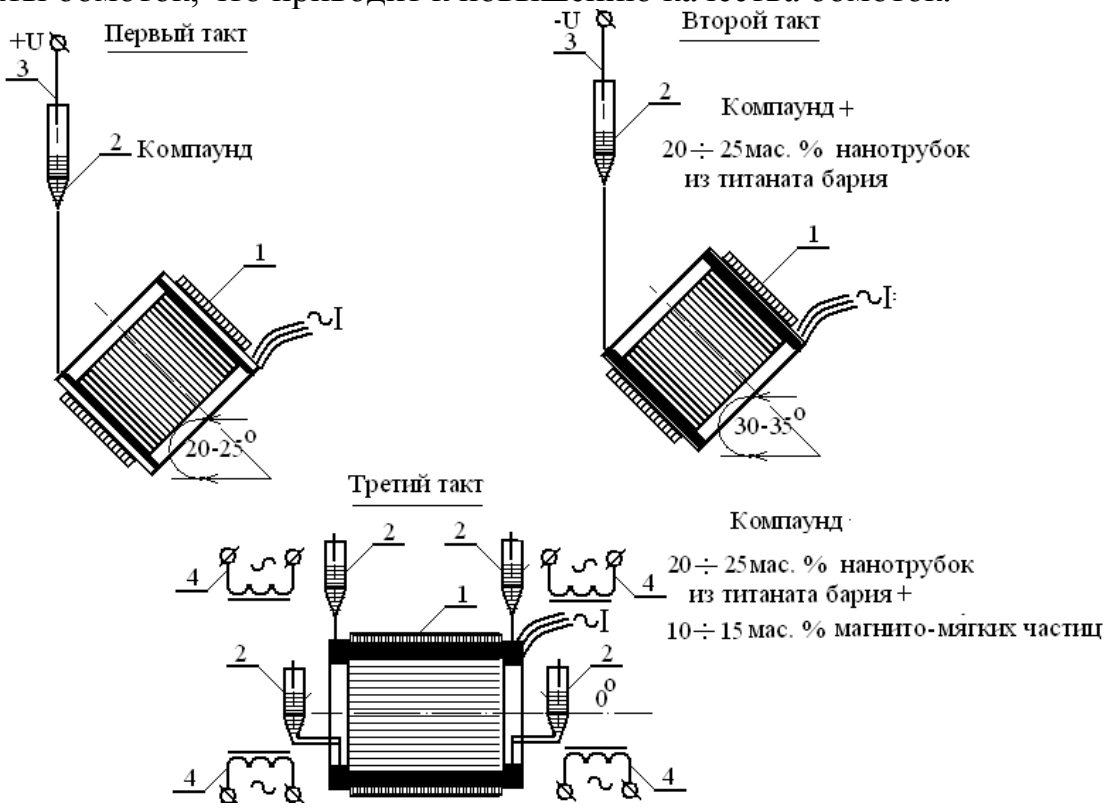


Рис. Схема осуществления способа трехтактной струйно-капельной пропитки обмоток электрических машин: *1 - статор двигателя; 2 - бак с пропиточной смесью; 3 -электрод; 4 - электромагнит*

На втором такте пропитки, устанавливают угол наклона обмотки к горизонту в диапазоне 30-35°, в пропиточный состав добавляют 20-25 мас. % нанотрубок из нитрида бора, заряжают его электростатическим зарядом, противоположным заряду на первом такте и поливают им лобовые части обмоток электродвигателя.

Введение нанотрубок из нитрида бора пропиточный состав на втором такте, и зарядка пропиточного состава зарядом, противоположным по отношению к заряду состава на первом такте, приводят к повышению теплопроводности состава, высокому заполнению пор и капилляров обмотки пропиточным составом, который втягивается внутрь обмотки электростатическими силами, действующими на него со стороны частиц пропиточного состава, проникающего в обмотку на первом такте.

Выбор белых нанотрубок из нитрида бора в качестве наполнителя обусловлен тем, что указанный материал обладает уникальными свойствами. С одной стороны, он является диэлектриком с объемным сопротивлением порядка ($10^{15} \div 10^{16}$) Ом×м, так как ширина запрещенной зоны у этого материала составляет около 6 эВ. С другой стороны, он обладает рекордно высокой теплопроводностью, на 4 порядка превышающую теплопровод-

ность материала корпусной изоляции и составляет величину λ=3000 Вт/м×К [3, 4].

Выбор диапазона концентраций нанотрубок из нитрида бора 20-25 мас. % обусловлен следующими соображениями. Чем больше концентрация в пропиточной смеси нанотрубок из нитрида бора, те выше её теплопроводность, но при повышении концентрации нанотрубок из нитрида бора за 25 мас. %, резко возрастает вязкость смеси, что затрудняет пропитку. Экспериментально установлено, что оптимальная концентрация нанотрубок из нитрида бора лежит в диапазоне 20-25 мас. %

Производимые на втором этапе пропитки процедуры приводят к заметному снижению перегрева обмотки при эксплуатации, что повышает качество обмоток.

На третьем такте устанавливают угол наклона обмотки относительно горизонта равным нулю, в пропиточный состав, используемый на втором такте пропитки, добавляют 10÷15мас.% магнитно-мягких мелкодисперсных частиц и перемещают струю пропиточного состава перпендикулярно наружной и внутренней поверхностям лобовых частей обмотки. Выбор диапазона магнитно-мягких мелкодисперсных частиц обусловлен следующими соображениями. При концентрациях магнитно-мягких мелкодисперсных частиц меньше 10 мас.% не происходит полного «запирания» пропиточного состава, проникшего в обмотку на первых двух тактах, и он в процессе окончательной сушки обмоток продолжает вытекать из обмотки, ухудшая её качество.

При концентрациях магнитно-мягких мелкодисперсных частиц больше 15 мас.% происходит ухудшение технологических свойств пропиточной смеси, связанное с повышением жесткости состава и снижением его эластичности.

Протекание тока, создающего вокруг обмотки электромагнитное поле, на третьем такте, увеличение концентрации магнитно-мягких частиц в пропиточном составе и перемещение струи пропиточного состава перпендикулярно наружной и внутренней поверхностям лобовых частей обмотки приводит к удержанию пропиточного состава в пазовых и лобовых частях обмотки и созданию равномерного покрытия на лобовых частях обмотки.

Для сравнения теплопроводности пропиточного состава, используемого для пропитки обмоток на втором и третьем такте в прототипе, с теплопроводностью пропиточного состава, используемого для пропитки на втором и третьем такте, проводили исследование теплопроводности на изготовленных 8 образцах. Исследования теплопроводности образцов пропиточного состава с различным содержанием наполнителей проводили на приборе LFA447при температуре 25 ^{o}C. Экспериментально определяемой характеристикой тепловых свойств образцов являлась их температуропроводность, используя которую определяли их теплопроводность. Измерение

температуропроводности было основано на методе вспышки. Данный метод удовлетворял требованиям ГОСТ 8.140.-82 и ГОСТ 8.141-75.

Результаты исследований приведены в табл.

Таблица 1

Теплопроводность пропиточного состава по прототипу, λ, Вт/м×К		Теплопроводность пропиточного состава по заявляемому способу, λ, Вт/м×К	
2-й такт	3-й такт	2-й такт	3-й такт
0,4	0,52	4,32	4,42

Исследования теплопроводности образцов пропиточного состава с различным содержанием наполнителей проводили на приборе LFA447 при температуре 25 ^{o}C. Экспериментально определяемой характеристикой тепловых свойств образцов являлась их температуропроводность, используя которую определяли их теплопроводность. Измерение температуропроводности было основано на методе вспышки. Данный метод удовлетворял требованиям ГОСТ 8.140.-82 и ГОСТ 8.141-75.

В исходном состоянии компаунд КП-34 имел теплопроводность λ=0,28 Вт/м×К.

Как следует из таблицы 1 в прототипе увеличить теплопроводность, путем добавления в него от 30 до 55 масс. % мелкодисперсного порошка никель-цинкового феррита марки М400НН, удалось только в 1,4 -1,9 раз, тогда как в рассматриваемом случае уже в 15-15,8 раз.

Литература

1. Смирнов Г.В. Надежность изоляции обмоток электротехнических изделий - Томск.: Издательство томского университета, 1990. -192с.
2. Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г. Магнитодиэлектрический композит на основе ультрадисперсного порошка никель-цинковых частиц для пропитки обмоток электротехнических изделий. // Материалы VI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» — Нальчик: (Каб.-Балк. ун-т., 2015)- с.175-179.
3. http://postnauka.ru/faq/39530.
4. http://scientific.ru/journal/news/n291101b.html

THE USE OF NANOTUBES MADE OF BORON NITRIDE INTECHNOLOGY INKJET - TRICKLING IMPREGNATION OF WINDINGS

G. C. Smirnov, D. G. Smirnov

Tomsk state University of control systems
and Radioelectronics (TUSUR), Tomsk

What is new is that in the technology of inkjet-trickling impregnation of windings of electrical machines, the impregnation is carried out with a mixture of the compound with the addition of nanotubes of boron nitride, which can significantly improve the radial thermal conductivity of the windings.

Keywords*: impregnation, nanotube, compound, technology, conductivity, tact, drying, winding*

УДК 539.23

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТРУБОК ИЗ НИТРИДА БОРА В ТЕХНОЛОГИИ ИЗОЛИРОВАНИЯ ПАЗОВ МИКРОДВИГАТЕЛЕЙ

Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.

Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники, Томск

В рассматриваемой технологии изолировки пазов магнитных сердечников статоров микродвигателей, новым является то, в электрофоретический состав, дополнительно вводят 4÷6 объёмных процента белых нанотрубок из нитрида бора, после чего состав перемешивают и в нём проводят анафоретическое осаждение диэлектрической пленки на поверхность пазов. Осаждённую пленку сушат при разрежении 30÷40 Торр и при температуре 40÷50 ^{0}C в течение 3÷5 минут, затем повышают температуру в термошкафу до 380÷390 ^{o} C и запекают диэлектрическую пленку в течение 2-3 минут.

Ключевые слова: *пазы, магнитный сердечник, обмотка, электрофорез, диэлектрическая пленка, теплопроводность, режимы осаждения*

В настоящее время для изолировки пазов микродвигателей применяют, в основном, два вида технологий: укладка в пазы магнитного сердечника диэлектрических коробов [1], и изготовление пазовой изоляции магнитных сердечников статоров напылением из порошка эпоксидной смолы для изоляции классов нагревостойкости B и F или полиамидэфирных порошков для изоляции класса H [2].

Изоляция обмоток электрической машины является одним из наиболее важных ее элементов. Она должна обладать одновременно целым комплексом свойств: высокой теплопроводностью, нагревостойкостью, высокой электрической и механической прочностью, стойкостью к воздействию пропиточных составов, технологичностью. В наибольшей степени указанным выше требованиям удовлетворяет способ [3]. В работе [3] для устранения недостатков аналогов предлагается использовать электрофоретическое осаждение изоляционной пленки в пазы магнитного сердечника статоров с последующей запечкой этой пленки.

Однако, теплопроводность электрофоретических пленок, осаждаемых на поверхность пазов по способу в работе [3] низка и составляет величину λ=0,2 Вт/м×К. Низкая теплопроводность пазовой изоляции, создает высокое тепловое сопротивление на границе обмотка – магнитный сердечник, вызывает повышенные температурные нагрузки на витковую изоляцию обмотки, и, как следствие этого, приводит возрастанию вероятности отказа обмотки, к снижению её надежности и долговечности.

В рассматриваемой работе в электрофоретический состав, приведенный в работе [3], дополнительно вводят $4 \div 6$ объёмных процента белых нанотрубок из нитрида бора. Выбор белых нанотрубок из нитрида бора в качестве наполнителя обусловлен тем, что указанный материал обладает уникальными свойствами. С одной стороны, он является диэлектриком с объемным сопротивлением порядка ($10^{15} \div 10^{16}$) Ом$\times$м, так как ширина запрещенной зоны у этого материала составляет около 6 эВ. С другой стороны, он обладает рекордно высокой теплопроводностью, на 4 порядка превышающую теплопроводность материала корпусной изоляции и составляет величину λ=3000 Вт/м$\times$К [4, 5].

Дополнительное введение в электрофоретический состав $4 \div 6$ объёмных процента белых нанотрубок из нитрида бора оказывает незначительное влияние на электрофоретические свойства состава, но в значительной мере повышает теплопроводность осажденных на поверхность пазов диэлектрических пленок, не влияя на их электроизоляционные свойства.

Для обоснования выбора диапазона концентрации нанотрубок из нитрида бора были проведены эксперименты. Сущность этих экспериментов заключалась в следующем. Две пластины из электротехнической стали марки 2013, которая применяется для изготовления магнитных сердечников статоров электродвигателей, толщина которых была равна 1 мм, а размеры 15×50 мм, устанавливались плоскостями параллельно друг другу на расстоянии 20 мм и закреплялись в диэлектрической крышке и к ним подключалось постоянное напряжение. После этого пластины погружались в сосуд, наполненный электрофоретическим составом, состоящим из следующих компонентов, в объемных %:

лак ПЭ-939 марки В – 29,5,

1% -нашатырный спирт 1%-NH_4OH –11,5,

диоксан ($C_4H_8O_2$) – остальное.

В состав всыпали порошок нанотрубок из нитрида бора, и от опыта к опыту последовательно увеличивали его концентрацию от 1 до 8 весовых процентов. После введения в электрофоретический состав белых нанотрубок из нитрида бора состав тщательно перемешивали, для равномерного распределения порошка нанотрубок по объему электрофоретического состава. Осаждение пленок на пластину-анод осуществляли при плотности тока j=6 мА/см^2 в течение одинакового времени равного t=150 с. При каждой фиксированной концентрации белых нанотрубок в электрофоретическом составе осаждение вели не менее чем на 4 образцах пластин. После электрофоретического осаждения пленок их извлекали из электрофоретического состава и подвергали термообработке: две из 4 пластин сушили как в прототипе в течение ($4 \div 5$) минут при температуре ($380 \div 390$) ^{o} С, а две других - по заявляемому способу в вакуумном термошкафу, где создавали разрежение ($30 \div 40$) Торр и при температуре ($40 \div 50$) ^{0}С сушили осажденную на поверхность пластин пленку в течение $3 \div 5$ минут. Затем по-

вышали температуру в термошкафу до (380÷390) ^{o} С и запекали диэлектрическую пленку в течение 2-3 минут. Исследования теплопроводности электрофоретически осажденных пленок проводили на приборе LFA447при температуре 25 ^{o}С. Экспериментально определяемой характеристикой тепловых свойств пленок являлась их температуропроводность, используя которую определяли теплопроводность пленок. Измерение температуропроводности было основано на методе вспышки. Данный метод удовлетворял требованиям ГОСТ 8.140.-82 и ГОСТ 8.141-75. Высохшие пленки подвергались пробою постоянным напряжением, при использовании универсальной пробивной установки УПУ-10. Пробой осуществляли путем подвода 5 мм шарика-электрода к пленке и подачи на него напряжения от УПУ-10. При этом пластина, на которую была осаждена пленка, заземлялась. Поскольку электрофоретическая пленка осаждалась на обе стороны анода (со стороны, повернутой к катоду и с обратной стороны), то определялось среднее пробивное напряжение с каждой стороны анода. Среднее пробивное напряжение определялась по результатам пробоя пленки, не менее чем в 5 точках осажденной пленки с каждой стороны анодной пластины. Рассеивающую способность электрофоретического состава оценивали по отношению среднего пробивного напряжения пленки, определенного с обратной стороны пластины к среднему напряжению пробивного напряжения пленки, со стороны, обращенной к катоду. Рассеивающая способность тем лучше, чем ближе к 1 отношение указанных средних значений пробивных напряжений.

Исследования показали, что при увеличении объемного содержания в электрофоретическом состава нанотрубок из нитрида бора теплопроводность до концентраций 7 % растет практически прямопропорционально увеличению концентрации нанотрубок. Теплопроводность пленок увеличивается пропорционально концентрации и при превышении последней 7 %, но угол наклона указанной зависимости становится намного меньше.

По сравнению с прототипом [3] теплопроводность пленок в рассматриваемом способе в среднем в 2÷2,6 раза выше. Среднее пробивное напряжение пленок полученных по способу описанному в работе [3], в среднем на 20 % ниже, чем пробивное напряжение пленок аналогичной толщины, но полученных по заявляемому способу. Это объясняется тем, что в заявляемом способе сушка пленок осуществляется в два этапа, что позволяет избежать образования дефектов в сохнущих пленках. При увеличении концентрации нанотрубок за 6 %, резко снижается рассеивающая способность состава. В частности, при концентрации в электрофоретическом составе нанотрубок из нитрида бора равной 7 объемных %, среднее пробивное напряжение с обратной стороны анода (не повернутой к катоду) становится ниже, чем среднее пробивное напряжение пленки, осажденной на сторону анода, повернутую к катоду, ниже на 30 % (рассеивающая способность 0,7). При увеличении объёмной концентрации нанотрубок за 8% рас-

сеивающая способность электрофоретического состава резко снижается. Снижение рассеивающей способности приводит к тому, что пленка, осажденная в разные участки паза, будет иметь резко неоднородные электроизоляционные свойства, что существенно снижает надежность изоляции обмоток.

Создание разрежения в термошкафу на первом этапе сушки электрофоретических пленок, осажденных на поверхность пазов, обусловлено следующими причинами.

Запекание осажденных электрофоретическим путем пленок в способе-прототипе осуществляется при температуре $(380 \div 390)$ ^{o} С приводит к вскипанию и интенсивному испарению из осажденных пленок растворителя и иных жидких фракций, что вызывает нарушение монолитности пленок и к образованию в них многочисленных дефектов. Чтобы этого не происходило, в заявляемом способе сушку пленок проводят в два этапа. На первом этапе в термошкафу создают разряжение и термообработку пленок производят при относительно низких температурах.

Известно, что чем ниже величина разрежения, тем меньше температура вскипания жидкости. Например, при разрежении 10 Торр вода закипает при 18° С. При разрежении в 50 Торр, вода начинает кипеть при сравнительно низкой температуре, равной 30°С. Растворитель, поскольку его температура кипения на $(20 \div 40)$ ^{o}С выше температуры кипения воды, при разрежении $(40 \div 50)$Торр, начинает кипеть при температуре $(40 \div 50)$ ^{o}С. Получение разрежения в $(40 \div 50)$ Торр достаточно просто осуществляется относительно дешевыми форвакуумными насосами. Достаточно низкая температура кипения растворителя (диоксана) при давлении в $(40 \div 50)$ Торр дает возможность получения указанного разрежения более дешевыми форвакуумными насосами. Поэтому первый этап сушки требует поднять температуру в термошкафу только до $(40 \div 50)$ ^{o}С. При разрежении $(40 \div 50)$ Торр и указанной выше температуре, испаритель улетучивается из обмотки в несколько раз интенсивнее, чем при нормальном давлении и температуре. Поэтому первый этап сушки в заявляемом способе потребует в 4-5 раз меньше энергозатрат, чем если бы указанный этап производили при нормальном давлении и температуре.

Полное удаления растворителя из осажденных на поверхность пазов диэлектрических пленок при температуре $(40 \div 50)$ ^{o}С и разрежение в $(40 \div 50)$ Торр происходи в течении 3-5 минут. По истечению этого времени температуру в печи поднимают до $380 \div 390$ ^{o} С и проводят окончательную сушку в течении 2-3 минут.

Литература

1. http://energo.ucoz.ua/publ/25-1-0-191
2. http://www.oifn.ru/notation/proizvodstvo/35/

3. Патент РФ№2532541. Способ изолировки пазов магнитных сердечников статоров электродвигателей //Г.В.Смирнов, Смирнов Д.Г. Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14.
4. http://postnauka.ru/faq/39530.
5. http://scientific.ru/journal/news/n291101b.html

ABOUT THE POSSIBILITY OF USING NANOTUBES MADE OF BORON NITRIDE TECHNOLOGY ISOLATION GROOVES MICROMOTORS

G. C. Smirnov, D. G. Smirnov

Tomsk state University University of control systems and Radioelectronics (TUSUR), Tomsk

In this technology solonoski slots of magnetic cores of the stators of motors, new is the fact, in the electrophoretic composition, is further administered at 4 to 6 volume % of white carbon nanotubes from boron nitride, after which the composition is mixed in and the composition of the specified composition carried out uniformizable deposition of dielectric films on the surface of the grooves, after which the magnetic core is removed from the electrophoretic composition, frees him from hermetic dielectric casing, a magnetic core is placed in a vacuum heat chamber, create a vacuum of 30 to 40 Torr and at a temperature of 40 - 50 ^{o}C With dried precipitated on the film surface grooves for 3 to 5 minutes, then raise the temperature in an oven to 380 - 390 ^{o} C and baked dielectric film within 2-3 minutes, which allows to increase the conductivity of films of, on average 2 to 2.6 times.

Key words: *grooves, magnetic core, winding, electrophoresis, dielectric film, the thermal conductivity, modes of deposition*

УДК 539.23

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТРУБОК ИЗ НИТРИДА БОРА В ТЕХНОЛОГИИ ЭМАЛИРОВАНИЯ ПРОВОДОВ

Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск

В работе рассмотрена возможность применения для эмалирования проводов электроосаждения, с применением нанотрубок из нитрида бора. Показано, что предлагаемая технология может повысить теплопроводность эмальизоляции, не менее чем в 2,5 раза, по сравнению с эмальизоляцией, нанесенной на проволоку с применением существующих технологий.

Ключевые слова: *эмалевая пленка, электрофорез, теплопроводность, провод, нанотрубки, эмалировочный лак, температура, растворитель*

В настоящее время известны технологии эмалирования проводов погружением [1], с послойным нанесением изоляции с применением калибров [2], но их недостатком является относительно низкая производительность, и относительно низкое качество. Эти недостатки устранены технологией, описанной в работе [3], в которой используется метод электроосаждения пленки из электрофоретического состав, созданного на основе лака ПЭ-939.

Основным недостатком технологии, описной в работе [3], является относительно низкая теплопроводность эмалевой пленки. В значительной мере повысить теплопроводность эмалевой пленки можно при помощи предлагаемой нами технологии, сущность которой заключается в следующем.

Эмалированные провода используют в основном для намоточных электротехнических изделий: обмоток электрических машин, трансформаторов, дросселей, сельсинов и др. Известно, что самым ненадежным узлом этих изделий является их обмотка [4]. В свою очередь показатели надежности и долговечности обмоток в большой степени зависят от уровня перегрева обмоток в процессе их эксплуатации, который зависит от теплопроводности входящих в конструкцию обмотки элементов. В предлагаемой технологии существенное повышение теплопроводности эмалевой изоляции проводов происходит за счет того, что в электрофоретический состав добавлены нанотрубки из нитрида бора, которые в технической литературе называют «белыми нанотрубками».

Выбор белых нанотрубок из нитрида бора в качестве наполнителя обусловлен тем, что указанный материал обладает уникальными свойствами. С одной стороны, он является диэлектриком с объемным сопротивлением порядка ($10^{15} \div 10^{16}$) Ом×м, так как ширина запрещенной зоны у этого материала составляет около 6 эВ. С другой стороны, он обладает высокой

теплопроводностью, на 4 порядка превышающую теплопроводность λ=3000 Вт/м$\times$К эмалевой пленки, полученной из обычного лака [5,6].

Дополнительное введение в электрофоретический состав, описанный в работе [3] 10$\div$12 массовых частей белых нанотрубок из нитрида бора оказывает незначительное влияние на электрофоретические свойства состава, не снижает диэлектрические (электроизоляционные) и механические свойства изоляции, но в значительной мере повышает теплопроводность осажденных на поверхность пазов диэлектрических пленок.

По предлагаемой технологии, путем электроосаждения, осуществлялось эмалирование медного провода диаметром D=0,67 мм. При этом предварительно осуществляли приготовление электрофоретического состава в лаковарочном аппарате, снабженном рубашкой для обогрева и дисковой мешалкой, в который загружали указанную выше смесь растворителей (ксиленол, сольвент), полибутилтитанат, диэтиленгликоль смолу ТС-1 и белые нанотрубки из нитрида бора, разогревали содержимое до 105 ^{0}С и производили постоянное перемешивание до полного растворения смолы в течение 1,2 часа.

Выбор диапазона температур 100$\div$110 ^{0}С разогрева указанной выше смеси обусловлен следующими соображениями. С одной стороны, чем выше температура, тем более интенсивно и равномерно по объему происходит растворение и разбавление смолы ТС-1 и распределение нанотрубок из титаната бария. С другой стороны, температуру нельзя повышать выше температуры кипения входящих в состав компонентов. Значения температуры кипения, входящих в состав компонентов следующие: у ксилола - 138,3 $\div$ 144,4 ^{0}С; у сольвента 120$\div$190 ^{0}С; у этиленгликоля 245^{0}С. Поэтому диапазон разогрева смеси, равный 100$\div$110 ^{0}С, с одной стороны достаточно высок, а с другой - он ниже температуры кипения входящих в состав компонентов. Непрерывное помешивание состава в течение1 $\div$ 1,5 часов установлено эмпирически и необходимо для равномерного распределения компонентов состава по объему.

Охлаждение указанной выше смеси до температуры 40°С$\div$50°С обусловлено тем, что температура кипения диоксана равна 101,4 ^{0}С, нашатырного спирта - 78,15-78,39 ^{0}С. Именно эти 2 компонента придают составу электрофоретические свойства и от точности их дозировки зависят режимы осаждения пленок и их качество. Поэтому диапазон температур выбран из условия исключения вскипания указанных компонентов и их интенсивного испарения в процессе перемешивания состава. Эмпирически установлено, что диапазон 40°С$\div$50°С и время 0,5$\div$1,0 ч является оптимальным, обеспечивающим получение качественного электрофоретического состава.

Состав состоял из следующих компонентов, в масс.ч.:

полиглицероэтилентерефталатная смола	47
45-50%-ный раствор полибутилтитаната в ксилоле	1,6
диэтиленгликоль	2,5;
ксиленол	52
сольвент	14
диоксан ($C_4H_8O_2$)	66
1%-ный нашатырный спирт 1% - NH_4OH	23
нанотрубки из нитрида бора	11

Исследования показали, что при увеличении объемного содержания в электрофоретическом состава нанотрубок из нитрида бора теплопроводность до концентраций 7 % растет практически прямопропорционально увеличению концентрации нанотрубок. Теплопроводность пленок увеличивается пропорционально концентрации и при превышении последней 7%, но угол наклона указанной зависимости становится намного меньше.

В таблице 1 приведены некоторые экспериментальные результаты, позволяющие показать преимущества предлагаемого способа, по сравнению со способом, описанном в работе [3]. Как следует из таблицы 1, теплопроводность пленок при добавлении в них нанотрубок из нитрида бора возрастает при увеличении концентрации трубок в составе. По сравнению с прототипом теплопроводность пленок в заявляемом способе в среднем в $2 \div 2{,}6$ раза выше. Среднее пробивное напряжение пленок полученных по способу - прототипу, в среднем на 20 % ниже, чем пробивное напряжение пленок аналогичной толщины, но полученных по заявляемому способу. При увеличении концентрации нанотрубок за 12 вес.ч снижается рассеивающая способность состава. В частности, при концентрации в электрофоретическом составе нанотрубок из нитрида бора равной 14 вес.ч., среднее пробивное напряжение с обратной стороны анода (не повернутой к катоду) становится ниже, чем среднее пробивное напряжение пленки, осажденной на сторону анода, повернутую к катоду, ниже на 30 % (рассеивающая способность 0,7). При увеличении массовых частей нанотрубок за 14 рассеивающая способность электрофоретического состава снижается. Снижение рассеивающей способности приводит к тому, что пленка, осажденная в разные участки проводов, будет иметь неоднородные электроизоляционные свойства, что существенно снижает надежность изоляции обмоток.

После приготовления электрофоретического состава его фильтровали и заливали в эмальагрегат, через который протягивали медную проволоку. На проволоку подавали положительный потенциал от источника постоянного регулируемого тока, включали эмальагрегат и осаждали изоляционную эмалевую пленку.

Таблица 1

Параметры	По прототипу [3]	По предагаемому способу			
		1 вес.ч нитрида бора	6.вес.ч. нитрида бора	12 вес.ч нитрида бора	14 вес.ч нитрида бора
Толщина пленки, мкм	30	30	31	30	31
Теплопроводность, Вт/м×К	0,2	0,21	0,41	0,52	0,54
Среднее пробивное напряжение, кВ	6	7,2	7,4	7,2	5,8
Рассеивающая способность	1	1	1	1	0,7

В процессе протягивания провода через упомянутый состав, залитый в узел нанесения эмальизоляции, положительный потенциал на выходе источника постоянного регулируемого тока изменяли до тех пор, пока значение плотности тока анафореза j достигало величины j=60 А/м^2.

Было изготовлено два эмалированных провода диаметром D=0,67 мм и толщиной d эмальизоляции, равной 20 мкм: один - по описанному в работе [3], а другой - по рассматриваемому способу.

Эмальизоляцию изготовленных проводов подвергали проверке на электрическую прочность и теплопроводность. Для определения пробивного напряжения эмалевого слоя испытуемый образец провода длиной 0,5 м выпрямляли, складывали пополам и равномерно скручивали. Петлю в месте сгиба провода разрезали, а концы ее разводили. К концам скрученного образца прикладывали напряжение переменного тока частотой 50 Гц, и в течение 30 с плавно повышали напряжение от нуля до пробоя. Испытания проводили для 20 скруток, как для провода, изготовленного по технологии, рассмотренной в работе [3], так и для провода, изготовленного по предлагаемой технологии. Затем по результатам испытаний подсчитывались среднестатистические значения пробивных напряжений. Они оказались равны соответственно 3800 В и 4200 В.

Исследования теплопроводности электрофоретически осажденных пленок проводили на приборе LFA447при температуре 25 ^{o}С. Оказалось, что теплопроводность эмальизоляции, полученной по способу-прототипу была равна 0,2 Вт/м×К, тогда как теплопроводность пленки, полученной по заявляемому способу составляла 0,5 Вт/м×К

Таким образом, преимущества рассматриваемой технологии по сравнению с лучшим аналогом [3] следующие: электрическая прочность эмальизоляции, нанесенной на проволоку по предлагаемому способу, на 10 % а теплопроводность в 2,5 раза выше, чем электрическая прочность и

теплопроводность эмальизоляции, нанесенной на проволоку по технологии, описанной в работе [3]

Литература:

1. Производство кабелей и проводов: Учебник для техникумов / Н.И. Белоусов, Р.М. Лакерник, Э.Т. Ларина и др.; Под ред. Н.И. Белоусова и И.Б. Пешкова. - М.: Энергоиздат, 1981. - с.314-319.
2. Пешков И.К. Обмоточные провода. - М.: Энергоиздат, 1988, с.113
3. Патент РФ№ 2460161//по заявке №2011108150//. Способ изготовления эмалированных проводов) //Заявл . 02.03.2011// Опубликовано: 27.08.2012- Бюл.№ 24.Г.В.Смирнов, Д.Г.Смирнов.
4. Смирнов Г.В. Надежность изоляции обмоток электротехнических изделий._ Томск: Изд-во Том.ун-та, 1990.-192с.
5. http://postnauka.ru/faq/39530.
6. http://scientific.ru/journal/news/n291101b.html

ABOUT POSSIBILITY OF APPLICATION OF NANOTUBES FROMBORON NITRIDE IN THE TECHNOLOGY OF ENAMELING WIRES

G. C. Smirnov, D. G. Smirnov

Tomsk state University University of control systems and Radioelectronics (TUSUR), Tomsk

The paper considers the possibility of applying for enameling wires electrodeposition, with the use of nanotubes made of boron nitride. It is shown that the proposed technology can improve the conductivity of abilityasia, not less than 2.5 times, compared to abilityasia deposited on the wire using existing technologies.

Keywords: *enamel film, electrophoresis, thermal conductivity, wire, nanotubes, enameling lacquer, temperature, solvent*

УДК 538.975

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА С НИЖНИМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ЗАТВОРА В КАЧЕСТВЕ ДАТЧИКА ГАЗОВ

Овсянников С.В., Буслов В.А., Рембеза Е.С., Рембеза С.И.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Выяснялась возможность управления свойствами металлооксидного газочувствительного канала с помощью подачи напряжения на затвор тестовых структур датчиков газов с чувствительным слоем SnO_2, включенных по схеме МОП-транзистора n-типа с нижним расположением затвора. Полученные результаты показывают, что использование модуляции напряжения затвора оказывает влияние на чувствительные свойства датчика газов.

Газовые датчики являются важными компонентами в системах контроля безопасности, так как существует множество газов, которые являются вредными для жизни и очень опасны при некоторых обстоятельствах. Например, датчики паров алкоголя используются для обнаружения состояния опьянения водителей, что способствует уменьшению дорожно-транспортных происшествий из-за вождения в нетрезвом виде. В медицинской области, для мониторинга дыхательной системы пациента требуются датчики для обнаружения CO_2 и O_2. Другим типичным применением газовых датчиков является мониторинг утечки токсичных и горючих газов в промышленных и гражданских учреждениях, а также контроль эффективности сгорания топлива и выхлопных газов в автомобиле.

Интерес к датчикам газа на основе полевого эффекта возник из первых сообщений о чувствительных к водороду МОП-структурах с Pd-затвором [1] более 35 лет назад и с тех пор интерес лишь усиливался. В данный момент, используются различные приборы с полевым эффектом: транзистор с верхним расположением затвора, конденсатор, диод Шоттки [2]. Известные конструкции газового датчика на основе МОП транзистора обладают рядом недостатков: а) малая площадь взаимодействия металлооксидного канала с контролируемым газом в окружающей среде, что снижает порог чувствительности датчика; б) насыщение процесса адсорбции поверхностных состояний металлооксида и ухудшение метрологических параметров датчика газов при многократных измерениях.

Исследования характера изменения вольт-амперных характеристик проводились на тестовых структурах микроэлектронных датчиков газов. В качестве экспериментальных образцов использовались тестовые структуры датчиков газов, изготовленные по микроэлектронной технологии с чувствительными пленками на основе SnO_2 с добавкой 1% вес. Si [3]. Кристалл датчика имеет размеры 1×1 мм^2 и содержит тонкопленочный платиновый

нагреватель и встречно-штыревые контакты к сенсорным слоям с расстоянием между электродами 10 мкм.

Выяснялась возможность управления свойствами металлооксидного газочувствительного канала с помощью подачи напряжения на затвор. Для достижения данной цели ставились следующие задачи: изготовление структуры типа МОП с нижним расположением затвора; исследование вольт-амперных характеристик данных структур; изучение влияния напряжения на затворе на вид вольт-амперных характеристик. Кроме того проводились исследования изменений ВАХ при воздействии газов.

Структура включения датчика газов по схеме МОП-транзистора n-типа с нижним расположением затвора приведена на рис. 1. Молекула исследуемого газа, входящая в чувствительную зону датчика заряжена положительно или отрицательно, что оказывает непосредственное влияние на электрическое поле в канале транзистора. Попадание каждой дополнительной заряженной частицы будет влиять непосредственно на транзистор, производя изменения в сигнале, который затем может быть интерпретирован для распознавания исследуемого газа. Поэтому, лучше использовать МОП датчики газа с нижним расположением затвора [2, 4]. При такой конструкции канал доступен для попадания молекул исследуемого газа.

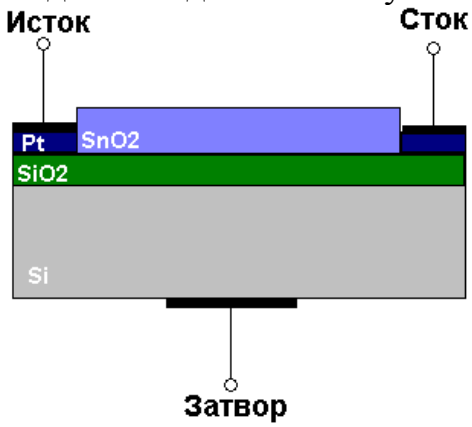


Рисунок 1 – Структура газового датчика на основе МОП-структуры

Для создания контакта с исследуемыми структурами использовался манипулятор с вольфрамовыми иглами и предметный столик. При измерении ВАХ образец находится на предметном столике. Визуальный контроль при управлении манипулятором осуществлялся микроскопом МБС-1. С помощью характериографа-измерителя И9М2.611.004 проводился визуальный контроль вида ВАХ и измерения электрических параметров тестовых структур.

Зависимость тока стока IC от напряжения UСИ при подаче положительного (UЗ=1В, 3В, 5В) и отрицательного (UЗ=-1В, -3В, -5В) напряжения на затвор, представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка положительное напряжение на затворе приводит к увеличению концентрации носителей в канале полевого транзистора, в то время как отрицательное напряжение затвора приводит к истощению электронов в слое SnO2.

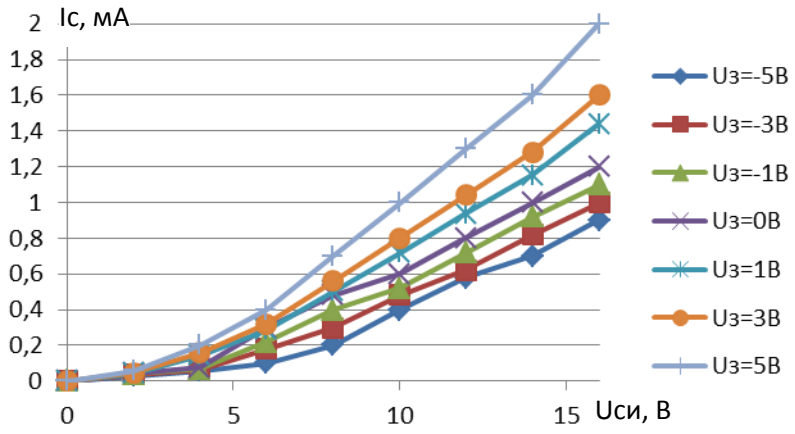


Рисунок 2 – Семейство ВАХ структуры при подаче положительного и отрицательного напряжения на затвор

На рисунке 3 представлена зависимость ВАХ структуры при воздействии газа окислителя и газа-восстановителя. В качестве газа окислителя мы использовали поток кислорода O_2 объёмом 904,78 см^3, а в качестве газа восстановителя пары этилового спирта концентрацией 2000 ppm. Как видно из рисунка, воздействие кислорода приводит к снижению токов при положительных и отрицательных потенциалах на затворе. Воздействие газов-восстановителей оказывает малое влияние на вольт-амперную характеристику структуры. Кислород O_2, является газом окислителем и акцептором электронов, с центрами примесной электропроводности полупроводника n-типа, что уменьшает электропроводность этого полупроводника.

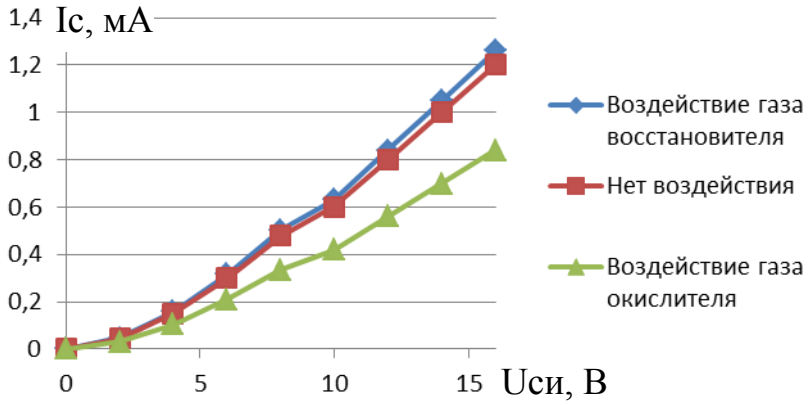


Рисунок 3 – ВАХ структуры при воздействии и в отсутствии газа. Напряжение на затворе отсутствует

В МОП газовых датчиках адсорбция или десорбция молекул газа на поверхности чувствительного слоя приводит к изменению проводимости канала транзистора [5-9]. Как правило, это осуществляется за счёт изменения концентрации носителей или подвижности и зависит от используемых газов. Проводимость полупроводника зависит от концентрации и подвижности свободных носителей. В идеальном кристалле, таком как Si и полупроводниковые соединения, свободные носители делокализованы. В этих

материалах, носители перемещаются посредством дрейфа и проводимость, в основном, модулируется концентрацией носителей.

В газе окислителе (рис. 4, а) некоторые из свободных электронов захватываются на поверхности чувствительного слоя. В газе восстановителе (рис. 4, б) некоторые из захваченных электронов высвобождаются в зону проводимости. На рисунке 4 также представлены схематические диаграммы энергетических зон в газе окислителе (в) и восстановителе (г).

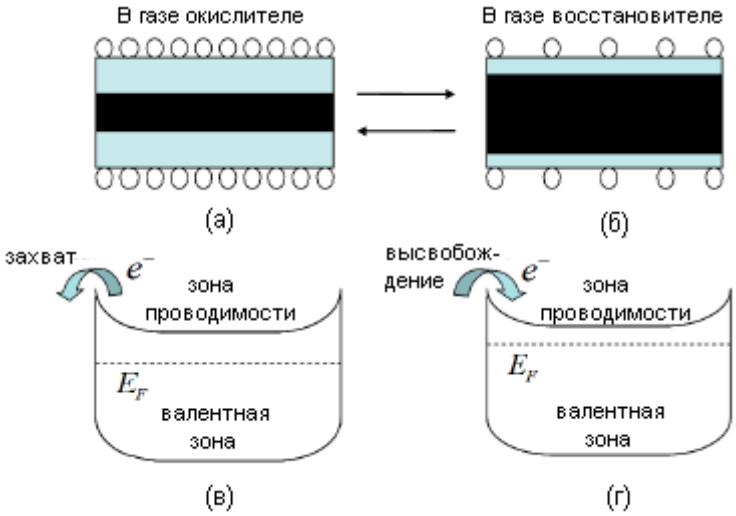


Рисунок 4 – Влияние газов окислителей и восстановителей на поверхность чувствительного слоя

Полученные результаты показывают, что использование модуляции напряжения затвора оказывает влияние на чувствительные свойства датчика. Затвор используется для регулирования концентрации носителей в чувствительном элементе для увеличения чувствительности датчика. Газы окислители оказывают большее воздействие на вольт-амперные характеристики полевого транзистора с металлооксидным каналом, чем газы восстановители.

Использование МОП транзисторов n-типа с нижним расположением затвора в качестве газовых датчиков имеет ряд преимуществ: 1) работа при комнатной температуре; 2) малые размеры и совместимость с технологиями изготовления микроэлектронных полупроводниковых приборов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания министерства науки и образования РФ грант № 3.574.2014/K на выполнение научно-исследовательской работы в сфере научной деятельности.

Литература

1. Lundstrom I., Shivaraman S., Svensson C. A hydrogen sensitive Pd-gate MOS-transistor. J. Appl. Phys. 1975, 46, 3876
2. Lloyd Spetz A., Skoglundh M., and Ojamae L., FET gas-sensing mechanism, experimental and theoretical studies, Solid State Gas Sensing, E. Comini, F. Faglia, and G. Sberverglieri, Eds. New York: Springer, 2009, ch. 4, pp. 153-179.
3. Рембеза С.И. Особенности конструкции и технологии изготовления тонкопленочных металлооксидных интегральных сенсоров газов /

С.И. Рембеза, Д.Б. Просвирин, О.Г. Викин, Г.А. Викин, В.А. Буслов, Д.Ю. Куликов // Сенсор, 2004. – №1 – С. 20 – 26
4. Lundström, I.; Armgarth, M.; Spetz, A.; Winquist, F. Gas sensors based on catalytic metal-gate field-effect devices. Sens. Actuators 1986, 10, 399–421.
5. Huang, J.; Wan, Q. Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. Sensors 2009, 9, 9903–9924.
6. Zhai, T.; Fang, X.; Liao, M.; Xu, X.; Zeng, H.; Yoshio, B.; Golberg, D. A comprehensive review of one-dimensional metal-oxide nanostructure photodetectors. Sensors 2009, 9, 6504–6529.
7. Choi, K.J.; Jang, H.W. One-dimensional oxide nanostructures as gas-sensing materials: Review and issues. Sensors 2010, 10, 4083–4099.
8. Arafat, M.M.; Dinan, B.; Akbar, S.A.; Haseeb, A.S.M.A. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: A review. Sensors 2012, 12, 7207–7258.
9. Chen, X.; Wong, C.K.Y.; Yuan, C.A.; Zhang, G. Nanowire-based gas sensors. Sens. Actuators B Chem. 2013, 177, 178–195.

APPLICATION OF FIELD-EFFECT TRANSISTOR WITH BOTTOM-GATE STRUCTURE AS GAS SENSOR

Rembeza S.I., Rembeza E.S., Buslov V.A., Ovsiannikov S.V.

Voronezh State Technical University, Voronezh

We tried to find out possibility of controlling the properties of the metal oxide gas sensing channel due gate voltage change of gas sensors test structures with SnO_2 sensing layer used as bottom-gate n-type MOSFET. The results show that the using gate voltage modulation influences the sensitive properties of gas sensor.

УДК 538.975

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛООКСИДОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КОНСТРУКЦИИ ПРОЗРАЧНОГО ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА

Плотникова Е.Ю., Рембеза С.И., Свистова Т.В.,
Кошелева Н.Н., Белоусов С.А., Носов А.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Рассматривается технология изготовления прозрачных проводящих и полупроводниковых пленок металлооксидов ZTO и TZO для использования в элементах прозрачного тонкопленочного транзистора (TTFT)

Прозрачная электроника – одна из перспективных областей современной микро- и наноэлектроники – основана на открытых в середине прошлого века, но нашедших свою основную нишу в веке XXI прозрачных проводящих оксидах (transparent conducting oxide, TCO) – материалах, электрофизические свойства которых позволяют использовать их во всех областях электронной техники (в проводниках, полупроводниках и диэлектриках). Сегодня TCO можно встретить и в пассивных, и в активных элементах, в том числе и в транзисторах [1].

Рассмотрим достоинства и недостатки существующих TCO с точки зрения требований, предъявляемых к классическим материалам электроники.

Основные достоинства:

1. Высокая прозрачность в видимой области спектра.

2. Возможность нанесения пленок на большие площади.

3. Низкая температура процессов изготовления прибора, поскольку на современном этапе развития прозрачная электроника может быть реализована не только на стекле, но и на пластиковых подложках, критичных к воздействующим температурам.

4. Простая структура прибора - TTFT с достаточно хорошими характеристиками может быть реализован прямым нанесением истока и стока непосредственно на канал, без операции легирования для создания омического контакта.

5. Простая планировка прибора. Предполагается, что в перспективе элементы прозрачной электроники станут размещаться на большей площади, поскольку будут использоваться те части поверхности прибора, которые сейчас не задействованы.

6. Гладкая поверхность пленок для более легкой интеграции в сложную ИС. Гладкую поверхность легче интегрировать в прибор, схему или структуру, так же появляется возможность улучшения параметров переноса электронов (уменьшается рассеивание на шероховатостях поверхности) и возрастает надежность (улучшается стабильность электрического поля;

исчезают границы зерен, следовательно, уменьшается сегрегация примесей и возрастает диффузия).

7. Возможность создания пассивных элементов на имеющихся ТСО – в современной технологии достаточно просто изготовить резисторы и конденсаторы, следовательно, повышаются возможности проектирования схемы.

8. Основные вещества, используемые в приборах прозрачной электроники, - неорганические оксиды, обычно прочные и стабильные (химически и физически), что особенно важно при сравнении с органическими и полимерными материалами.

9. Безопасность, низкая токсичность большинства ТСО материалов

Основные недостатки:

1. Большое сопротивление ТСО - в 10 – 60 раз больше, чем у металлов, используемых в качестве контактов в классических ИС.

2. Низкие частоты являются еще одним тормозящим фактором для создания рабочих приборов.

3. Технология n-канальных TTFT аналогична классической кремниевой NMOS технологии. Изготовление p-канальных TTFT намного сложнее. Если будут найдены p-канальные ТСО с достаточными электрофизическими параметрами, наличие p- и n-канальных TTFT, работающих в режиме обогащения, делает возможным изготовление прозрачной технологии, аналогичной комплементарной МОП, которую мы будем называть К-TTFT. Эта технология будет иметь преимущества:

а) низкую потребляемую мощность,

б) малое рассеивание тепла,

в) высокую плотность упаковки,

г) простую архитектуру схемы,

д) большую амплитуду выходных напряжений и, следовательно, границу шумов,

е) аналоговые и цифровые приборы на одной подложке и плотной компоновкой.

4. Технологическая незрелость – проблема, обусловленная низким уровнем развития технологии.

Результаты

1) Требования к пленкам, используемым в конструкции TTFT

Прозрачный тонкопленочный транзистор – активный прибор, изготовление которого предполагает нанесение прозрачных тонких пленок с определенными параметрами для получения высококачественных канала, проводников и диэлектриков. Поскольку видимая область электромагнитного спектра расположена между длинами волн 400 и 700 нм, логично утверждать, что все используемые материалы должны иметь ширину запрещенной зоны ≥ 3,1 эВ. Большая подвижность и относительно малая концентрация носителей заряда, а так же представление об энергетической структуре

материала – основные характеристики полупроводникового канала. Аналогичные материалы с высокой концентрацией носителей могут быть использованы в проводящих областях [2]. Для области подзатворного диэлектрика TTFT перспективны материалы с большой диэлектрической проницаемостью, используемые в усовершенствованной КМОП технологии [3].

В статье будут рассмотрены характеристики тонких пленок оксидов цинка-олова ZTO и олова-цинка TZO, из которых можно изготавливать проводящие области и канал TTFT.

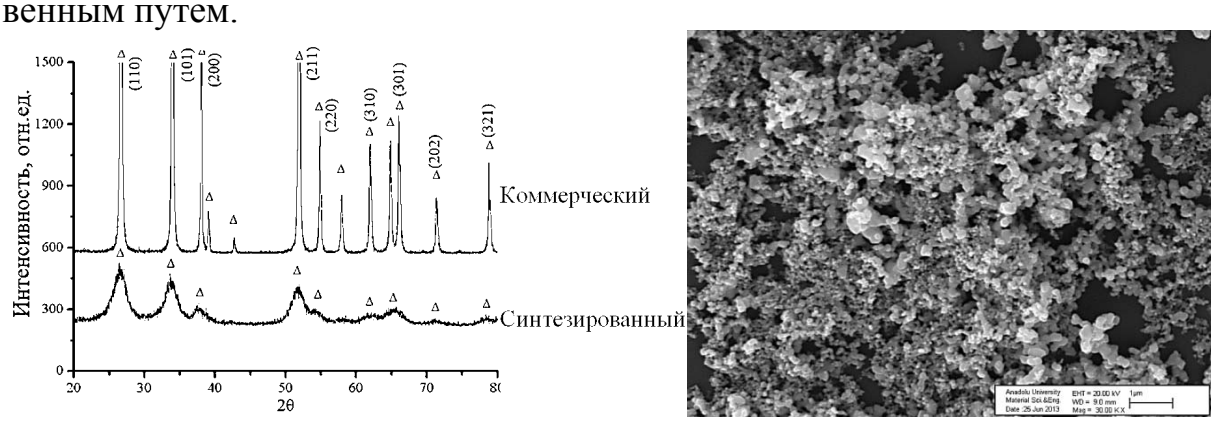
2) Синтез TZO и ZTO

На первом этапе изготовления тонких пленок ZnO-SnO_2 и SnO_2-ZnO-гидротермальным методом были синтезированы порошки ZnO (99,97 %) и SnO_2 (99,97 %) с размером зерен 7 нм и 4,8 нм, соответственно [4]. Они растирались и тщательно перемешивались до однородного состояния в ступке с 1/10 (от массы порошка) раствора-связки, состоящего из воды, поли этиленгликоля (ПЭГ) и поливинилацетата (ПВА) в соотношении 5:3:2. Полученное соединение прессовалось в прямоугольные элементы будущей мишени размером 85×10×3 мм и помещалось в печь на сушку, выжигание связки и спекание до состояния керамики. Температурная карта процесса спекания:

1) сушка навесок и выжигание связки в течение 5 часов с изменением температуры процесса от 30 до 400 ^{o}C,

2) спекание при температуре от 400 до 1050 ^{o}C с выходом на режим в течение 1 часа и отжигом в течение 6 часов,

3) снижение температуры до комнатной в течение 6 - 8 часов естественным путем.

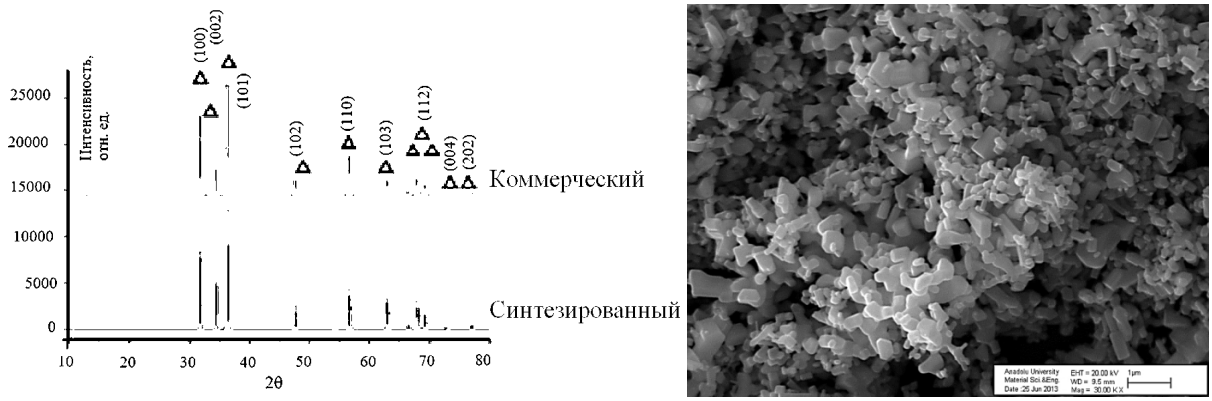


(а) (б)

Рис. 1 (а) Дифрактограмма гидротермально синтезированного (в сравнении с коммерческим) оксида олова SnO_2 (99,968 %); (б) микроструктура порошка SnO_2 (STEM-HAADF)

Изготовленные керамические навески ZnO и SnO_2 были сформированы в наборную мишень для ионно-лучевого распыления. Общая длина мишени 27 см. В качестве подложек для напыления образцов были выбраны 10 стекол для микропрепаратов, спектр пропускания которых известен,

и 3 подложки кремния дырочной электропроводности КДБ-10 ориентации (100). Подложки закреплялись в установке на расстоянии 80 мм от мишени параллельно ей. Для исключения влияния среды на будущие образцы распыление проводилось в атмосфере инертного газа аргона под давлением 6×10^{-4} Торр. Время процесса - 300 минут. Поскольку напыление проводилось в инертной среде, изготовленные образцы имели обеднение по кислороду и аморфную структуру.



(а) (б)

Рис.2 (а) Дифрактограмма гидротермально синтезированного (в сравнении с коммерческим) оксида цинка ZnO (99,97 %); (б) микроструктура порошка ZnO (STEM-HAADF)

3) Электрофизические свойства синтезированных пленок

Было проведено исследование структуры, электрофизических и оптических свойств пленок TZO и ZTO различного состава до и после отжига при температуре 470 ^{o}C. Соотношение оксидов цинка и олова в образцах менялось от 1:99 до 99:1. Исследование влияние термического отжига на свойства и структуру пленок показало, что при температурах менее 500 ^{o}C в напыленных аморфных пленках начинается кристаллизация фазы SnO_2, тогда как фазы переменного состава и чистого ZnO остаются в аморфном состоянии; при отжиге пленки доокисляются и становятся светлее. Шероховатость поверхности пленок с увеличением доли ZnO снижается.

Средний коэффициент пропускания отожженных образцов ZnO-SnO_2 в видимом диапазоне оптического спектра излучения (400 ÷ 800 нм) с ростом ZnO в пленке снижается с 80 % до 45 %. Оптическая ширина запрещенной зоны с ростом концентрации оксида цинка в образцах так же снижается, поэтому для приборов прозрачной электроники перспективными являются пленки с примерно равным соотношением оксидов цинка и олова.

Исследование электрических характеристик образцов до и после отжига показало, что неотожженные пленки с малым количеством олова (< 7 ат. % Sn) имеют значения сопротивления (< 1 Ом/см^2), подвижности

(> 50 см^2/В×с) и концентрации (~ 10^{15}–10^{16} см$^{-3}$) достаточные для использования в качестве проводящих областей в приборах прозрачной электроники.

Среди отожженных образцов интерес представляют те, которые могут быть использованы в качестве материала канала для прозрачного полевого транзистора – это пленки с 40 – 50 % Zn и 5 – 3 % Sn. Их сопротивление составляет 0,7 МОм/см^2, концентрация носителей заряда 10^{14} см$^{-3}$ и подвижность носителей заряда порядка 350 см^3/В×с.

Выводы: Исследованные пленки могут быть использованы в конструкции TTFT для изготовления истока, стока, затвора и канала.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания министерства науки и образования РФ грант № 3.574.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в сфере научной деятельности.

Литература

1. K.K. Ng, Complete guide to semiconductor devices. 2nd edition Wiley, New York, (2002).
2. R.G. Gordon, Criteria for choosing transparent conductors. MRS Bulletin August, p. 52-57, 2000.
3. J. Robertson High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. Rep Prog Phys 69, p.327-396, 2006.
4. C. Chen, K. Abe, T.-C. Fung, H. Kumomi, and J. Kanicki, "Amorphous In–Ga– Zn–O Thin Film Transistor Current-Scaling Pixel Electrode Circuit for ActiveMatrix Organic Light-Emitting Displays," Japanese Journal of App. Phys., vol. 48, p. 03B025, 2009.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MULTICOMPONENT METAL OXIDES FOR USE IN THE CONSTRUCTION OF TRANSPARENT FIELD-EFFECT TRANSISTORS

Plotnikova E.Yu., Rembeza S.I., Svistova T.V., Kosheleva N.N., Belousov S.A., Nosov A.A.

Voronezh State Technical University, Voronezh

We consider the technology of making transparent conductive films of ZTO and TZO for use in the elements of a transparent thin film transistor (TTFT).

УДК 538.975

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ Zn_2SnO_4

Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Кошелева Н.Н.,
Свистова Т.В., Белоусов С.А., Носов А.А., Кошелев В.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Методом ионно-лучевого распыления в атмосфере Ar мишеней, составленных из полосок SnO_2 и ZnO, изготовлены тонкие пленки переменного состава $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$. Исследовано влияние элементного состава пленок $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ на их структуру, электрофизические и оптические свойства. Определены соотношения оксидов цинка и олова для использования пленок в приборах прозрачной электроники.

В настоящее время ведется активный поиск новых перспективных материалов для прозрачной электроники. Наибольший интерес представляют металлооксидные соединения типа оксид цинка, диоксид олова, в своем чистом виде являющиеся полупроводниками n-типа. В частности, из-за их дешевизны технологии, а так же из-за того, что эти соединения являются прозрачными и широкозонными (3,2 эВ для ZnO и 3,54 эВ для SnO_2) полупроводниками, их можно использовать в широком интервале температур и в изделиях прозрачной электроники. При использовании оксидных полупроводников в различных микроэлектронных приборах материалы пленок должны обладать конкретными электрофизическими параметрами и удовлетворять определенным требованиям к значениям концентрации и подвижности носителей зарядов. Для изменения электрических свойств металлооксидов используется легирование примесями или синтез многокомпонентных оксидов, например, SnO_2 с добавками ZnO.

Цель статьи – исследовать влияние элементного состава пленок $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ при x = 0 - 0,5 на их электрофизические свойства и оценить возможности применения многокомпонентных металлооксидных пленок в изделиях прозрачной электроники.

Пленки напылялись в атмосфере Ar ионно-лучевым распылением. Мишень формировалась из керамических мишеней ZnO и SnO_2, изготовленных гидротермальным методом.

Установлено, что средняя толщина составляет 2,9 ± 0,1 мкм. Методом энергодисперсионного анализа вторичных электронов на приборе JXA-840 получен рентгеновский микроанализ.

Распределение элементного состава атомов Zn, Sn и O в образцах № 1-10 (верхняя часть рисунка) и размещение навесок ZnO и SnO_2 вдоль распыляемой мишени (внизу) приведено на рисунке 1.

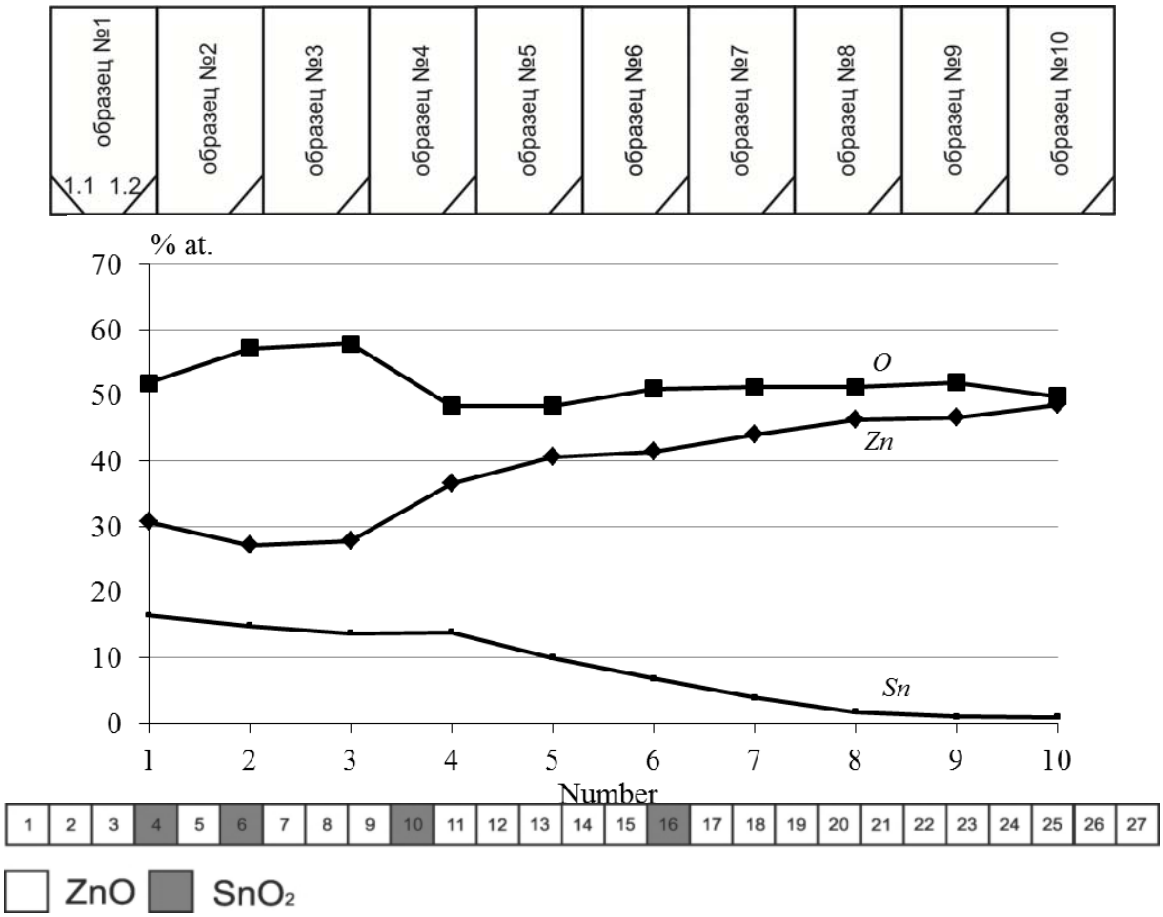


Рис. 1. Распределение атомов олова, цинка и кислорода в пленках $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$; в нижней части рисунка расположена схема размещения навесок ZnO и SnO_2 вдоль мишени

Анализ элементного состава напыленных образцов показал, что в области с малым количеством навесок SnO_2 (в образцах № 6-10) концентрация атомов олова меняется от 4 до 1 % ат., что соответствует 12 и 3 % ат. SnO_2, соответственно. В области образцов № 1-4, где имеются три навески оксида олова и 10 навесок оксида цинка, количество цинка примерно в два раза больше количества олова (30 % ат. Zn и 16 % ат. Sn, соответственно). Распределение элементов Sn и Zn по всем образцам составило от 16 до 1 ат. % для олова и от 29,7 до 48,9 ат. % для Zn, что отражено в таблице 1. Таким образом, выбранное нами размещение керамических навесок ZnO и SnO_2 в составной мишени позволило изготовить набор образцов $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ со значениями x = 0,03 – 0,5.

На рисунке 2 для образцов № 2 – 9 приведены значения удельных сопротивлений, измеренных по методу Ван дер Пау, а также величины концентраций и подвижностей носителей заряда, определенных из эффекта Холла.

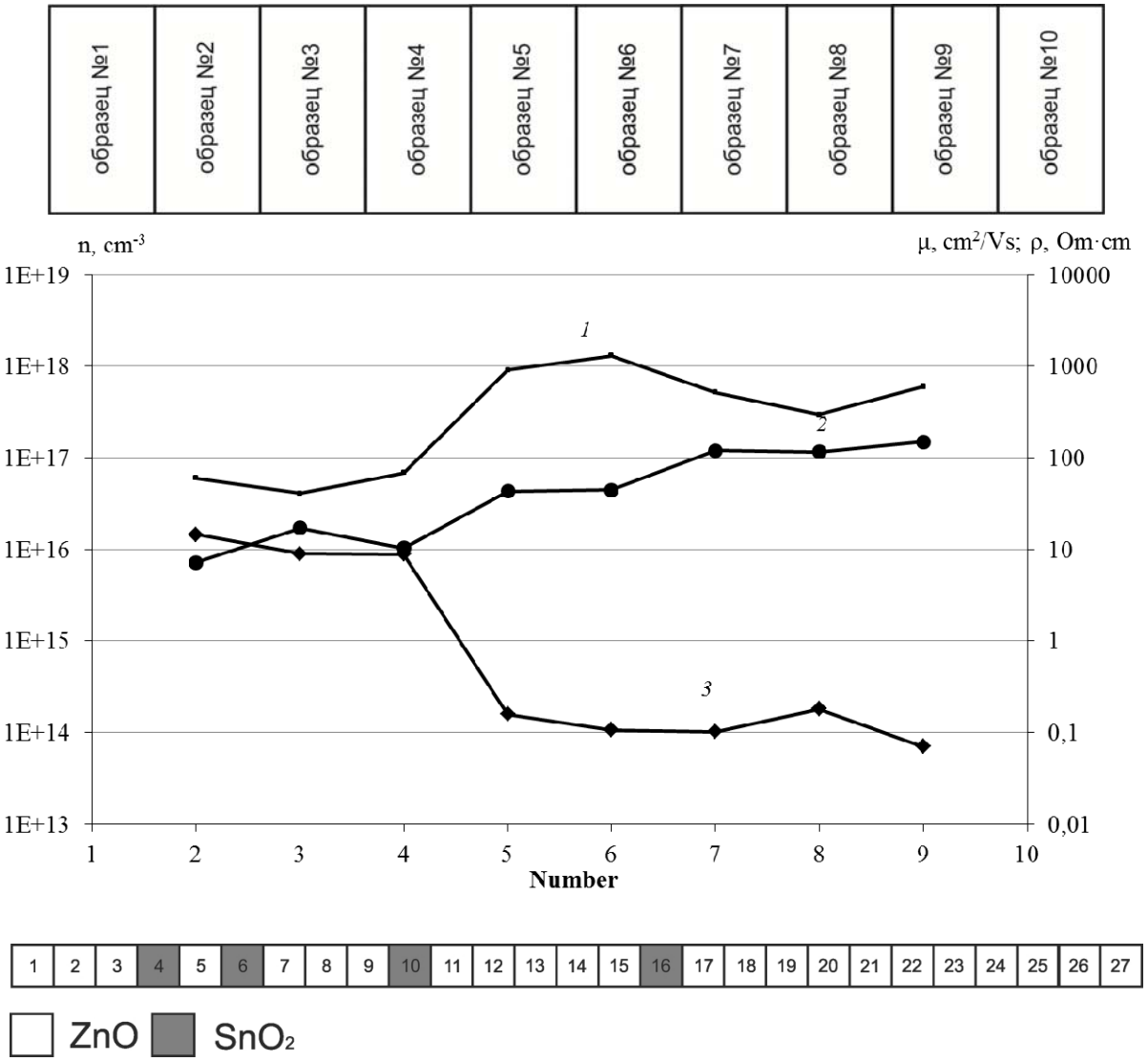


Рис. 2. Зависимость концентрации *n* (1) и подвижности носителей заряда *μ* (2), удельного сопротивления *ρ* (3) в пленках $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ от элементного состава

Как видно из рисунка 2, электросопротивление монотонно снижается от $\rho = 14{,}5$ Ом·см на образце № 2 (50 % ат. SnO_2) до величины $\rho = 0{,}07$ Ом·см на образце № 9 (3 % ат. SnO_2).

Так же монотонно с уменьшением концентрации SnO_2 в пленках $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ возрастает в несколько раз величина подвижности носителей заряда.

Наиболее интересно в исследованных аморфных пленках $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ поведение концентрации носителей заряда, которая слабо изменяется от $(4 – 6) \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ в образцах № 2 – 4 (содержание SnO_2 50 % ат. и 40 ат. %, соответственно) до 10^{18} см$^{-3}$ в образцах № 5 (30 % ат. SnO_2) и № 6 (20 % ат. SnO_2), затем снижается до уровня $(3 – 6) \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ в образцах № 7 – 9 (12 % ат. и 3 % ат. SnO_2, соответственно).

В образцах $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ с большим содержанием SnO_2 (более 20 % ат.) ранее были обнаружены две кристаллические формы, а именно, тригональный ильменит ($ZnSnO_3$) и кубическая шпинель (Zn_2SnO_4). Таким образом, в соответствии с соотношениями фаз ZnO и SnO_2, можно предположить, что пленки (образец № 2 – 4) содержат аморфную фазу $ZnSnO_3$ (соотношение ZnO : SnO_2, как 1:1), а образцы № 5 – 7 содержат аморфную фазу Zn_2SnO_4 (соотношение ZnO:SnO_2, как 2:1), которая характеризуется достаточно низкими значениями удельного сопротивления и может быть использована в аморфном виде для изготовления прозрачных проводящих слоев в фотовольтаике или проводящих истока, стока и затвора тонкопленочного полевого транзистора.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания министерства науки и образования РФ грант № 3.574.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в сфере научной деятельности.

Литература

1. Kovacheva D., Petrov K. Preparation of crystalline ZnSnO3 from Li2SnO3 by low-temperature ion exchange / D. Kovacheva, K. Petrov // Solid State Ionics Volume 109, Issues 3–4, 2 June 1998, Pages 327–332
2. Young D. L., Moutinho H., Yan Y., Coutts T. J. Growth and characterization of radio frequency magnetron sputter-deposited zinc stannate, Zn2SnO4, thin films / D. L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, T. J. Coutts // J. Appl. Phys. Volume 92, Pages 310–319 (2002)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR COMPOUNDS ZN_2SNO_4

Rembeza S.I., Rembeza E.S., Kosheleva N.N.,
Svistova T.V., Belousov S.A., Nosov A.A.

Voronezh State Technical University, Voronezh

Thin films of variable composition $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ (x = 0 - 0,5) were prepared in Ar ambient by ion-beam rf sputtering of targets composed from SnO_2 and ZnO bars. Influence of element composion of $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ (x = 0 - 0,5) films on their structure, electrical, physical and optical properties was investigated. The proportions between zinc and tin oxides for the application of the films in denies for transparent electronics were determined.

УДК 538.975

УЛУЧШЕНИЕ ГАЗОСЕНСОРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК SnO_2 +1 % Si С ПОМОЩЬЮ КАТАЛИЗАТОРОВ И ОПТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Рембеза С.И., Свистова Т.В., Буслов В.А., Кошелева Н.Н., Перепечина Т.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Исследовались возможности улучшения газосенсорных характеристик датчиков газов с помощью поверхностной активации пленок SnO_2 + 1 % Si солями катализаторов серебра и палладия и воздействием излучения маломощных светодиодов.

Резистивные газовые датчики на основе металлооксидных полупроводников (диоксид олова, оксид цинка) позволяют определять присутствие многих неорганических и органических газов в воздухе, обладают малым временем отклика и высокой чувствительностью. Однако проблема их надежного внедрения не может считаться решенной, так как чувствительность, стабильность и селективность датчика достаточно трудно реализовать одновременно [1]. Для улучшения газосенсорных характеристик датчиков газов используют различные физико-химические подходы, например, активация адсорбционных процессов на поверхностных состояниях полупроводникового сенсора легированием примесями или оптическим воздействием на чувствительные элементы.

Легирование пленок SnO_2 различными примесями и катализаторами позволяет снизить рабочие температуры (уменьшить энергопотребление датчика) и улучшить селективность датчика газов. Примеси-катализаторы можно вводить в объем пленки SnO_2 при её синтезе, или наносить на поверхность пленки путем напыления или осаждения из водных растворов солей [2].

Освещение металлооксидного датчика газов излучением, сравнимым с шириной запрещенной зоны оксида металла, также может снизить обычно высокую рабочую температуру датчика [3].

Целью работы является исследование возможности улучшения газосенсорных характеристик датчиков газов поверхностной активацией пленок SnO_2+ 1 % Si солями катализаторов серебра и палладия и воздействием маломощных светодиодов фиолетового и зеленого спектра излучения.

Объект исследования – кристалл газового датчика размером 1×1 мм^2, содержащий нагреватель и контакты для чувствительного слоя в виде встречно-штыревой структуры из платины с расстоянием между контактами 10 мкм, и два чувствительных элемента (ЧЭ) на основе диоксида олова с добавкой 1 % ат. кремния [4].

При исследованиях датчиков один чувствительный элемент использовался как контрольный, а на второй наносился водный раствор солей нитрата серебра ($AgNO_3$) или хлорида палладия ($PdCl_2$).

Для облучения использовались маломощные (около 75 мВт) светодиоды с излучением фиолетового цвета ARL2-5213 UVC с длиной волны 407 нм и зеленого цвета ARL-5513 PGC с длиной волны 526 нм, расположенные на расстоянии 2 мм от газочувствительной пленки.

Исследовалась газовая чувствительность тестовых структур датчиков газов к парам этилового спирта в воздухе при температурах 20 – 400 ˚С. Газовая чувствительность S_g определялась, как отношение сопротивления ЧЭ на воздухе ($R_в$) к сопротивлению ЧЭ при напуске в измерительную камеру известной концентрации исследуемого газа ($R_г$): $S_g = R_в / R_г$ [5].

Исследовались температурные зависимости газовой чувствительности к парам этилового спирта (3000 ppm) контрольного чувствительного элемента (1) и чувствительного элемента, активированного палладием с концентрацией 6 мМоль (2) (рис. 1).

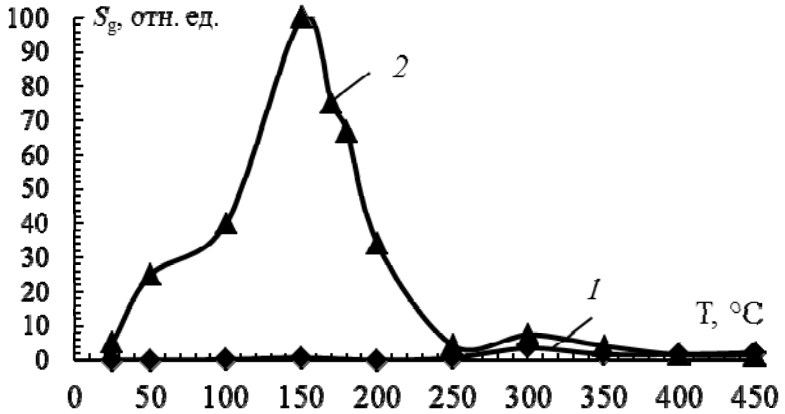


Рис. 1. Температурные зависимости газовой чувствительности контрольного ЧЭ на основе SnO_2 + 1% SiO_2 (1) и ЧЭ, активированного раствором хлорида палладия ($PdCl_2$) 6 мМоль (2), к парам этилового спирта (3000 ppm) в воздухе

Установлено, что температура максимальной газовой чувствительности активированного чувствительного элемента снижается от 300 до 150 °С При этом величина газовой чувствительности в максимуме при концентрации палладия 6 мМоль возрастает в 30 раз по сравнению с контрольным образцом.

Исследовалось каталитическое влияние растворов нитрата серебра на поверхности пленки SnO_2 + 1 % SiO_2 на газовую чувствительность к парам этилового спирта. Так же, как и при использовании солей палладия, при активации ЧЭ солями серебра температура максимальной газовой чувствительности снижалась по сравнению с контрольными образцами. Например, обнаружено снижение температуры максимальной газовой чувствительности, активированных раствором нитрата серебра (12 мМоль) ЧЭ к парам этилового спирта (2000 ppm) в воздухе на 200 °С по сравнению с контрольным ЧЭ.

Снижение температуры максимальной газовой чувствительности может происходить из-за каталитической активации и снижения температуры перехода адсорбированного поверхностью молекулярного кислорода O_2^- в атомарные формы O^- и O^{2-}, т.е. за счет снижения температуры окисления контролируемых газов. Поэтому с увеличением концентрации непрерывно снижается рабочая температура датчика. Повышение газовой чувствительности может быть обусловлено каталитическим увеличением плотности хемосорбированного кислорода на поверхности пленки и увеличением вероятности взаимодействия газов восстановителей с поверхностью образца.

Было исследовано влияние излучения светодиодов на газовую чувствительность датчиков газов к парам этилового спирта в воздухе. Температурные зависимости газовой чувствительности к парам этилового спирта в воздухе без освещения (1) и при оптическом воздействии фиолетового излучения (2) представлены на рис. 2.

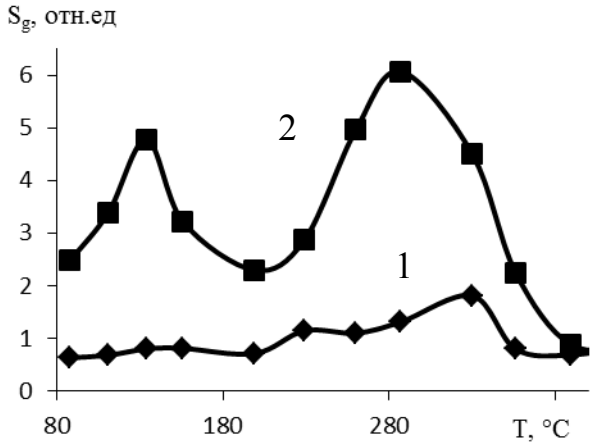


Рис. 2. Температурная зависимость газовой чувствительности к парам этилового спирта (1700 ppm) в воздухе без освещения (1) и при освещении фиолетовым излучением (2)

Обнаружено, что максимальная газовая чувствительность к парам этилового спирта в воздухе (1700 ppm) без освещения наблюдается при температуре около 300 - 330 ^{o}c. При облучении датчика газов фиолетовым излучением температура максимальной газовой чувствительности снижается до 290 ^{o}C, а величина газовой чувствительности увеличивается почти в 3 раза. Облучение фиолетовым светодиодом приводит также к появлению дополнительного пика газовой чувствительности при температуре 130 ^{o}C. Таким образом, фиолетовый свет приводит к усилению основного механизма газовой чувствительности SnO_2, обусловленного модуляцией высоты межзеренных барьеров, и к появлению нового низкотемпературного механизма взаимодействия поверхности полупроводника с молекулами газа.

Температурная зависимость газовой чувствительности к парам этилового спирта (2000 ppm) в воздухе без освещения (1) и при освещении зеленым излучением (2) представлена на рис. 3.

При освещении зеленым светом величина максимальной газовой чувствительности при температуре около 330 °С практически не изменяется. Однако при воздействии зеленого излучения в области температур порядка 100 °С появляется дополнительный пик газовой чувствительности практически совпадающий по величине с чувствительностью датчика без освещения.

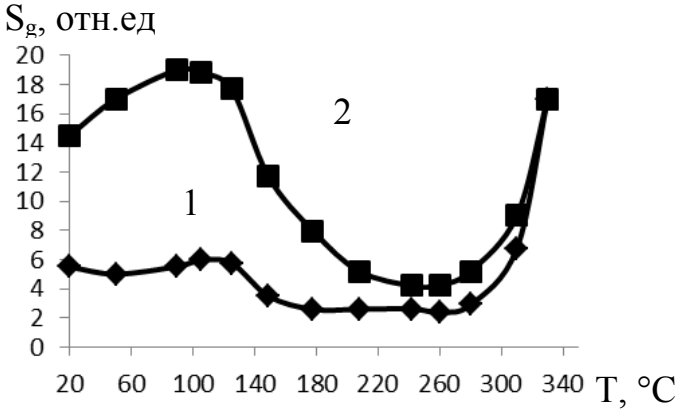


Рис. 3. Температурная зависимость газовой чувствительности к парам этилового спирта (2000 ppm) в воздухе без освещения (1) и при освещении зеленым излучением (2)

Таким образом, при воздействии излучения фиолетовых и зеленых светодиодов, в области температур меньших рабочих температур датчика появляется дополнительный пик газовой чувствительности по величине сравнимый или превосходящий чувствительность датчика к соответствующему газу без освещения. Появление дополнительного пика газовой чувствительности указывает на то, что под действием оптического излучения светодиодов возникают новые механизмы газовой чувствительности, отсутствующие в неосвещенных образцах. К таким механизмам можно отнести взаимодействие света непосредственно с заряженными поверхностными состояниями и их активацию, а также взаимодействие с молекулами контролируемых газов. При этом температура максимальной чувствительности датчика газов к парам этилового спирта в воздухе оказывается в 2 – 3 раза ниже температуры максимальной чувствительности к тому же веществу, но при отсутствии воздействия излучения на поверхность датчика.

Таким образом, путем легирования ЧЭ примесями серебра или палладия или оптической активацией поверхностных состояний может быть повышена газовая чувствительность датчика, улучшена его селективность в распознавании разных газов, а также снижена температура максимальной газовой чувствительности.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания министерства науки и образования грант № 3.574.2014/K на выполнение научно-исследовательской работы в сфере научной деятельности.

Литература

1. Тутов Е. А. Твердотельные сенсорные структуры на кремнии / Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, А.В. Шапошник, Э.П. Домашевская. – Воронеж: ВГУ, 2010. – 231 с.
2. Papadopoulos C.A. A model for the gas sensing properties of tin oxide thin films with surfase catalysts / C.A. Papadopoulos, J.N. avaritsiotis // Sensors And Actuators, B. - V.28. - 1995. - P.201-210.
3. Гуляев, А.М. О воздействии оптического излучения на чувствительность газовых сенсоров на основе пленок SnO2-x / А.М. Гуляев, Ле Ван Ван, О.Б. Сарач, О.Б. Мухина // Физика и техника полупроводников. - 2008. - Т. 42.- Вып. 6.- С. 742 - 746.
4. Рембеза С.И. Особенности конструкции и технологии изготовления тонкопленочных металлооксидных интегральных сенсоров газов / С.И. Рембеза, Д.Б. Просвирин, О.Г. Викин, Г.А. Викин, В.А. Буслов, Д.Ю. Куликов // Сенсор, 2004. – №1. – С. 20 – 26
5. Watson, J. The tin dioxide gas sensor / J. Watson, K. Ihokura, G.S.V. Colest // Meas. Sci. Technol. - 1993. - № 4. - P. 717 – 719.

IMPROVEMENT OF GAS SENSITIVITY SnO_2 +1 % Si FILMS WITH CATALYSATORS AND OPTICAL INFLUENCE

Rembesa S.I., Svistova T.V., Buslov V.A, Koscheleva N.N., Perepechina T.A.

Voronezh State Technical University, Voronezh

Improvement of gas sensor properties with surface catalytical activation SnO_2 +1 % Si films and light emission diode influence was investigated.

УДК 621.37

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДА НЕЛИНЕЙНОГО ПОДМЕШИВАНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПОЛЕЗНОГО СИГНАЛА НА ВЫХОДЕ ВЕДОМОЙ СИСТЕМЫ

Пирогов В.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе проведено исследование влияния хаотического сигнала на информационный, на основе метода нелинейного подмешивания в модели проводной системы связи в пакете программ NI Multisim 11. Предложены альтернативные методы повышения качества передачи и передаваемого сигнала.

Введение

Явление динамического хаоса, использующееся для генерации случайных сигналов, подарило второе дыхание шумоподобным системам связи. Достаточно простые схемы и математические модели, позволяют строить системы связи прецизионность, помехозащищенность и высокая степень конфиденциальности которых, объясняется явлением синхронного отклика, высокой степенью зависимости от начальных условий генерации системы и широкополосностью хаотического сигнала. Метод нелинейного подмешивания имеет на порядок большие преимущества перед другими методами – возможное превышение уровня информационного сигнала над хаотическим, обеспечивает большую полосу частот, а также отличается большим уровнем конфиденциальности ввиду схемотехнической сложности. Целью работы было исследование влияния хаотического сигнала на информационный сигнал на основе метода нелинейного подмешивания в модели проводной системы связи.

Методика эксперимента

В рамках исследования системы передачи информационного сигнала на основе хаоса, в качестве прототипа была взята декомпозированная цепь Чуа приближенная к кольцевому типу [1]. В результате был построен передатчик и приемник, схемы которых представленные на рисунках 1 и 2.

Схемы были смоделированы в пакете программ NI Multisim 11; данная программа показала достаточно точное совпадение параметров выходных сигналов, полученных на практике при аналогичных параметрах элементов [4].

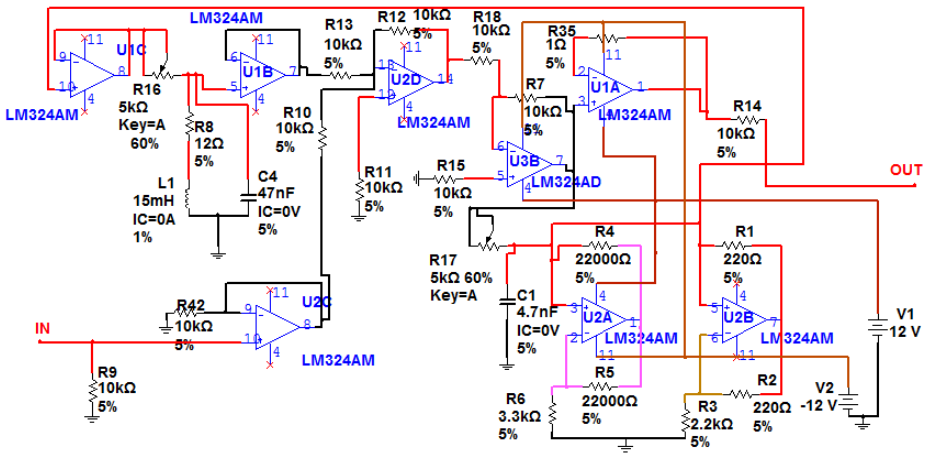


Рис. 1. Схема передатчика

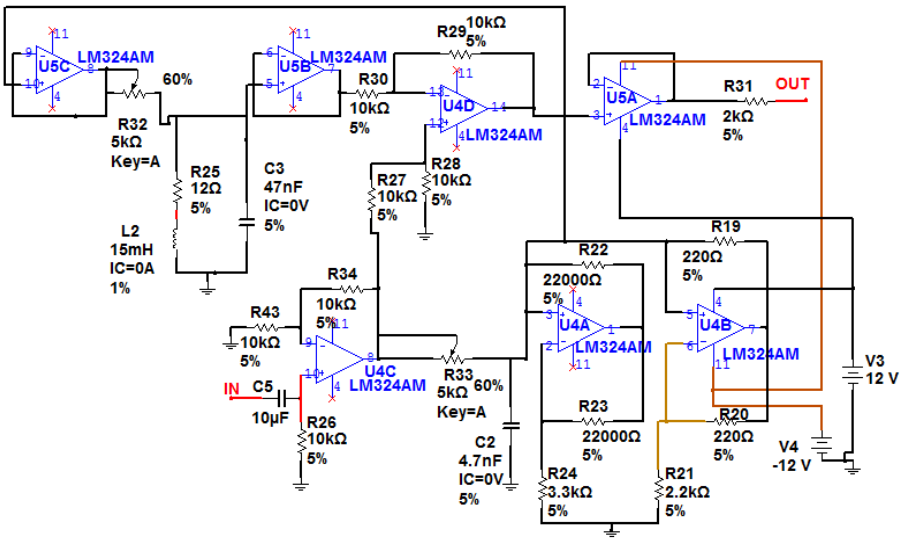


Рис. 2. Схема приемника хаотической системы связи

При проведении анализа и снятии характеристик учитывались следующие параметры: полоса хаотического сигнала, частота информационного сигнала, уровень информационного сигнала. Для снятия характеристик были выбраны следующие параметры элементов генератора: индуктивность катушек L1, L2=15 мГн; емкость конденсаторов C_3, C_4=41 нФ, C1, C2=4.7 нФ; величины проводимостей на различных участках кусочно-линейной характеристики сопротивления m0=−0.714 мСм, m1=−1.143 мСм, при которых обеспечивается полоса хаотического сигнала в области 4 кГц. В результате проведенной симуляции и последующего анализа приведены осциллограммы и характеристики при 3 режимах возможного входного сигнала («номинального, минимального и максимального» по частоте и амплитуде), по которым можно определить степень воздействия хаотического сигнала на информационный.

Номинальный режим частота: 4 кГц, амплитудное напряжение сигнала 150 мВ; амплитуда выходного хаотического 0.9 В (рис. 3 а). Коэффициент нелинейных искажений (КНИ) составил не более 3,5 % обусловленный некоторой степенью «on-off» перемежаемости, которая достаточно мала (Рис. 3 в). Средний уровень составил менее 1 %.

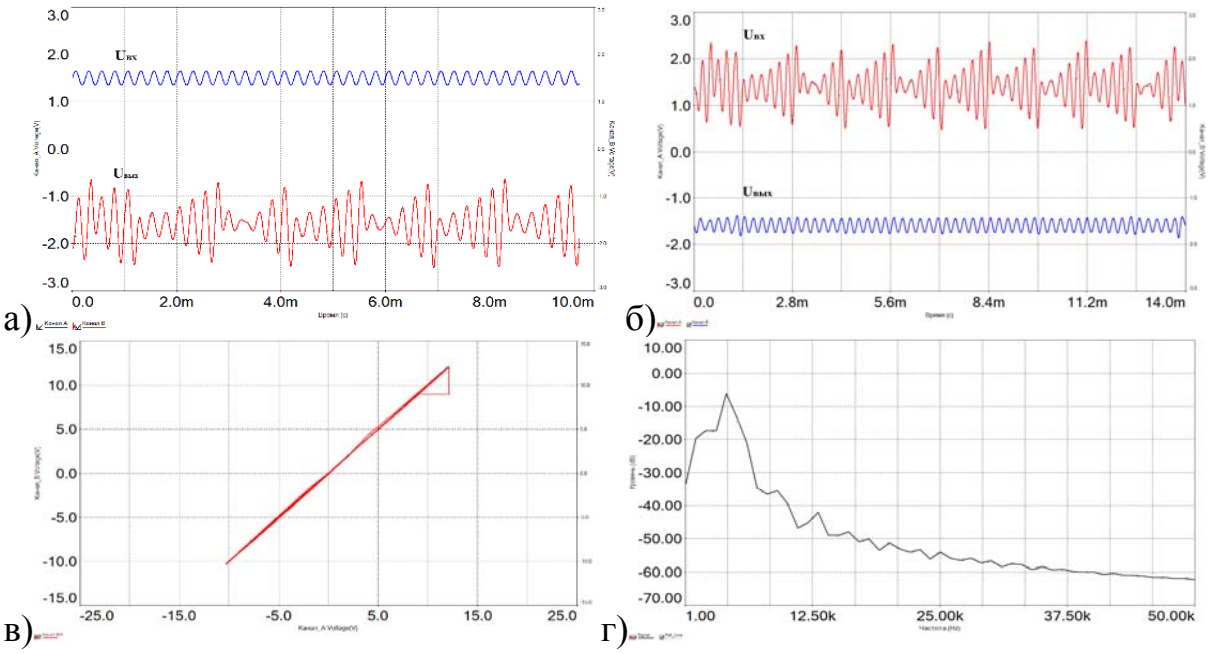


Рис. 3. Осциллограммы хаотического и информационного сигналов: а) вход-выход передатчика, б) вход-выход приемника, в) состояние синхронного отклика, г) спектр сигнала на выходе передатчика

Минимальные частота и напряжение при которых сигнал «читаем»: замер проводился на частоте 400 Гц, 0,2 В (рис. 4 а), КНИ составило около 6 %. При номинальном напряжении (рис. 4 б) КНИ составил около 19 %. Дальнейшее уменьшение частоты делало сигнал не демодулированным ведомой системой (рис. 4 в). На синхронном отклике это не сказывалось (Рис. 4 г).

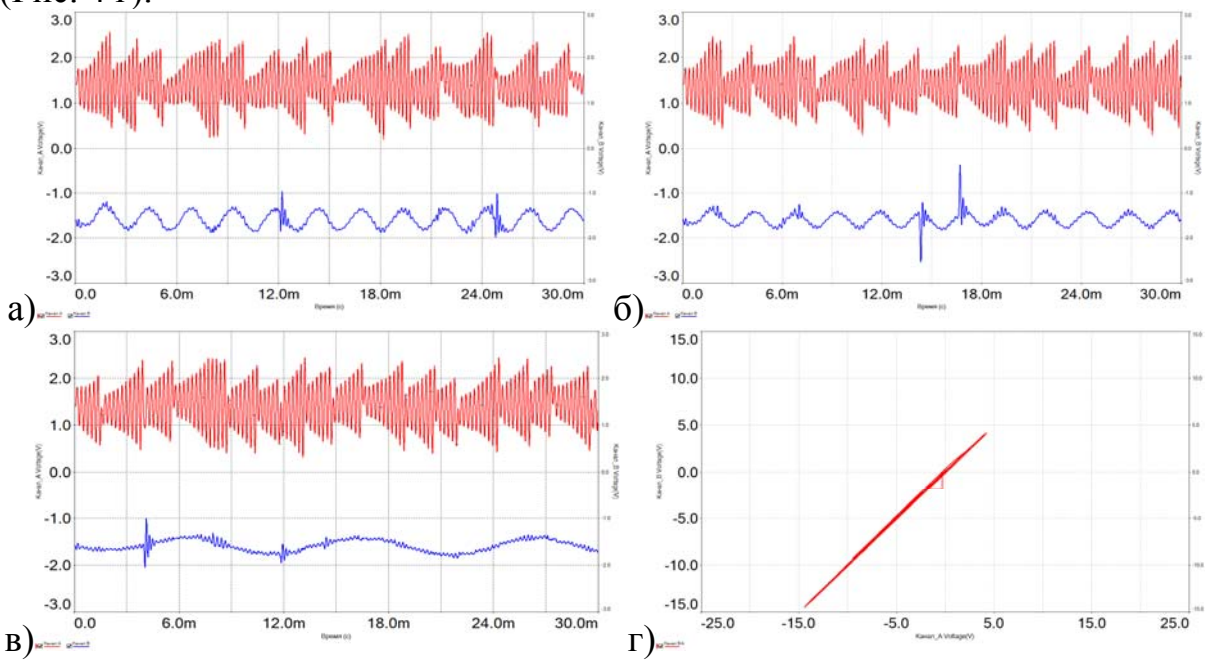


Рис. 4. Осциллограммы хаотического и информационного сигналов. Вход-выход приемника: а) (400 Гц, 0,2 В), б) (400 Гц, 0,15 В), в) (100 Гц, 0,15 В); г) состояние синхронного отклика

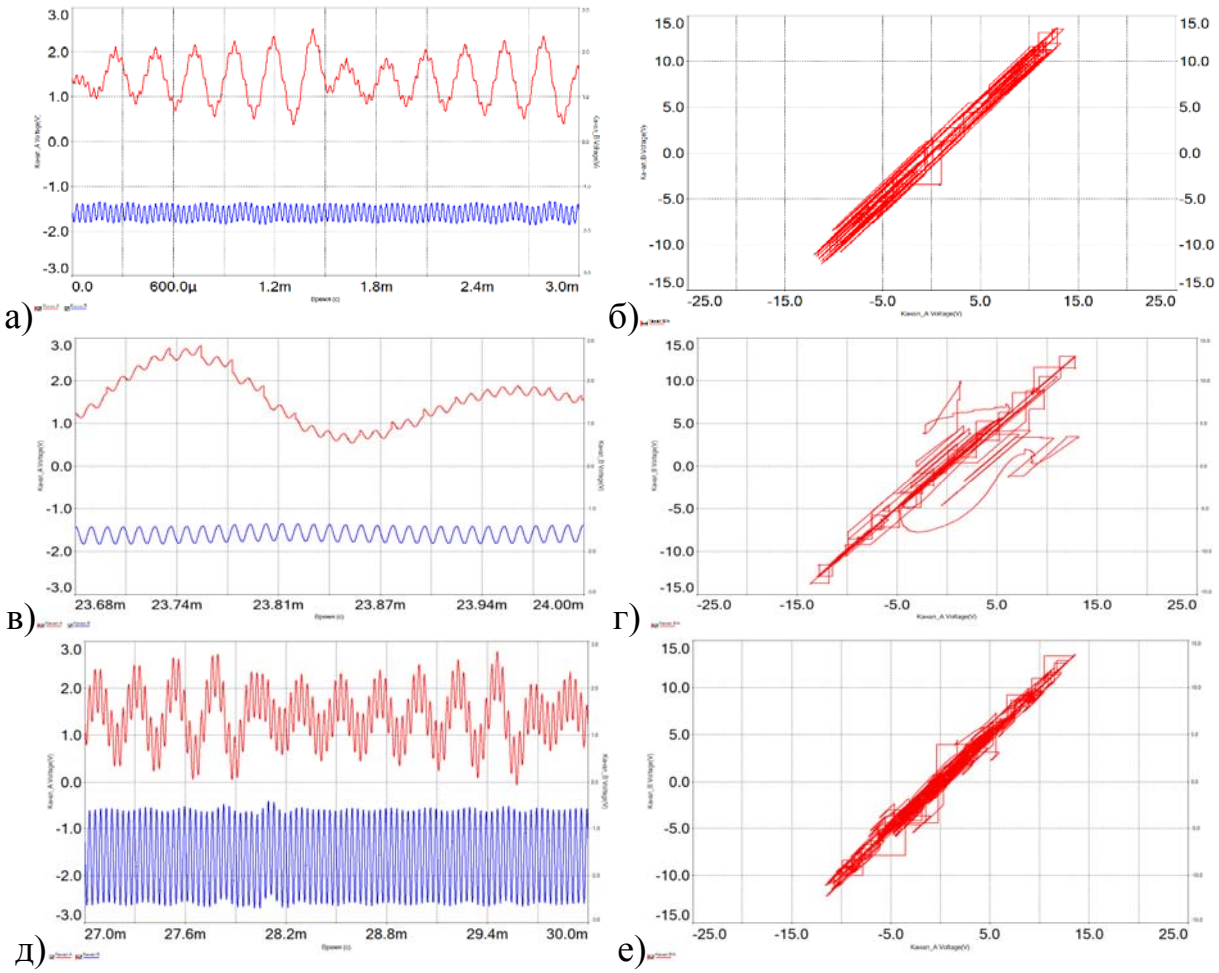


Рис. 5. Осциллограммы хаотического и информационного сигналов: вход-выход приемника: а) (30 кГц, 0,2 В), в) (100 кГц, 0,2 В), г) (30 кГц, 1 В); состояние синхронного отклика: б) (30 кГц, 0,2 В), г) (100 кГц, 0,2 В), е) (30 кГц, 1 В)

Максимальные режимы при которых нарушаются работа генератора и читаемость сигнала. Проведение замеров показало следующее: повышение частоты информационного сигнала, не сказывается на стабильности синхронизации оставляя её в допустимой области (рис. 5 б), а коэффициент искажений при частоте 30 кГц не превышает 0,5 %(максимальный составил 5 % и объясняется явлением «on-off») (рис. 5 а). Так же через систему был пропущен сигнал величиной 100 кГц. Это отразилось на стабильности системы (рис. 5 г), а средний уровень нелинейных искажений информационного сигнала составил 2,5 % (рис. 5 в). Уровень амплитуды составлял 0.2 В. При поднятии амплитуды информационного сигнала до уровня 1 В, работоспособность системы сохранялась (рис.5 е). КНИ не превышал 1 %, но становится очевидно, что при приближении к значению уровня амплитуды хаотического сигнала, сильно страдает конфиденциальность – информационного сигнала виден даже на осциллограммах, и его демодуляция может не составить особого труда (рис.5 д).

Из проведенных замеров очевидно, что повысить качество приема и информационного сигнала можно не только усложнением генератора, введением обратных связей между системами, а более простыми методами, а именно расширением полосы частот хаотического генератора и регулировкой амплитуды информационного сигнала (возможно внедрение систем АРУ, которые будут поддерживать уровни информационного сигнала на требуемых уровнях при приближении к границам полосы хаотического сигнала), что позволит в несколько раз поднять стабильность синхронизации и качество приема.

Выводы

1. Исследованы параметры системы, негативно влияющие на качество передаваемого сигнала; параметры информационного сигнала влияющие на стабильность передачи и как следствие на его качество.

2. Предложены альтернативные методы повышения качества передачи и передаваемого сигнала.

Литература

1. Дмитриев А.С., Панас А.И. Динамический хаос: новые носители информации для систем связи. М.: Изд. Физико-математической литературы, 2002, 252 с.
2. Kennedy M., Dcdieu H. Synchronization of dynamical systems Recent progress, potential application and limitations / Proceedings of IEEE Work-shop on Nonlinear Signal and Image Processing.—Greece. 1995. P. 121c.
3. Соцков В.А., Пирогов В.В. Экспериментальное исследование модернизированного генератора хаотических колебаний Чуа. Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2014. — 464-466с.
4. Chaos: [Electronic resources] // Nonlinear Electronics (NOEL) lab at the University of California, Berkeley. September 12th 2009. URL: http://nonlinear.eecs.berkeley.edu/chaos/chaos.html.(Date of the application: 16.12.2015).

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE METHOD OF NONLINEAR MIXING ON THE PARAMETERS OF THE USEFUL SIGNAL AT THE OUTPUT OF THE SLAVE SYSTEM

Pirogov V.V.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

In the work the influence of the chaotic signal to the information based on the method of nonlinear mixing models, in wired communication systems in the software package NI Multisim 11. Proposed alternative methods to improve the quality of the transmission and of the transmitted signal.

УДК 538.9

ДАТЧИКИ ДАВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК

Бабаев А.А.[1], Арсланов Т.Р.[1], Хохлачев П.П.[1],
Арсланов Р.К.[1], Теруков Е.И.[2], Филиппов А.К.[3]

[1]Институт физики им. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала
[2]Физико-технический институт им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
[3]ООО «Плазмас, Санкт-Петербург

Приведены результаты исследования влияния гидростатического давления на электрофизические свойства полимерных композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) до 9 Гпа при комнатной температуре. Соотношение R9GPa/R0≈7 для образцов с килоомным R0 является наибольшим, чем на образцах с омным сопротивлением. Индуцированные давлением особенности в МСУНТ при P≈1.5 ГПа ассоциированы с деформацией круглой формы стенок нанотрубок, что находится в согласии с теоретическими прогнозами. Путем проведения прямых и обратных измерений сопротивления и вольт-амперных характеристик под давлением выявили обратимость электрофизических свойств, которая может найти успешное применение для создания датчика давления.

Целью данной работы является исследование сопротивления и выявление особенностей, вольтамперных характеристик (I-V) полимерных композитов полученных модифицированным методом направленного спиннинга на основе углеродных многостенных нанотрубок (УМСНТ) и полимера (95% / 5%) соответственно при гидростатическом P до 9 GPa и комнатной температуре.

На рис. 1 приведены результаты исследования R как функции от P при компрессии и декомпрессии для трех УМСНТ полимерных композитов. Начальное R при атмосферном давлении составляет 164 Ω, 1364 Ω и 3226 Ω для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Разброс R композитов связан с тем, что одной из серьезных проблем, возникающих при продукции нанокомпозитов, является необходимость однородного распределения наночастиц в материале матрицы. Видно, что после приложения P вплоть до 9 GPa, все образцы демонстрируют идентичное уменьшение R. Подобное уменьшение R под P для УМСНТ является типичным, как уже наблюдалось в измерениях до 18 GPa [1], до 20 GPa [2], а так же при КРа P для углеродной сажи [3] при одноосном сжатии. Принципиальное соотношение R9GPa/R0 для килоомных образцов 1 и 2 в среднем 7 и для трехомного образца 5.

Условно мы можем выделить две области зависимости R от P: I – где происходят заметное линейное уменьшение R до P~1 GPa, что находится в согласии с теоретическими прогнозами для УМСНТ [4,5]. II – соответствующая квазистационарному состоянию выше 4 GPa.

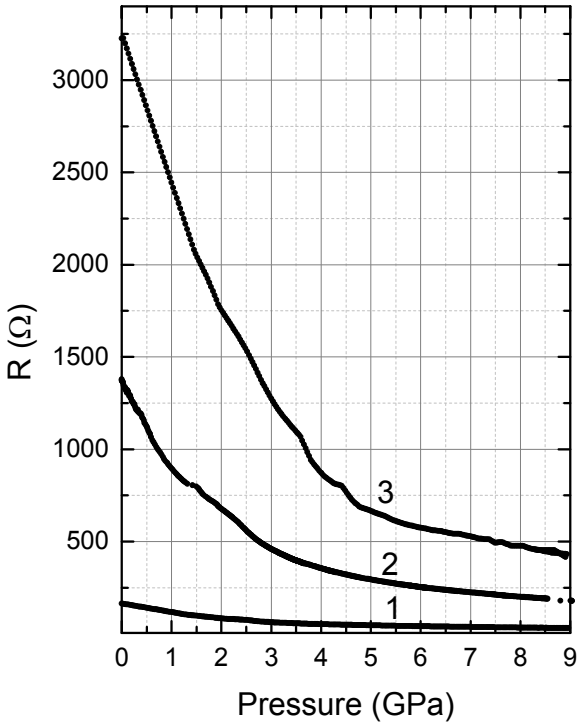


Рис.1 Зависимость электросопротивления от гидростатического давления полимерного композита на основе УМСНТ

Из рис.1 видно, эта особенность находится в области 1.5 GPa (при компрессии). Как следует из наших экспериментальных результатов, смена линейного поведения R для композитов, вероятно, обусловлена с деформацией стенок нанотрубок и дальнейшее приложение P приводит к квазистационарному состоянию выше 4 GPa, со слабой зависимостью R от P. Наблюдаемая тенденция уменьшения R с ростом давления представляет качественное отличие от роста R в УМСНТ с полидиметилсилоксан композитах при МПа давлениях [6]..В идеальном случае следует ожидать линейную характеристику изменения зависимости R от P. Тем не менее, композиты УМСНТ с полидиметилсилоксан демонстрируют резкий спад R под P, вследствие гибкости матрицы полидиметилсилоксана и восстановление R в начальное значение после декомпрессии. Для гидростатического датчика P на основе композитов углерода – поливинилового спирта, линейное поведение относительной проводимости и относительной емкости было ограничено до 150 КРа [7]. Как следует из наших данных, зависимость R от P для образца 3, полностью восстанавливается при декомпрессии P от 9 GPa. При этом не наблюдалось гистерезисного поведения R, как

это отмечалось для сверхчувствительного датчика P на основе микроструктурных полых сфер [8].

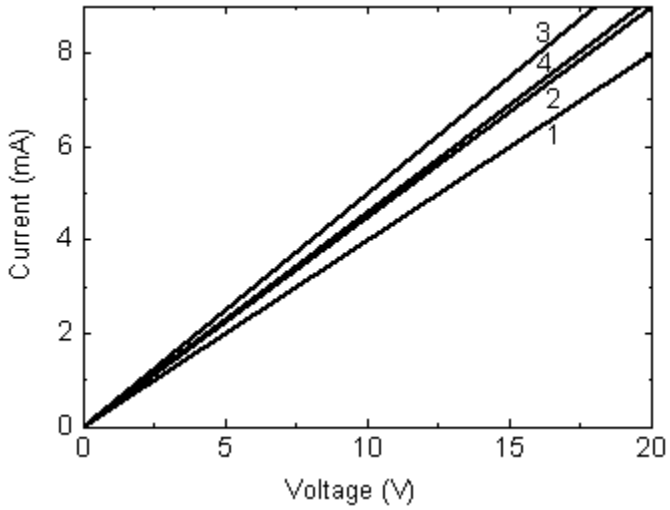


Рис.2 Вольтамперные характеристики композита 2 (Рис. 1) при различных давлениях: 1- исходный, при компрессии 2- 3,5GPa, 3 - 7,75GPa, (при декомпрессии) - 4 - 3,7GPa

Декомпрессия P проводилась в областях I и II, где так же наблюдалось полное восстановление электрических свойств.

Результаты по исследованию I-V характеристик выполненные при гидростатическом P в процессе компрессии и декомпрессии подтверждают обратимость электрических свойств полимерных композитов на основе УМСНТ. В отличие от воздействия небольших P на УМСНТ [9], линейная I-V характеристика для образца 2 сохранялось при всех фиксированных значениях давлениях. Наклоны кривых находятся в хорошей корреляции с результатами R(P) (Рис. 2). Исследования, проведенные на остальных образцах, демонстрировали линейную зависимость I(V). Полученные результаты исследований свидетельствуют о возможном использовании композита в качестве датчиков давления.

Литература

[1] Monteverde M., Garbarino G., Núñez-Regueiro M., Souletie J., Acha C., Jing X., Lu L., Pan Z. W., Xie S. S., and Egger R., // Phys. Rev. Lett. .2006. 97. 176401.

[2] Tang D.S., Bao Z.X., Wang L.J., Chen L.C., Sun L.F., Liu Z.Q., Zhou W.Y., Xie S.S., // J. of Phys. and Chem. of Sol. 2000. 61.C. 1175-1178.

[3] Sánchez-Gonzáleza J., Macías-Garcíaa A., Alexandre-Francob M.F. Gómez-Serrano V., // Carbon, 2005. 43, C.741-744.

[4] Shima H. and Sato M.,// Phys. Status Solidi A 2009. 206. 10. C. 2228-2230.

[5] Shima H., Ghosh S., Arroyo M., Iiboshi K., Sato M., // Computational

[6] Hu C. H., Liu C. H., Chen L. Z., Peng Y. C., and Fan S. S., // Appl. Phys. Lett. 2008. 93. 033108.
[7] Machado W. S., Athayde P. L., Mamo M. A., van Otterlo W. A.L., Coville N.J., Hümmelgen I. A., // Organic Electronics 2010. 11. C.1736-1739.
[8] Pan L., Chortos A., Yu G., Wang Y., Isaacson S., Allen R., Shi Yi, Dauskardt R. and Bao Zh., // Nat. Commun. 2014. 5:3002 doi 10.1038/ncomms 4002.
[9] Singh L. T., Nanda K. K., // AIP Advances 2012. 2. 022103

PRESSURE BASED FILM POLYMER COMPOSITES OF CARBON MULTIWALLED NANOTUBOS

A.A. Babaev[1], R.K. Arslanov[1], P.P. Khokhlachev[1],
T.R. Arslanov[1], , E.I. Terukov[2], A.K. Filippov[3]
[1]Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center Russian Academy of Sciences, Makhachkala
[2]Ioffe Physical -Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St.Petersburg
[3]PLASMAS Limited Company St. Petersburg

The effect hydrostatic pressure of up to 9 GPa has on the electrical behavior of polymer composites based on multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) is investigated at room temperature. The ratio $R_{9GPa}/R_0 \approx 7$ for samples with resistance in the kilo-ohm range is higher than for samples in the ohm range. Pressure-inducted MWCNT features at $P \approx 1.5$ GPa are associated with the deformation of the circular form of nanotube walls, in agreement with theoretical predictions. Measurements of direct and revers resistance and current voltage characteristics under pressure demonstrate the reversibility of electrophysical properties, which could find practical application in creating pressure sensors.

СЕКЦИЯ 4
ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

УДК 621.385.21

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАНАРНОЙ МНОГООСТРИЙНОЙ АВТОЭМИССИОННОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНКИ ГРАФЕНА НА SiC

Житяев И.Л.[1], Агеев О.А.[1], Светличный А.М.[1], Спиридонов О.Б.[2], Кузьменко А.Н.[1]

[1]Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог
[2]Южный федеральный университет, Научно-конструкторское бюро моделирующих и управляющих систем, Таганрог
jityaev.igor@gmail.com

Исследование посвящено моделированию матричных планарных автоэмиссионных катодов острийной формы на основе графена на полуизолирующем карбиде кремния. Получено распределение напряженности электрического поля в исследуемой структуре. Выявлено условие экранирования в планарной матричной структуре, и предложен способ его устранения.

Введение

Интерес к графеновой электронике обусловлен его исключительными геометрическими, электрическими, механическими и температурными свойствами, расширящими сферу его применения [1-3]. Перспективным направлением исследований пленок графена является автоэмиссионная микро- и наноэлектроника терагерцового диапазона. [4]. Недостаток существующих автоэмиссионных катодов - нестабильность автоэмиссионного тока из-за локального перегрева, адсорбции и десорбции молекул остаточных газов, ионной бомбардировки катода [5, 6]. Для автоэмиссионных катодов на основе углеродсодержащих материалов свойственна повышенная устойчивость к разрушающим факторам [7]. Карбид кремния обладает высокой теплопроводностью, устойчивостью в широком диапазоне температур и к радиации, возможностью получения графена на всей поверхности пластины методом термической деструкции карбида кремния в вакууме [8, 9]. Стабильность работы автоэмиссионных катодов во многом определяется однородностью распределения напряженности поля в межэлектродном промежутке. В ряде работ показано, что при высоких напряженностях поля эмиссия с поверхности катода неоднородна, даже появляются «светящиеся кольца» по периметру катода в предпробойном режиме на эмиссионном изображении [10]. Природа этого явления еще недостаточно изучена и, скорее всего, связана с неоднородностью распределения напряженности поля. Поэтому выявление факторов, влияющих на распределение поля между катодом и анодом, особенно в матричных наноразмерных структурах является актуальной задачей вакуумной эмиссионной наноэлектроники.

Целью работы является исследование эффекта экранирования в матричных наноразмерных автоэмиссионных структурах планарного типа в форме острия на основе полуизолирующего карбида кремния с пленкой графена на поверхности.

Конструкция

Для получения напряженности электрического поля, достаточной для начала эмиссии применяют острийные, лезвийные, пленочные, торцевые и матричные на их основе конструкции автоэмиссионных катодов. Наибольшей кривизной поверхности обладают автоэмиссионные катоды в форме острия, позволяющей получить необходимые высокие значения напряженности электрического поля для начала эмиссии. Важной задачей является разработка энергоэффективных наноразмерных автоэмиссионных структур с низким порогом автоэлектронной эмиссии [5, 11].

Применение матричных автоэмиссионных катодов позволяет получать высокие значения силы тока, которая пропорциональна числу катодов в матрице. Плотность автоэмиссионных катодов на единице площади определяется влиянием эффекта экранирования.

Общий вид матричной автоэмиссионной структуры планарного типа представлен на рисунке 1.

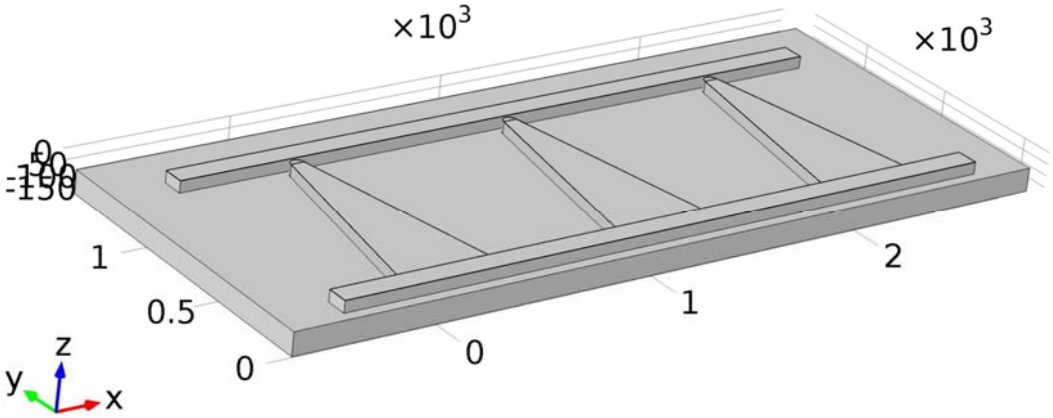


Рисунок 1 – Модель матричной планарной автоэмиссионной структуры на основе пленок графена на полуизолирующем карбиде кремния

Моделирование и результаты

Моделировние конструктивных параметров автоэмиссионных структур позволяет уменьшить трудоемкость и снизить затраты на их изготовление и исследования [12, 13]. Трехмерное моделирование распределения напряженности электрического поля проводилось с использованием программного обеспечения «Comsol multiphysics» с граничными условиями: на границе катода – U_c = const; на границе анода – U_a = const; на границе эмиссионной ячейки – U_e = 0.

Выявлено, что при напряжении 10 В напряженность электрического поля достигает значений порядка 10^9 В/м. При этом, проявляется неоднородность распределения поля вдоль острий автоэмиссионных катодов (рисунок 2).

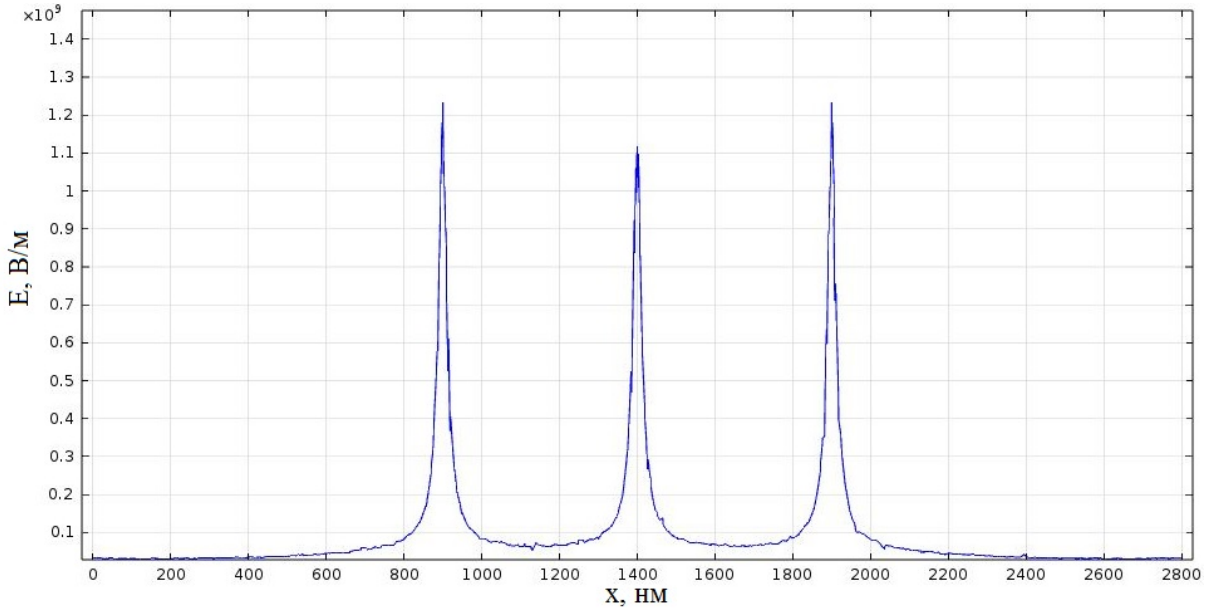


Рисунок 2 – Эффект экранирования в планарной матричной автоэмиссионной структуре

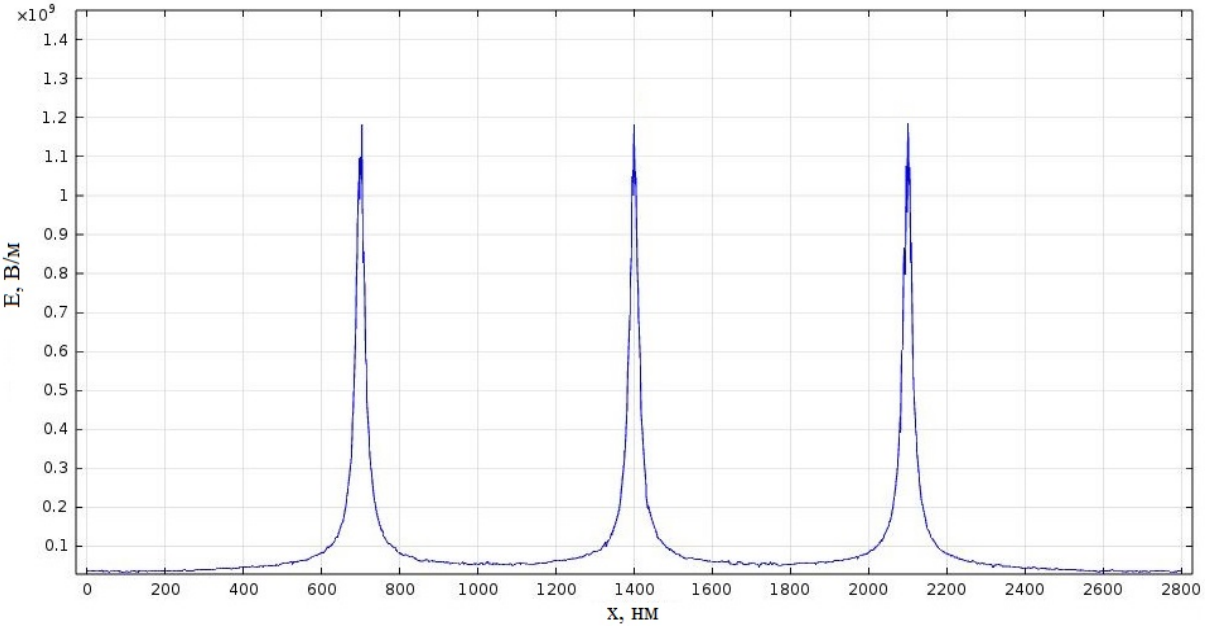


Рисунок 3 – Отсутствие эффекта экранирования в планарной матричной автоэмиссионной структуре

С целью устранения неоднородности электрического поля увеличивалось расстояние между эмиттерами. В результате установлено, что эффект экранирования в рассматриваемой структуре отсутствует при расстоянии между центрами автоэмиссионных катодов от 700 нм и более. На рисунке 3

представлено распределение напряженности электрического поля вдоль планарных автоэмиссионных катодов, когда отсутствует эффект экранирования.

Выводы

В результате моделирования получено распределение напряженности электрического поля в планарной матричной автоэмиссионной структуре на основе пленок графена на полуизолирующем карбиде кремния. Выявлена неоднородность напряженности электрического поля. Определены условия отсутствия эффекта экранирования поля.

Исследование выполнено в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (Задание №16.1154.2014/K). Результаты работы были получены с использованием инфраструктуры Центра коллективного пользования и научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

Литература

1. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / Novoselov K.S. Geim, A.K. Morozov, S.V. Jiang D [et. al.] // Nature. – 2005. – Vol. 438. – P. 197-200.
2. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar [et. al.] // Science. – 2008. – Vol. 321. – P. 385-388.
3. Electronic transport in two-dimensional graphene / S. Das Sarma, Sh. Adam, E.H. Hwang [et. al.] // Reviews of Modern Physics. – 2011. – Vol. 83. – P. 407-470.
4. Characterization of the field emission cathodes based on the graphene films on SiC / R.V. Konakova, O.B. Okhrimenko, A.M. Svetlichnyi [et. al.] // Semiconductors. – 2015. – Vol. 49. – P. 1278-1281.
5. Electrical Stability and Life of the Heated Field Emission Cathode / W.P. Dyke, F.M. Charbonnier, R.W. Strayer [et. al.] // Journal of Applied Physics. – 1960. – Vol. 31. – P. 790-805.
6. Todokoro H., Saitou N. and Yamamoto Sh. Role of ion bombardment in field emission current instability // Japanese Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol. 21. – P. 1513-1516.
7. The current stability of field emission cathodes of carbon nanotubes under ion bombardment / V.S. Bormashov, A.S. Baturin, K.N. Nikolskiy [et. al.] // Surface and Interface Analysis. – 2007. – Vol. 39. – P. 155-158.
8. Radiation hardness of wide-gap semiconductors (using the example of silicon carbide) / A.A. Lebedev, V.V. Kozlovski, N.B. Strokan // Semiconductors. – 2002. – Vol. 36. – P. 1270-1275.

9. Comparative characteristics of the Raman scattering spectra of graphene films on conductive and semi-insulating 6H-SiC substrates / R.V. Konakova, E.Yu. Volkov, A.M. Svetlichnyi [et. al.] // Semiconductors. – 2013. – Vol. 47, Iss. 6. – P. 812-814.
10. Batrakov A.V., Proskurovskii D.I. Nature of the "Ring effect" in intense field emission // Technical physics letters. – 1999. – Vol. 25. – P. 444-447.
11. Fursey G.N., Petrick V.I., Novikov D.V. Low-threshold field electron emission from carbon nanoclusters formed upon cold destruction of graphite // Technical Physics. – 2009. – Vol. 54. – P. 1048-1051.
12. Modelling of the influence of a pointed field emission cathode design from the silicon carbide with graphene film on the electric field strength / A.M. Svetlichnyi, O.A. Ageev, I.L. Jityaev [et al.] // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 752-753. – P. 163-167.
13. Volkov E., Jityaev I., Kolomiitsev A. Design features of matrix nanoscale pointed graphene/SiC field emission cathodes // IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 93. P. 012031-5.

SIMULATION OF PLANAR MATRIX TIP FIELD EMISSION STRUCTURE ON THE BASIS OF GRAPHENE ON SIC

Jityaev I.L.[1], Ageev O.A.[1], Svetlichnyi A.M.[1], Spiridonov O.B.[2], Kuzmenko A.N.[1]

[1]Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Electronic Equipment Engineering, Southern Federal University, Taganrog
[2]Scientific and Design Bureau of Modelling and Controlling Systems, Southern Federal University
jityaev.igor@gmail.com

Research is devoted to simulation of matrix planar tip field emission cathodes on the basis of graphene on semiinsulating silicon carbide. The distribution of the electric field strength in the test structure was produced. Conditions of screening effect in a planar matrix structure and way of eliminate was found.

УДК 669:53 : 539.21.072 : 536.42

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСПЛАВОВ ЗОЛОТО-МЕДЬ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

Мясниченко В.С.[1,2], Колосов А.Ю.[1], Соколов Д.Н.[1], Сдобняков Н.Ю.[1]

[1]Тверской государственный университет, Тверь
[2]АО «Научно-производственная компания «Катрен», Новосибирск
virtson@gmail.com, nsdobnyakov@mail.ru

В статье рассматриваются результаты молекулярно-динамического моделирования стабильности ГЦК фазы в биметаллических нанокластерах золото-медь, полученные с использованием межатомного потенциала сильной связи. Показано, что замещение центральных атомов меди ядром из атомов золота увеличивает температуру начала структурного фазового превращения в нанокластерах, имеющих начальную форму кубооктаэдра. Стабильность модельных наносплавов в значительной степени зависит от их состава.

В мире наблюдается возрастающий интерес к пониманию процессов, управляющих формированием внутреннего строения наноразмерных биметаллических сплавов (nanoalloys) и интерметаллидов [1-5]. Понимание и контроль структурного и механического поведения биметаллических наносплавов имеет решающее значение для практического применения в таких областях, как целенаправленный дизайн новых материалов с заданными механическими, магнитными и оптическими свойствами, низкоэнергетических электронных устройств и катализаторов с настраиваемыми свойствами [5-11].

С помощью метода молекулярной динамики исследован процесс нагревания наночастиц Au_nCu_{55-n} со структурой «ядро-оболочка» при $n \le 24$. Рассмотрено магическое число атомов $N = 55$, при которых ГЦК кластер имеет форму кубооктаэдра с центральным (центрирующим) атомом. Исследуемая форма кубооктаэдра является одной из наименее стабильных для монометаллических кластеров [12].

Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи (tight-binding potential) [13] с параметрами межатомного взаимодействия из [14]. В данном методе общая энергия системы рассчитывается как сумма зонной энергии (вклад, отвечающий притяжению атомов) и энергии отталкивания атомов. Начальное расположение атомов кластера определялось в виде блока ГЦК кристалла кубооктаэдрической формы. Затем модельную систему пошагово нагревали от $1\,\mathrm{K}$ до температуры структурно-фазового превращения (СФП) T_{cr}, при которой ГЦК фаза переходила в икосаэдрическую.

Температура в процессе моделирования определялась по средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростной модификации алгоритма Верле [15] с шагом по времени $h = 1{,}5$ фс. Моделирование проводилось в микроканоническом ансамбле на основе методов, изложенных в [16]. Точки структурной перестройки кластеров фиксировались по скачку координационного числа как функции температуры. Симметрия в ближайшем окружении атома определялась с помощью метода анализа общих соседей [17]. Кроме этого, дополнительно в течение всего времени эксперимента, параллельно с визуализацией трехмерной структуры кластера, рассчитывалась функция радиального распределения $g(r)$.

В работе [18] была показана возможность улучшения термической стабильности медного кластера путем замещения одного атома Cu металлическим атомом большего радиуса. При этом данный эффект требует значительного размерного несоответствия и не проявляется при использовании единичного атома Au ($r_0 < 0{,}3$ нм). В медных кластерах размером 147 атомов и менее СФП происходит при температурах близких к нулю. В процессе среднее координационное число по первой сфере увеличивается с 7,85 до 8,51 ($N = 55$ атомов) и с 8,98 до 9,47 ($N = 147$). Изменяется угловое и радиальное распределение атомов системы [18]. Проведенные нами вычислительные эксперименты позволяют делать вывод о существенном влиянии количества n атомов золота замещения в ядре наносплава с медной оболочкой на температуру его структурно-фазового превращения. При этом наблюдается нелинейная зависимость, представленная на рис. 1.

При размещении в центре медного наноразмерного кубооктаэдра атомов металла большего радиуса r_0 длина связи между атомами ядра и атомами оболочки увеличивается и наблюдается увеличение критической температуры T_{cr}. Для существенного увеличения параметра T_{cr} требуется использование не менее $n = 8 \div 9$ атомов золота в наночастице из 55 атомов. Можно отметить, что при $n > 17$ изменение значения T_{cr} с ростом n проявляется слабее.

Для изучения взаимосвязи между составом, потенциальной энергией и термодинамической стабильностью было рассчитано отношение (модуля) потенциальной энергии структур нанокластеров до СФП (кубооктаэдры) и после (икосаэдры). Энергия рассчитывалась для релаксированных структур во всем диапазоне составов (рис. 2).

Очевидно, что можно говорить о положительной корреляции между величинами на графиках на рис. 1 и 2. Наибольшей стабильностью при нагревании обладает наносплав $Au_{13}Cu_{42}$.

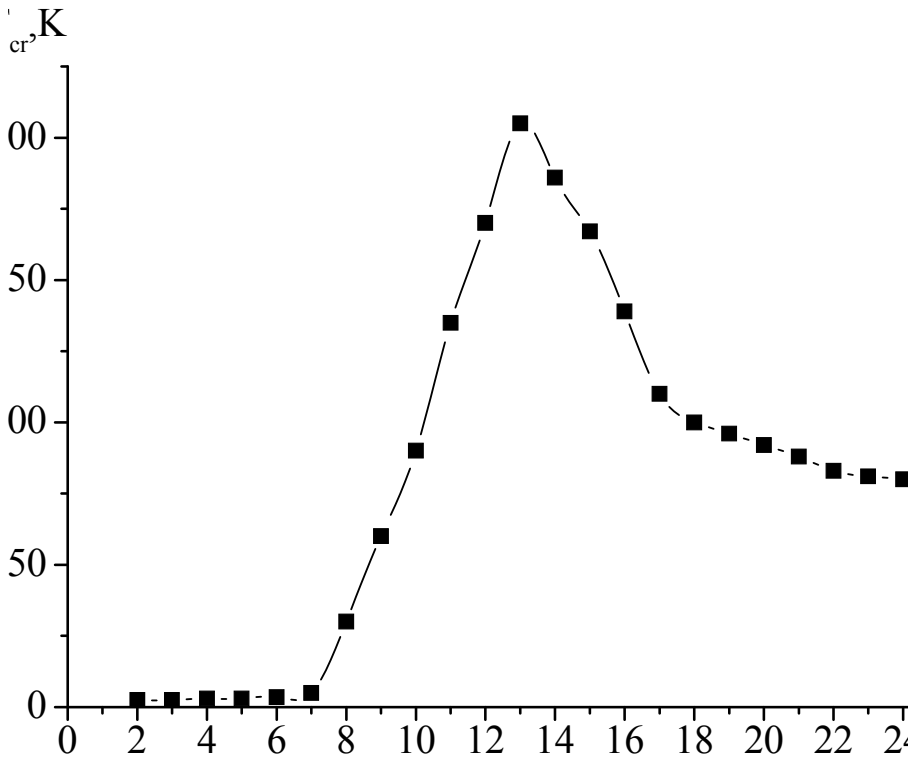


Рис. 1. Зависимость температуры структурного фазового перехода от количества атомов золота в наносплавах Au_nCu_{55-n} со структурой «ядро-оболочка»

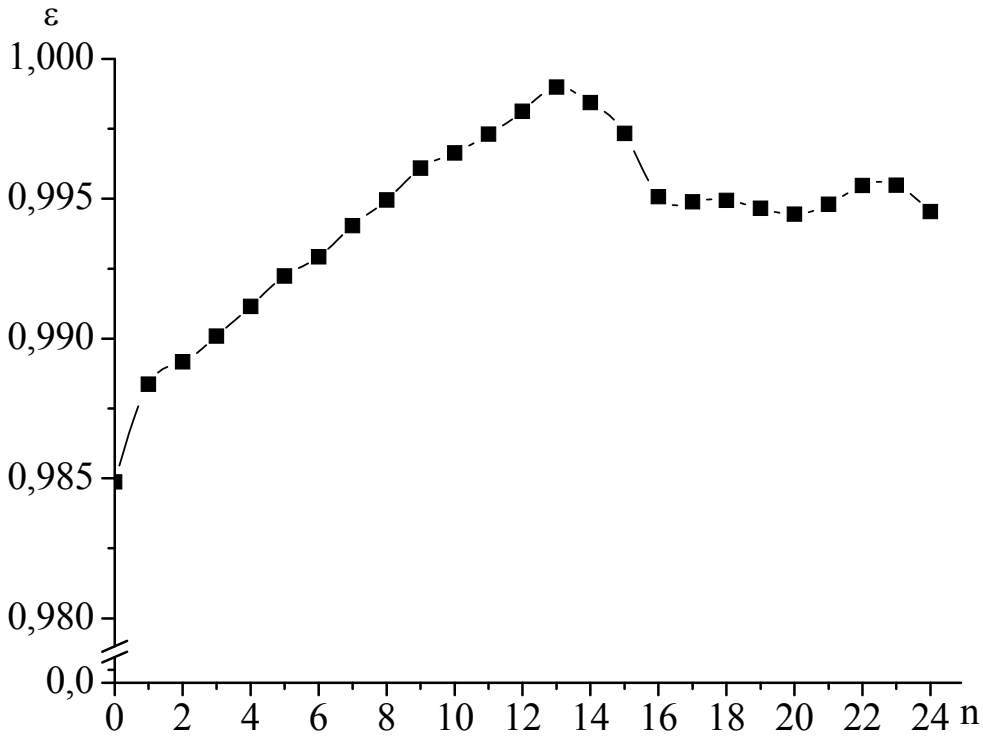


Рис 2. Зависимость относительного изменения потенциальной энергии $\varepsilon = U_{fcc}/U_{ico}$ наносплавов Au_nCu_{55-n} в процессе структурного фазового перехода от их состава

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-33-00742-мол-а).

Литература

1. Bochicchio D., Ferrando R., Panizon E. et al. Structures and segregation patterns of $Ag-Au$ and $Ag-Ni$ nanoalloys adsorbed on $MgO(001)$. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – V. 28. – № 6. – P. 064005-1-064005-13.
2. Yang Y., Zhao Z., Cui R. et al. Structures, thermal stability, and chemical activity of crown-jewel-structured $Pd-Pt$ nanoalloys. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – I. 20. – P. 10888-10895.
3. Pavan L., Baletto F., Novakovic R. Multiscale approach for studying melting transitions in $CuPt$ nanoparticles. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – № 17. –P. 28364-28371.
4. Martínez G., Tangarife E., Pérez M. et al. Magnetic properties of small cobalt-copper clusters. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. – V. 25. – № 21. – P. 216003-1-216003-7.
5. Myasnichenko V.S., Starostenkov M.D. Formation of fivefold axes in the fcc-metal nanoclusters. // Applied Surface Science. – 2012. – V. 260. – P. 51-53.
6. Langlois C., Li Z.L., Yuan J. et al. Transition from core-shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles. // Nanoscale. – 2012. – V. 4. – № 11. – P. 3381-3388.
7. Haug J., Dubiel M., Kruth H. et al. Structural characterization of bimetallic $Ag-Au$ nanoparticles in glass. // Journal of Physics: Conference Series. – 2009. – V. 190. – № 1. – P. 012124-1-012124-4.
8. Li Z.Y., Wilcoxon J.P., Yin F. et al. Structures and optical properties of 4-5 nm bimetallic $AgAu$ nanoparticles. // Faraday Discussions. – 2008. – V. 138. –P. 363-373.
9. Anandan S., Grieser F., Ashokkumar M. Sonochemical synthesis of $Au-Ag$ core–shell bimetallic nanoparticles. // The Journal of Physical Chemistry C. 2008. – V. 112. – I. 39. – P. 15102-15105.
10. Langlois C., Alloyeau D., Le Bouar Y. et al. Growth and structural properties of $CuAg$ and $CoPt$ bimetallic nanoparticles. // Faraday Discussions. – 2008. – V. 138. – P. 375-391.
11. Ferrer D., Torres-Castro A., Gao X. et al. Three-layer core/shell structure in $Au-Pd$ bimetallic nanoparticles. // Nano Letters. 2007. – V. 7. – I. 6. – P. 1701-1705.
12. Мясниченко В.С., Старостенков М.Д. Применение представления о структурных многогранниках заполнения координационных сфер в объемных кристаллах к проблеме поиска устойчивых форм нанокластеров. I. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т. 8. – № 2. – P. 49-52.

13. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
14. Karolewski M.A. Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals. // Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology. – 2001. – V. 153. – I. 3. – P. 239-255.
15. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I.1. – P. 98-103.
16. Pang T. An introduction to computation physics. – Cambridge: University Press, 2006. – 385 p.
17. Honeycut J.D., Andersen H.C. // Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. // The Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V. 91. – I. 19. – P. 4950-4963.
18. Мясниченко В.С., Старостенков М.Д., Котречко С.А., Яшин А.В. Компьютерное конструирование биметаллических медьсодержащих кластеров повышенной термической устойчивости. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т.10. – № 4. – С. 459-463.

SIMULATION OF THE THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF GOLD-COPPER NANOALLOYS WITH STRUCTURE TYPE «CORE-SHELL»

Myasnichenko V.S.[1,2], Kolosov A.Yu.[1], Sokolov D.N.[1], Sdobnyakov N.Yu.[1]

[1]Tver State University, Tver
[2]Scientific Production Company «Katren», Novosibirsk

The article discusses the results of molecular dynamics simulation stable fcc phase in the bimetallic gold-copper nanoclusters, produced using the tight-binding interatomic potential. It is shown that the substitution of the central core of copper atoms on gold atoms increases the temperature of the beginning of a structural phase transition in nanoclusters having initial octahedron shape. The stability of the model nanoalloys greatly depends on their composition.

УДК 538.975, 621.382.323

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСКРЕТНОГО ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ТРАНЗИСТОРА В САПР TANNER EDA ВЕРСИИ 16.0

Плотникова Е.Ю., Арсентьев А.В., Винокуров А.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Исследуется возможность использования моделей 15 и 16 уровня САПР Tanner EDA для моделирования характеристик тонкопленочных полевых транзисторов, изготовленных из различных материалов.

Моделирование характеристик разрабатываемого прибора – основная возможность снизить расходы на стадии НИР. Если структура прибора достаточно изучена, можно воспользоваться существующими Spice моделями, указывая при проектировании принадлежность прибора к конкретной модели. Если у разрабатываемой структуры Spice модель не разработана, требуются разноплановые исследования для создания новой модели. САПР Tanner EDA версии 16.0 позволяет как подключать встроенные модели, так и импортировать dll-описание прибора из сторонних приложений.

Одним из перспективных электронных приборов является тонкопленочный транзистор (thin film transistor, TFT). На сегодняшний день существуют 4 основных типа TFT: на аморфном кремнии, на поликристаллическом кремнии, на органических материалах и на прозрачных металлооксидах. Первым двум соответствуют модели 15 (61) и 16 (62) уровней из Tanner EDA. Для моделирования последних двух требуется либо использование другого САПР (например, TCAD Silvaco), либо генерация модели 3 уровня (экспериментальной) по измеренным характеристикам макетного транзистора с последующим подключением полученной модели в Tanner, либо написание «с нуля» собственной модели. В данной работе исследуется моделирование TFT на a-Si и поли-Si, а так же на прозрачных металлооксидах.

На рис.1 показана схема тонкопленочного транзистора с нижним расположением затвора. Приведенные геометрические размеры областей будут использоваться при моделировании. В транзисторе на a-Si и поли-Si канал изготавливается из аморфного и поликристаллического кремния, соответственно; подзатворным диэлектриком служит SiO_2; проводящие области – Al. В транзисторе на прозрачных металлооксидах исток, сток и затвор изготовлены из проводящего оксида металла (в данном случае – ZnO-SnO_2), подзатворный диэлектрик – TiO_2-SiO_2, канал – SnO_2-ZnO.

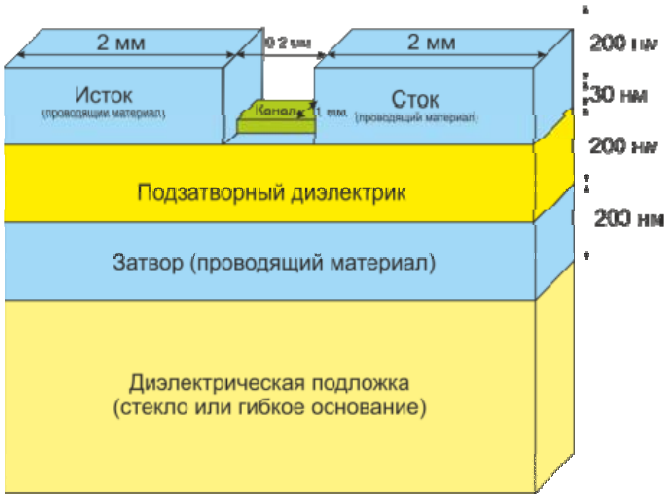
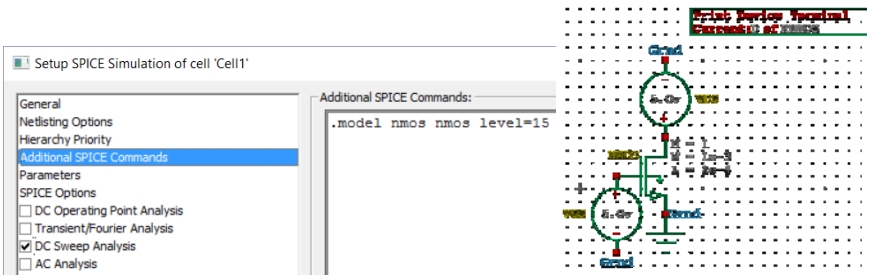


Рис. 1. Унифицированная схема тонкопленочного транзистора

Модель 15 уровня – это модель тонкопленочного транзистора с каналом из аморфного кремния (a-Si). Модель основана на классическом управлении зарядом в транзисторе, в котором токи и параметры прибора записываются как функции от прикладываемых смещений стока и затвора. В отличие от КНИ MOSFET, в a-Si тонкопленочных транзисторах при разогреве структуры во время работы возрастает ток утечки через подложку (с ростом температуры растет подвижность носителей заряда).



(а) (б)

Рис. 2. Строка задания уровня модели в редакторе S-Edit Tanner EDA (а) и схема измерения выходной и передаточной характеристики тонкопленочного транзистора (б)

В модели используются три электрода – сток, исток и затвор. Поскольку подложка в расчетах не учитывается, в модели не задаются паразитные диоды между подложкой и стоком и между подложкой и истоком. Площадь истока и стока, а также их периметры в расчете не используются, основными параметрами являются длина и ширина канала.

Параметры L, W и M – стандартные параметры MOSFET, температура T прибора задается в ^{o}C.

Модель 16 уровня описывает тонкопленочный транзистор на поли-Si. Она разработана на существующих моделях приборов добавлением параметров для масштабирования длинноканальных и короткоканальных приборов. В модели записаны эффекты, характерные для поли-Si тонкопленочных транзисторов: влияние перегиба характеристики, увеличение подвижности с ростом напряжения на затворе в области малой инверсии, токи в выключенном транзисторе, DIBL эффект (снижение потенциального барьера φb под затвором, вызванное напряжением на стоке), насыщение

скорости носителей заряда и последовательные сопротивления на истоке и стоке. DIBL эффект у тонкопленочных транзисторах более заметен, чем у классических MOSFET, следовательно его нельзя игнорировать даже в приборах с большой длиной канала.

Особенности модели 16 уровня:

1) Дрейфовая подвижность задается как функция от смещения затвора.

2) Действительная подвижность, рассчитанная для влияния ловушек, для малых Vgs (по квадратичному закону), для больших Vgs (постоянная).

3) Унифицированная модель на постоянном токе, в которой описаны все 4 режима при снижении длины канала до 4 мкм:

- утечки (термоэлектронная эмиссия),
- подпороговый режим (диффузионная модель),
- режим выше порога (аналогично монокристаллическому Si),
- перегиб (ударная ионизация с обратной связью).

4) Моделирование на переменном токе, в котором воспроизводится частотная дисперсия емкости затвора Cgc.

5) Автоматическая подстановка параметров модели для моделирования приборов с различной геометрией.

Для того чтобы подключить модель 15 или 16 уровня к исследуемому транзистору, в строке model прописывается уровень Level = 15 или Level = 16. По умолчанию длина канала L = 100 мкм, ширина канала W = 100 мкм. Температура прибора в данной модели 27°.

Модели 15 и 16 уровня относятся к **трехвходовым**. В них не используется выход на подложку, следовательно не моделируются диоды между стоком - подложкой и истоком – подложкой. Задание четвертого узла не повлияет на расчеты модели.

Настройки **транзистора** могут быть записаны как:

mname *drain gate source model [**L**=l] [**W**=w] [**NRS**=nrs] [**NRD**=nrd] [**M**=m] [**TEMP**=t]*

Параметры L, W, NRS, NRD, M и др. являются стандартными для всех MOSFET. Параметр TEMP – это температура прибора.

Основные параметры транзистора задаются после его имени или в описании модели, по которой рассчитываются его характеристики.

В строке «***m****name drain gate source bulk model [l=L] [w=W] …*» на первом месте стоит имя транзистора, далее расположены порты, к которым прикладываются управляющие напряжения.

Моделирование выходной и передаточной характеристик n-канальный транзистора по моделям 15 и 16 уровней проводится командой:

«*MNM Vdd N_1 Gnd nmos W=1m L=200u* »,

в которой MNM – имя транзистора; сток подключен к порту Vdd, узел N1 – затвор, исток заведен на землю, подложка в данном случае не задается. В качестве модели берется простой n-канальный транзистор (указывается имя модели, здесь – NMOS, может быть PMOS для p-канального транзи-

стора). Далее описываются основные геометрические размеры канала транзистора – длина L и ширина W.

Nrd – количество квадратов стока (используется в формуле, где Ом/□ умножается на Nrd), Nrs – количество квадратов истока (используется в формуле, где Ом/□ умножается на Nrs), M – множитель, который задает количество транзисторов, которые можно расположить параллельно (по умолчанию равен 1).

Настройки **моделирования** проводятся в начале кода программы и задаются командой «.model»:

.model *modelname type [level=L] [parameter=value [parameter=value [...]]]*

где modelname – имя модели,

type – тип прибора,

level – уровень модели (задается числом, в нашем случае level=15 или 16),

parameter = value – задаются настройки параметров модели для исследуемой схемы.

Эквивалентная схема для Level 15

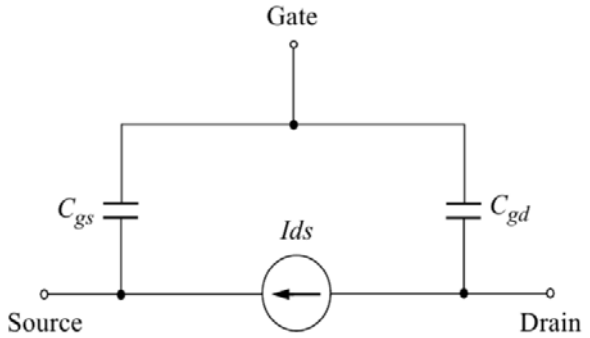


Рис. 3. Эквивалентная схема тонкопленочного транзистора на аморфном кремнии

Для исследования характеристик транзистора его подключают к источникам напряжения:

«***VV1*** *Vdd Gnd DC 5*» – источник управляет напряжением на стоке, Vdd – положительный терминал, Gnd – отрицательный терминал, исследование проводится на постоянном токе (DC), разность потенциалов между Vdd и Gnd равна 5 В.

«***VV2*** *N_1 Gnd DC 5*» - источник управляет напряжением на затворе, N_1 – положительный терминал.

Исследование **на постоянном токе** задается командой:

«***.dc*** *lin VV1 0 10 0.5 SWEEP lin VV2 0 5 1.0*»

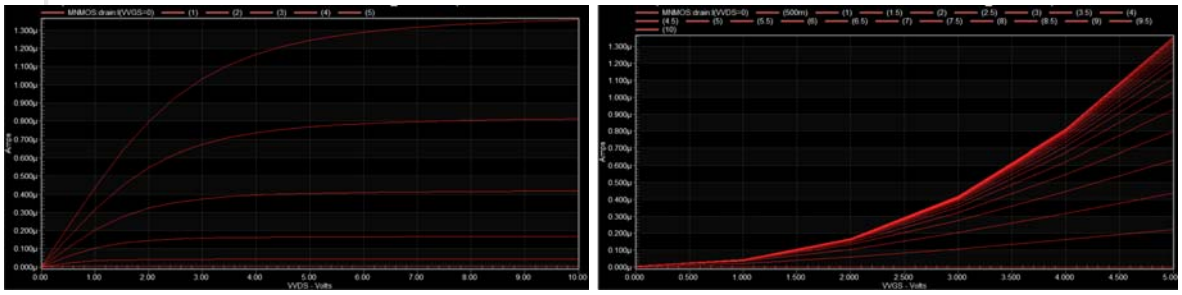
где напряжение сток-исток меняется с шагом 0.5 В от 0 до 10 В, напряжение затвор-исток меняется от 0 до 5 В с шагом 1 В.

Для выведения графиков выходной и переходной характеристик на экран используется команда «***.PRINT*** *DC ID(MNM)*», которая строит зависимости тока стока ID на постоянном токе от напряжений, подаваемых на транзистор MNM.

Команда на завершения процесса моделирования «***.end***».

```
* SPICE export by:  S-Edit 16.01
* Export time:      Sat Apr 16 20:17:42 2016
* Design:           discret_TFT
* Cell:             Cell1
* Interface:        view0
* View:             view0
* View type:        connectivity
* Export as:        top-level cell
* Export mode:      hierarchical
* Exclude empty cells: yes
* Exclude .model:   yes
* Exclude .end:     no
* Exclude simulator commands:     no
* Expand paths:     yes
* Wrap lines:       no
* Root path:        D:\Tanner\На статью Нальчик 2016\S-Edit\discret_TFT
* Exclude global pins:   no
* Exclude instance locations: no
* Control property name(s): SPICE

********* Simulation Settings - General Section *********

***** Top Level *****
MNMOS N_1 N_2 Gnd 0 NMOS  L=2e-4 W=1e-3 AD=6e-3 AS=6e-3 PD=1e-2 PS=1e-2
VVDS N_1 Gnd  DC 5 $ $x=700 $y=700 $w=400 $h=600 $r=180
VVGS N_2 Gnd  DC 5 $ $x=300 $y=-200 $w=400 $h=600
.PRINT    ID(MNMOS) $ $x=1800 $y=1300 $w=1800 $h=200

********* Simulation Settings - Analysis Section *********
.dc lin VVDS 0 10 0.5 SWEEP lin VVGS 0 5 1

********* Simulation Settings - Additional SPICE Commands *********
.model nmos nmos level=15 tox=0.2e-6

.end
```

Рис. 4. Автоматически сгенерированный листинг T-Spice описания схемы тонкопленочного транзистора на аморфном кремнии



(а) (б)

Рис. 5. Выходная (а) и передаточная (б) характеристики тонкопленочного транзистора на аморфном кремнии

Эквивалентная схема для Level 16

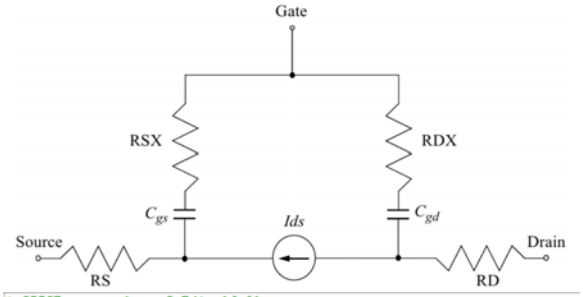
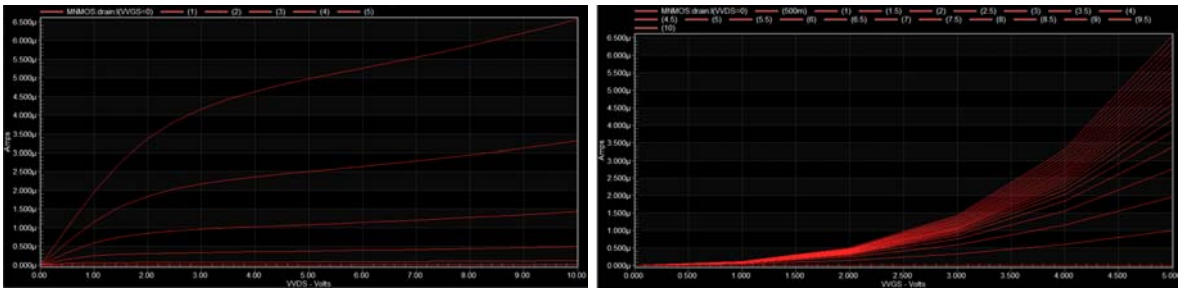


Рис.6. Эквивалентная схема тонкопленочного транзистора на поликристаллическом кремнии

```
* SPICE export by:  S-Edit 16.01
* Export time:      Sat Apr 16 20:17:42 2016
* Design:           discret_TFT
* Cell:             Cell1
* Interface:        view0
* View:             view0
* View type:        connectivity
* Export as:        top-level cell
* Export mode:      hierarchical
* Exclude empty cells: yes
* Exclude .model:   yes
* Exclude .end:     no
* Exclude simulator commands:     no
* Expand paths:     yes
* Wrap lines:       no
* Root path:        D:\Tanner\На статью Нальчик 2016\S-Edit\discret_TFT
* Exclude global pins:   no
* Exclude instance locations: no
* Control property name(s): SPICE

********* Simulation Settings - General Section *********

***** Top Level *****
MNMOS N_1 N_2 Gnd 0 NMOS  L=2e-4 W=1e-3 AD=6e-3 AS=6e-3 PD=1e-2 PS=1e-2
VVDS N_1 Gnd  DC 5 $ $x=700 $y=700 $w=400 $h=600 $r=180
VVGS N_2 Gnd  DC 5 $ $x=300 $y=-200 $w=400 $h=600
.PRINT    ID(MNMOS) $ $x=1800 $y=1300 $w=1800 $h=200

********* Simulation Settings - Analysis Section *********
.dc lin VVDS 0 10 0.5 SWEEP lin VVGS 0 5 1

********* Simulation Settings - Additional SPICE Commands *********
.model nmos nmos level=16 tox=0.2e-6

.end
```

Рис. 7. Автоматически сгенерированный листинг T-Spice описания схемы тонкопленочного транзистора на поликристаллическом кремнии



(а) (б)

Рис.8. Выходная (а) и передаточная (б) характеристики тонкопленочного транзистора на поликристаллическом кремнии

Кроме аморфного и поликристаллического кремния в тонкопленочной транзисторной технологии развивается направление прозрачных транзисторов, в которых все области прибора изготавливаются из металлооксидов с заданными электрофизическими параметрами. Напрямую построить модель металлооксидного тонкопленочного транзистора в САПР Tanner EDA нельзя. Если использовать существующие модели Level 15 и Level 16, в первом случае невозможно задать величину подвижности в канале, во втором случае в модели отсутствуют параметры диэлектрической проницаемости канала и подзатворного диэлектрика. Следовательно, для моделирования характеристик прозрачных металлооксидных транзисторов необходимо подключать более мощные программные пакеты, например, TCAD Silvaco.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания министерства науки и образования РФ грант № 3.574.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в сфере научной деятельности.

DISCRETE THIN FILM TRANSISTOR MODELING IN CAD TANNER EDA V.16.0

Plotnikova E.Yu., Arsentiev A.V., Vinokurov A.A.

Voronezh State Technical University

The article explores the possibility of using the CAD Tanner EDA models level 15 and 16 to study the characteristics of the thin film field effect transistors made of different materials.

УДК 535.343; 535.44; 544.4;538.975

MODELING OF RADIATION ABSORPTION BY SOLAR CELL WITH PARTICULATE ACTIVE LAYER OF SILICON PARTICLES

Miskevich A.A., Loiko V.A.

Stepanov Institute of physics of the National
Academy of Sciences of Belarus, Minsk
loiko@dragon.bas-net.by

Simulation of absorption by a concentrated particulate structure consisting of nano- and submicron sized spherical silicon particles is made on the basis of the developed model, which takes into account multiple scattering of waves. The spectral and integral over the solar spectral irradiance "Global tilt" ASTM G173-03 absorption coefficient of multilayer are investigated for the wavelength range 0.28μm≤λ≤1.12μm.The numerical results for different mono- and multilayered structures are presented. It is demonstrated that in some narrow spectral intervals with the width about 10 nm more than 100 fold increasing in the spectral absorption coefficient can be implemented.

Photovoltaic (solar) cells are the subject of intensive theoretical and experimental investigations in the last decades. That is caused by increasing importance of "green", renewable, and non-fossil energy sources. However, relatively high-cost of the energy production is one of the restrictive factors for wide usage of such sources [1].

The silicon is one of the most used materials for solar cells production. Because it is a nondirect gap semiconductor, the probability of an electron transition from valence to conduction band due to photon absorption is small. Therefore, to increase absorption of light by a homogeneous silicon layer, it is necessary to increase its volume. This reduces the efficiency of solar cell due to the diffusion length limitation.

Instead of increasing the volume of homogeneous silicon layer, it is possible create the layered particulate structure (multilayer) of active layer and estimated the possible gain of absorption [2]. Such a layer consists of a number of plane-parallel monolayers of spherical silicon particles with sizes of the order of the diffusion length. That allows one simultaneously decrease reflection and increase absorption as compared with an ordinary homogeneous plane-parallel plate of silicon.

It can be expected, that absorption of light by a particulate structure can increase in the conditions of strong reillumination by particles. Such conditions occur when the particle sizes and distances between them are comparable with wavelengths of the incident light.

In the present work we examine the particulate system consisting of monolayers of ordered submicron silicon particles. The wavelength range from 0.28μm to 1.12μm and normal illumination of the cell are considered.

As a starting point for the simulation we consider the ordered monolayer with imperfect lattice from monodisperse homogeneous spherical particles at normal illumination by the plane wave. In the conditions of only zero diffraction order the spectral absorption coefficient A_{ml} of monolayer is calculated by the equation

$$A_{ml} = 1 - T_c - R_c, \tag{1}$$

where T_c and R_c are the coherent transmission and reflection coefficients of monolayer, which characterize direct transmittance and specular (backward in the considered case) reflectance. To calculate the coherent transmission T_c and reflection R_c coefficients of monolayer we use the quasicrystalline approximation (QCA) of the theory of multiple scattering of waves. Generally, the result of scattering depends not only on parameters of individual particles, but also on their spatial arrangement. In the QCA the spatial arrangement of particles is described by the radial distribution function (RDF) [3-6], which characterizes the probability of finding any particle at some distance relative to another one.

It is a challenge to find the RDFs for ordered monolayers (planar crystals) as applied to the QCA. We used method to calculate the RDFs of the spatially ordered monolayer of spherical particles developed in [5,6].

The approach developed allows one to calculate coherent transmission T_c and coherent reflection R_c coefficients which characterize direct transmittance and specular reflectance of layers with imperfect lattices, respectively [6]. The imperfection consists in the deviations of particle centers from perfect lattice points (other defects are not considered). Having results for monolayers obtained in the quasicrystalline approximation (QCA) we find characteristics of the multilayered systems by the transfer the matrix method (TMM) [2].

We considered influence of multiple scattering of waves on the absorption and compare absorption coefficients of the monolayer and the equivalent plane-parallel silicon plate. The equivalent plate has the same amount of material per unit surface area as the monolayer. Its thickness h is calculated as $h=2\eta D/3$, where η is the monolayer filling factor. The calculations for the equivalent plate are performed with taking into account multiple beam interference using the equations based on the Fresnel formulas.

The integrated over the solar illumination spectrum absorption coefficients (integral absorption coefficients) of the monolayer $\langle A_{ml}\rangle$, multilayer $\langle A_{N_{ml}}\rangle$, and the equivalent plane-parallel plate $\langle A_{pl}\rangle$ are compared.

Integral absorption coefficients are determined as follows:

$$\langle A_L \rangle = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A_L(\lambda) w(\lambda) d\lambda \Big/ \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} w(\lambda) d\lambda \quad . \tag{2}$$

Here index L designates type of the considered layer: monolayer (ml), and plate (pl); $A_L(\lambda)$ is the spectral absorption coefficient of the layer, $w(\lambda)$ is the illumination spectrum of the source, wavelengths λ_1 and λ_2 specifies the considered spectral range. To compare the integral absorption coefficients of layers the relative absorption coefficient is used:

$$A_{rel} = \left(\left\langle A_{L_1}\right\rangle / \left\langle A_{L_2}\right\rangle - 1\right) \times 100\% . \quad (3)$$

Some data on the spectral absorption coefficients at different particle sizes in the wavelength range of small absorption index of silicon are presented below for monolayers with filling coefficients η=0.5 in Fig. 1. The results for plane-parallel equivalent plates are shown as well. The number of peaks in the absorption spectra of monolayer increases with the particle size growing.

Analysis shows that absorption coefficient of monolayer can increase or decrease with concentration. It grows up with the particle size and can be larger than the one of the corresponding equivalent plate. It means that more efficient light absorbers can be made using the particulate monolayers as compared with the homogeneous layers.

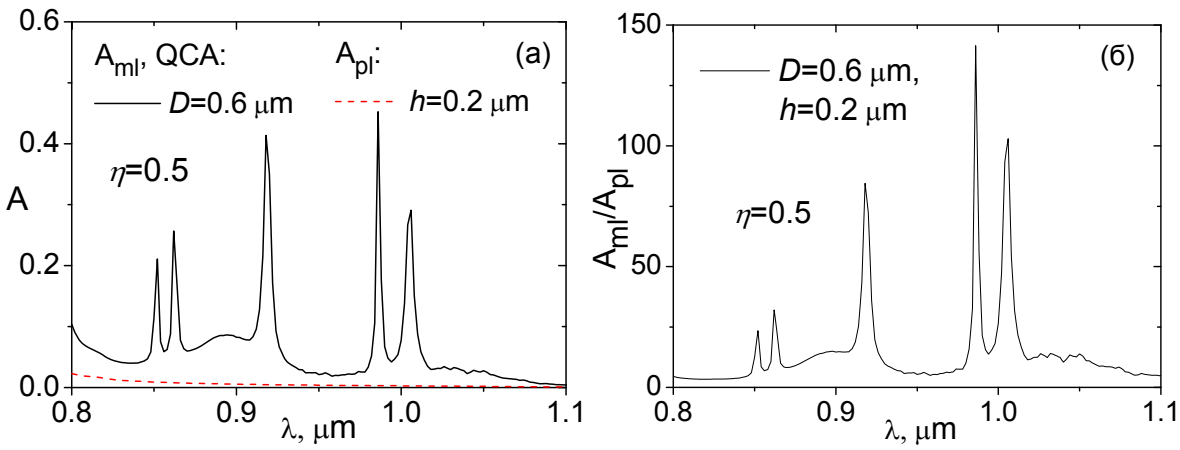


Fig. 1. Spectral absorption coefficients of monolayer A_{ml} with triangular lattice of c-Si-particles and the plane-parallel equivalent plate A_{pl} with the thicknesses h (a) and the relative absorption coefficient A_{ml}/A_{pl} (b)

Fig. 2 demonstrates influence of particle diameter D on the integral absorption in the range of small absorption index of material in the wavelength range 0.8 μm≤λ≤1.12 μm.

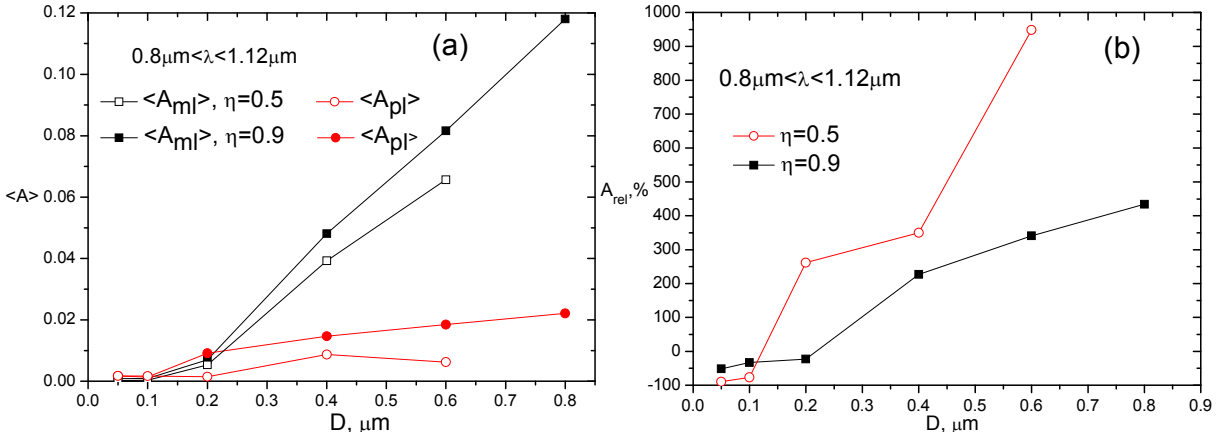


Fig. 2. Integral absorption coefficient $\langle A_{ml}\rangle$ of monolayer, integral absorption coefficient $\langle A_{pl}\rangle$ of the equivalent plate (a), and relative absorption coefficient A_{rel} (b) versus particle diameter D. Monolayer has triangular lattice, η=0.5 (unfilled symbols) and η=0.9 (filled symbols). 0.8 μm≤λ≤1.12 μm

The values of integral absorption coefficient $\langle A_{ml}\rangle$ and integral absorption coefficient $\langle A_{pl}\rangle$ grow with the particle size. The dependences are practically linear for D≥0.2 μm except for $\langle A_{pl}\rangle$ of plate which is equivalent to monolayer with η=0.5. The data of Fig. 2 (a) show that integral absorption coefficient of monolayer grows up with the filling coefficient increasing. The difference $\langle A_{ml,\eta=0.9}\rangle$-$\langle A_{ml,\eta=0.5}\rangle$ grows with the particle size increasing.The absorption efficiency characterized by the relative absorption coefficient A_{rel} is higher for monolayers of larger particles, especially in the range of small absorption index of material.

The significant part of incident light can be transmitted or reflected. It means losses in the absorption of the incident light. To reduce them the layered structure (multilayer) consisting of a stack of plane-parallel monolayers of particles can be used [2].

Simulation shows that, coherent reflection can increase with particle size and filling coefficient of the monolayer. It means the growing up of optical losses especially in the range of large absorption index. To reduce these losses the "gradient" multilayer can be used. One of the possible realizations of the solar cell based on gradient multilayer of active layer is described.

Conclusion

The spectral and integral absorption coefficients of ordered monolayer and multilayer of submicron spherical silicon particles are investigated. The effect of multiple scattering is studied. The simulation shows that the maximum absorption is close to unity for multilayers consisting of monolayers with low concentration of small particles. Absorption by monolayer of particles with diameter less than 50 nm is smaller than the one by the equivalent plate. It grows with particle size and become larger than absorption by plate. Integral absorp-

tion coefficient of particle concentration- and size-gradient multilayer can be more than 40% larger than the one of the non-gradient system of monolayers. The consideration we describe is applicable not only for silicon, but for other semiconductor materials as well.

References

1. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / edited by A. Luque, S. Hegedus. – 2nd ed. John Wiley & Sons, 2011. – 1132 p.
2. Miskevich A. A., Loiko V. A. Solar cells based on particulate structure of active layer: Investigation of light absorption by an ordered system of spherical submicron silicon particles // JQSRT. 2015.– Vol.167. –P. 23–39.
3. Ziman J.M. Models of Disorder. Cambridge: University press; 1979.
4. Ivanov A.P., Loiko V.A., Dick V.P. *Propagation of light in close-packed disperse media* / Minsk: Nauka i Tekhnika, , –1988.–191 p. (in Russian)
5. Miskevich A.A., Loiko V.A. Two-dimensional planar photonic crystals: Calculation of coherent transmittance and reflectance under the quasicrystalline approximation // JQSRT.–2011. Vol.112: –P.1082-89.
6. Miskevich A.A., Loiko V.A. Coherent Transmission and Reflection of a Two-Dimensional Planar Photonic Crystal // Journal of Experimental and Theoretical Physics. –2011, –V. 113, No. 1,–P.1–13.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ СОЛНЕЧНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ С АКТИВНЫМ СЛОЕМ ИЗ ЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

Мискевич А. А., Лойко В. А.

Институт физики им. Степанова
Национальной академии наук Беларуси, Минск
loiko@dragon.bas-net.by

На основе разработанной модели, которая учитывает многократные рассеяния волн, проведено моделирование поглощения в структуре, состоящей из нано- и сферических частиц субмикронных размеров кристаллического кремния. Рассмотрено спектральное и интегральное по солнечному спектру ASTM G173-03 поведение коэффициента поглощения многослойных структур в диапазоне длин волн $0.28\mu m \leq \lambda \leq 1.12\mu m$. Представлены численные результаты для различных моно- и многослойных структур. Показано, что в узких интервалах длин волн (до 10 нм) может быть реализовано более чем 100-кратное увеличение спектрального коэффициента поглощения.

УДК 661.143

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ СТЕКОЛ SCIGLASS ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Старцев Ю.К.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург

Приведено краткое описание базы данных SciGlass и определены основные направления ее применения при выборе материалов в микроэлектронике для капсулирования устройств, межслоевых разделителей, фильтров биологических сред и коллоидных систем, планарных и плоских волноводов (линз, сфер, граданов, селфо-ков), фотомасок, резисторов, фотошаблонов, акустических линз, стекелянных электродов и многого другого, без чего вряд ли возможен научно-технический прогресс будущего.

Введение

В сегодняшнем мире жесткой промышленной конкуренции основным направлением совершенствования любого производства является модернизация известных и создание новых технологических процессов.

Заметную долю занимают стеклообразные материалы, среди которых оксидные стекла являются наиболее распространенными, продолжают порождать все новые и новые практические приложения. В наступившем веке уже появились новые, неожиданные их использования в технических решениях, где только стекло и может быть применено. Вот уж, действительно, прав оказывается Ричард Фейнман, начавший в своей известной лекции [1] современный нам нанобум: «…возможно, сверхмалые механизмы следовало бы изготовлять из аморфных веществ, обладающих высокооднородной структурой (типа пластиков или стекол)».

Хотя пик интереса к стеклам новых составов, видимо, уже пройден, поиск подходящего для той или иной задачи стекла, обладающего заданным набором свойств, или контроль адекватности выполненных измерений некоторого свойства стекла опубликованным ранее данным, все еще будет важен для настоящего исследователя. Это обстоятельство и побудило автора кратко изложить возможности базы данных [2], свидетелем разработки и одним из первых пользователей которой он был. Последнее обстоятельство могло бы сыграть субъективную роль при выборе именно этой базы из имеющихся на рынке баз японского, французского, итальянского и американского происхождения, если бы не убедительно более широкий охват источников исходных данных и более широкий охват области составов стекол методами расчетов свойств.

Структура и возможности базы данных SciGlass

Эта система позволяет пользователю быстро найти необходимые данные по свойствам неорганических стекол или выбрать составы стекол, имеющие некоторый заданный набор свойств (кроме металлических стекол) из огромного множества данных, опубликованных с конца 19-го века по 2008 год. Она также обеспечивает обработку данных некоторым, принятым в данной области способом, а также обладает способностью прогнозировать свойства стекол таких составов, которые еще не изучены. Схематическая структура системы SciGlass представлена на рис. 1.

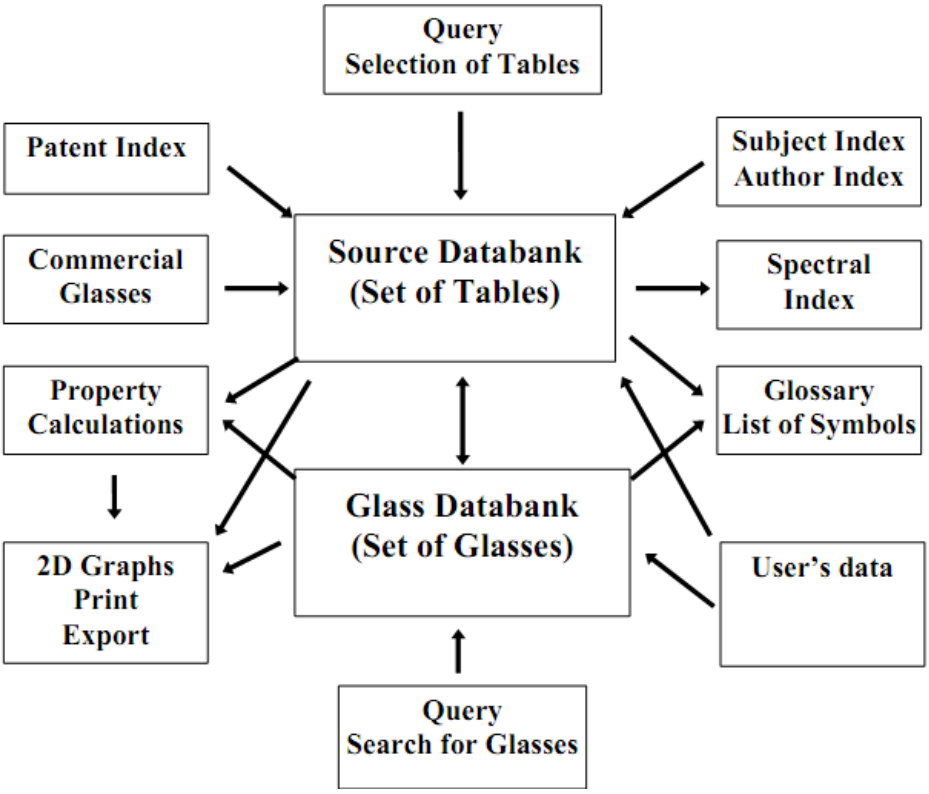


Рис. 1. Структура системы SciGlass

По существу, как видно из рис. 1, база состоит из двух баз данных:

✓ SOURCE DATABANK содержит всю фактическую информацию о свойствах стекол и особенностях экспериментальных процедур при их получении.

✓ GLASS DATABANK содержит специально подобранные и обработанные данные, что обеспечивает эффективный поиск именно тех стекол, чьи составы и свойства наилучшим образом удовлетворяют условиям, сформулированным пользователем при запросе.

Работа с SciGlass (после знакомства с ее основными особенностями и возможностями, которые приведены на рис. 2), как правило, начинается с выбора интересующих пользователя таблиц, или выбор нужного набора стекол, обладающих некоторым набором свойств, или, наконец, расчет величины свойства стекла заданного состава. Каждая таблица в базе данных

SciGlass представляет собой набор составов стекол и их свойств, взятых из определенного источника. Заголовок таблицы содержит краткое описание используемых экспериментальных процедур и ссылку (или несколько ссылок, если авторы данных опубликовали свои результаты в нескольких источниках).

Если требуется найти таблицы данных, удовлетворяющих нескольким требованиям, нужно использовать запрос "поиск таблицы" (в главном меню пункт запрос Search for Tables). При нажатии на кнопку запуска, пользователь получает список таблиц. В первой колонке вы увидите цифры кода таблиц. Двойной щелчок на выбранной строке в списке таблиц вызывает необходимую таблицу. Следует иметь в виду, что цифры кода могут оказаться довольно удобным способом анализа данных в тех случаях, когда вы хотите вернуться к просмотренным таблицам в будущем. Для этого достаточно, вызвав команду меню "Code numbers of tables", ввести требуемый номер таблицы. Для поиска таблиц, удовлетворяющих заданным требованиям, можно использовать несколько индексов, если нажать на кнопку «запрос» и выберите, например, «Авторский указатель», «Предметный указатель», «Товарный знак» или «Патенты».

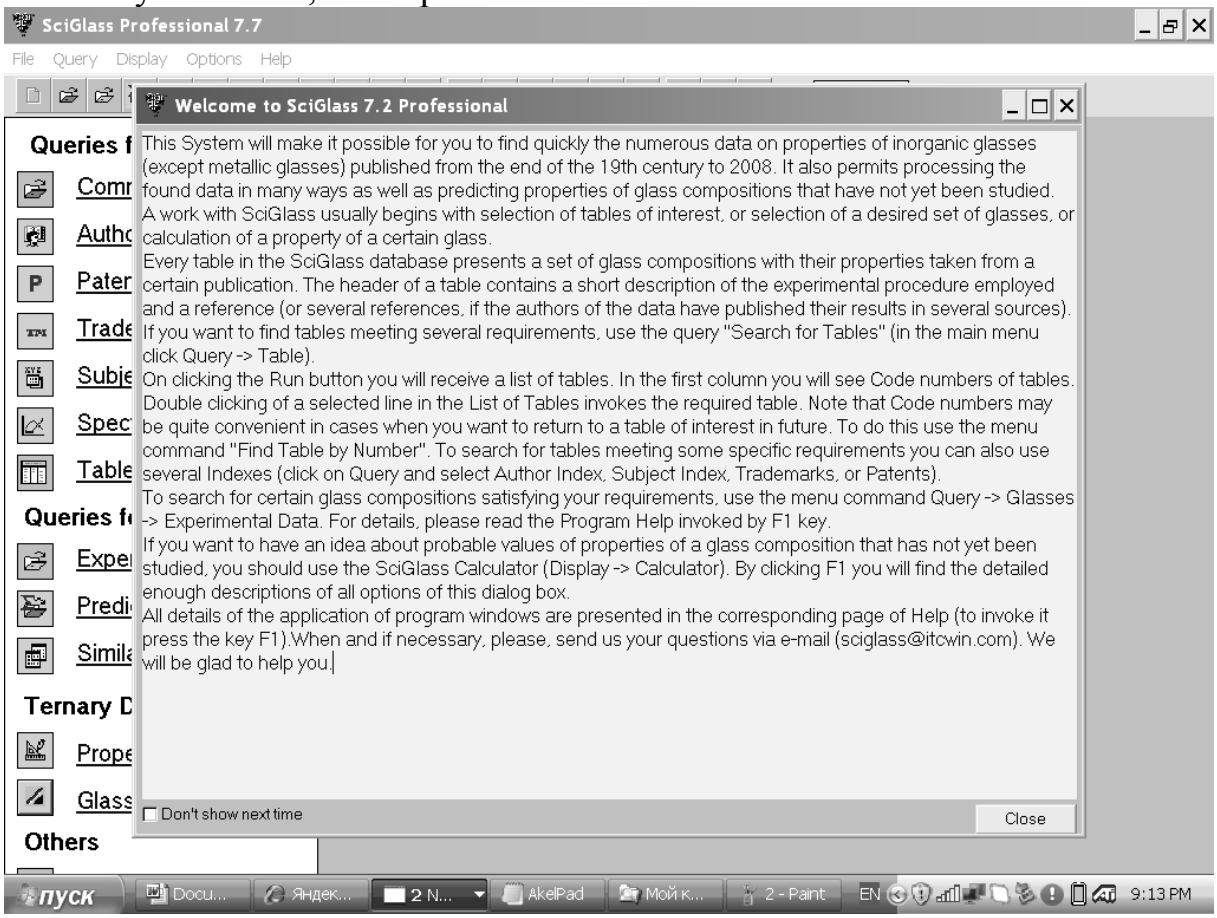


Рис. 2. Заставка SciGlass при открытии программы (пояснения см. по тексту)

Система SciGlass содержит ряд блоков-подпрограмм (см. рис. 1), позволяющих пользователю извлекать и обрабатывать информацию, содержащуюся в обеих банках данных, по большому списку свойств стекол (см. таблицу 1). Кратко, особенности этих блоков состоят в следующем.

Таблица 1. Краткий перечень свойств, приведенных в SciGlass, и число таблиц по каждому из них

Item	Count		Item	Count
Number of glasses	360293		Acoustical properties	69
By Number of Components			Chemical durability	3523
One-component	4726		Crystallization	4193
Binary	63453		Density	7888
Ternary	152392		Dielectric properties	1584
Four-component	44830		Diff., permeat., & solub. of gases	345
Others	94892		Elastic properties	1650
By Systems			Electrical resistivity	4927
Oxide	268208			
Silicate (>=45 mol.% SiOв)	111482		Glass formation	4378
Borate (>=45 mol.% BвOг)	36039		Heat capacity	637
Germanate (>=45 mol.% GeOв)	10428		Internal friction	312
Phosphate (>=40 mol.% PвOе)	22323		Ion diffusion	408
Tellurite (>=30 mol.% TeOв)	16355		Magnetic properties	504
Halide	16506		Optical properties	5962
Chalcogenide	36559		Optical Spectra	12214
By Properties				
Acoustical properties	275		Thermal conductivity	325
Chemical durability	32912		Thermal diffusivity	112
Crystallization	24159		Thermal endurance	201
Density	78550		Diff., permeat., & solub. of gases	345
Dielectric properties	10903		Optical properties	67865
Elastic properties	14075		Srtess-optic coef.	1183
Electrical resistivity	41562		Strength	3558
Glass formation	72316		Surface tension	5089
Heat capacity	3211		TEC	55186
Internal friction	1499		Viscosity	35295
Ion diffusion	2039		Visc. standard points	1629
Microhardness	13290		Volatilization	863

SELECTION OF TABLES (выбор таблицы в соответствии с запросом). При формировании запроса, состоящего из сложных условий (критериев), пользователь получает список таблиц экспериментальных данных, удовлетворяющих условиям запросов и детали экспериментальных результатов. Пользователь может выбрать любой объект(ы) из предложенного списка для отображения данных или просмотреть данные в форме, приведенной в первоисточнике. Составы стекол могут быть выражены в мольных долях, атомных или массовых процентах или в долях молярный

вес/атомная доля, используемых в исходных данных. В заголовке каждой таблицы пользователь может найти информацию о методах и процедурах получения стекла, подготовки образцов и основных деталях измерений, а также ссылки на публикации, в которых приведены данные в этой таблице.

Запрос «Поиск стекол». Из условий запроса, пользователь получает список таблиц со стеклами, удовлетворяющими содержащейся в запросе информации о составе стекла и величине заданного свойства. Пользователь может выбрать объекты и тип выражения состава стекла, а также способ отображения данных: табличная форма, напечатанный документ или графическая зависимость выбранных ординаты и абсциссы.

Остановимся еще на нескольких видах запросов (весь список возможных запросов приведен на рис. 3), часто требующихся тем, кто подбирает стекло, подходящее для того или иного применения в микроэлектронике.

«PATENT INDEX» помогает максимально эффективно использовать информацию о свойствах стекол, содержащуюся в опубликованных патентах и сертификатах авторов.

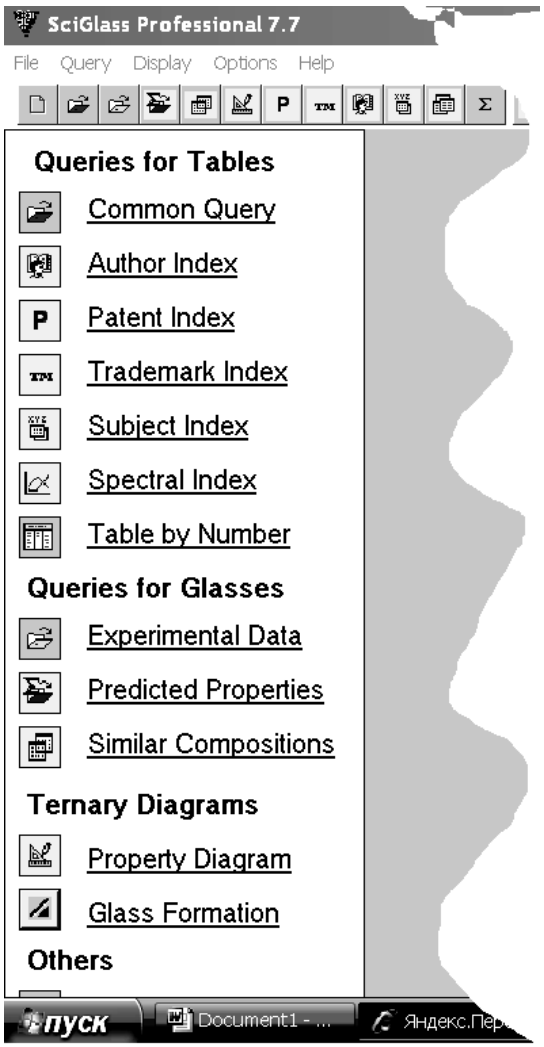


Рис. 3. Список запросов, выбираемых пользователем в соответствии с характером задачи

«TRADEMARK INDEX» – специ-альная опция позволяет пользователю легко найти всю информацию о коммерческих стеклах, содержащихся в базе. Следует подчеркнуть, что в базе данных SciGlass представлены свойства только тех промышленных стекол, для которых авторам-разработчикам удалось найти составы стекол.

Запрос, представленный на рис. 3 символом **Σ**, поясняется в открывающемся вниз меню как «POPERTY CALCULATIONS». Большое количество существующих методов расчетов свойств стекол по составу (см. рис. 4 а) включенных в программу (в частности, составы, содержащие любой из 64 оксидов Периодической системы элементов и композиции, содержащие любой из 16 атомов халькогенидов), были специально разработаны для использования в системе SciGlass. Пользователь может сравнить результаты расчетов для дан-

ного свойства с экспериментальными данными и, таким образом, проверить степень достоверности каждого метода в некотором интервале составов (см. пример на рис. 4 б) и выбрать бале подходящий для расчета интересующего стекол в известных границах диапазона желаемых составов.

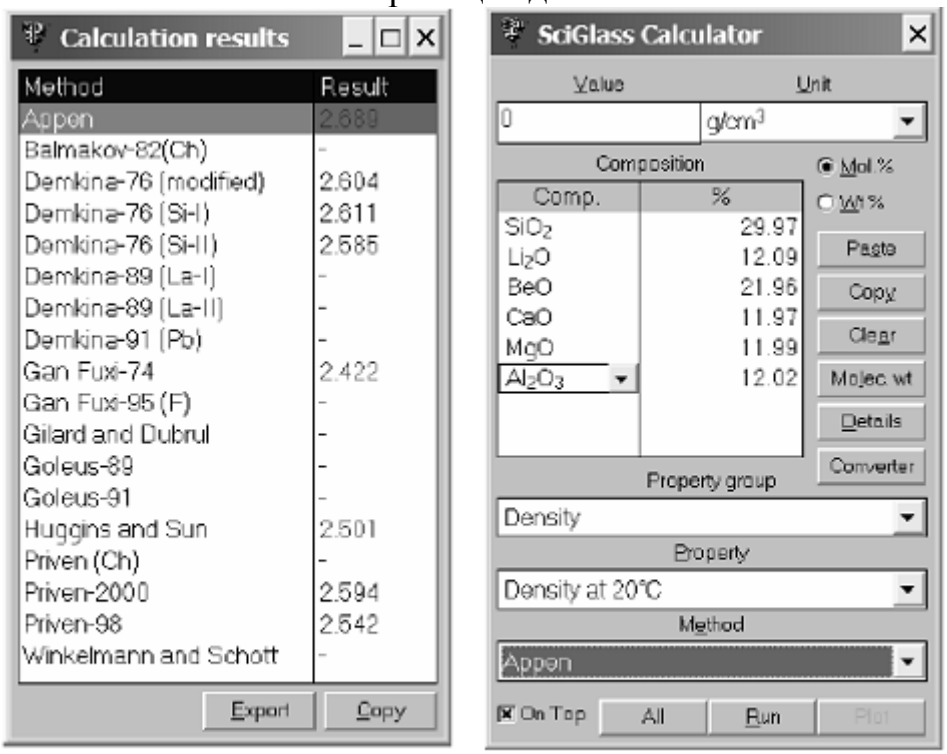


Рис. 4. Неполный список методов расчета свойств стекол по их составу, включенных в SciGlass (**а**) и пример задания (**б**) для расчета значения плотности стекла при комнатной температуре по Аппену

«SPECTRAL INDEX» - указатель оптических спектров стекол представлен в форме, приведенной в первоначальной публикации, но, благодаря включенной в базу опции, пользователь может преобразовать спектр в практически в любую необходимую систему координат.

«GLASS FORMATION INDEX» - предоставляет пользователю список диаграмм стеклообразования в тройных системах. Схемы взяты из оригинальных изданий и оцифрованы, так что пользователь может выбрать для отображения каждой из систем в молекулярной форме или массовых процентах.

«GLOSSARY AND LIST OF SYMBOLS» - словарь терминов и список символов содержат словарь значительный объем информации о структурных факторах, влияющих на свойства стекол, и зависимостях этих свойств от некоторых характеристик методики измерений. Кроме того, список символов поясняет смысл символов, используемых в таблицах и графиках SciGlass. В этой же части базы данных, помещен уникальный обзор по исследованию химической стойкости стекла, что переводит ее уже в базу знаний.

Этот же аппарат было бы желательно активно применять при анализе достоверности экспериментальных результатов, приводимых в ряде публикаций последних лет. С сожалением приходится констатировать, что самокритичность некоторых авторов сильно снижается, что сказывается на публикации непроверенных результатов, не согласующихся с уже опубликованными данными.

В настоящее время, при резком сокращении ассигнований на исследования в области стекла и снижении среднего научного уровня исследователей, продолжающих заниматься изучением свойств стекол, оптимальное применение уже накопленных стекольным сообществом экспериментальных данных становится особенно важным.

Единственной возможностью решения упомянутой выше задачи является эффективное использование баз данных по свойствам стекол. Обработка уже имеющихся в литературе данных во многих случаях позволяет вообще обойтись без новых измерений, получая при этом значения свойств, отличающиеся особой надежностью.

База данных SciGlass предоставляет пользователям уникальную возможность выбирать для каждой интересующей пользователя области составов наилучшие методы расчета интересующего их свойства стекла и кроме того оценивать среднеквадратичную ошибку выполняемого расчета.

Разумеется, не следует слепо доверять информации, получаемой даже из проверенного и авторитетного источника. Приводимые в SciGlass библиографические ссылки могут быть найдены, и любой сомневающийся может проверить соответствие данных приведенных в базе данных и в оригинальной публикации. Автор запросил по авторскому указателю свои работы (см. рис. 5) и испытал приятное удивление от безошибочного приведения собственно ссылок на публикации и содержания таблиц данных, взятых из 22 работ.

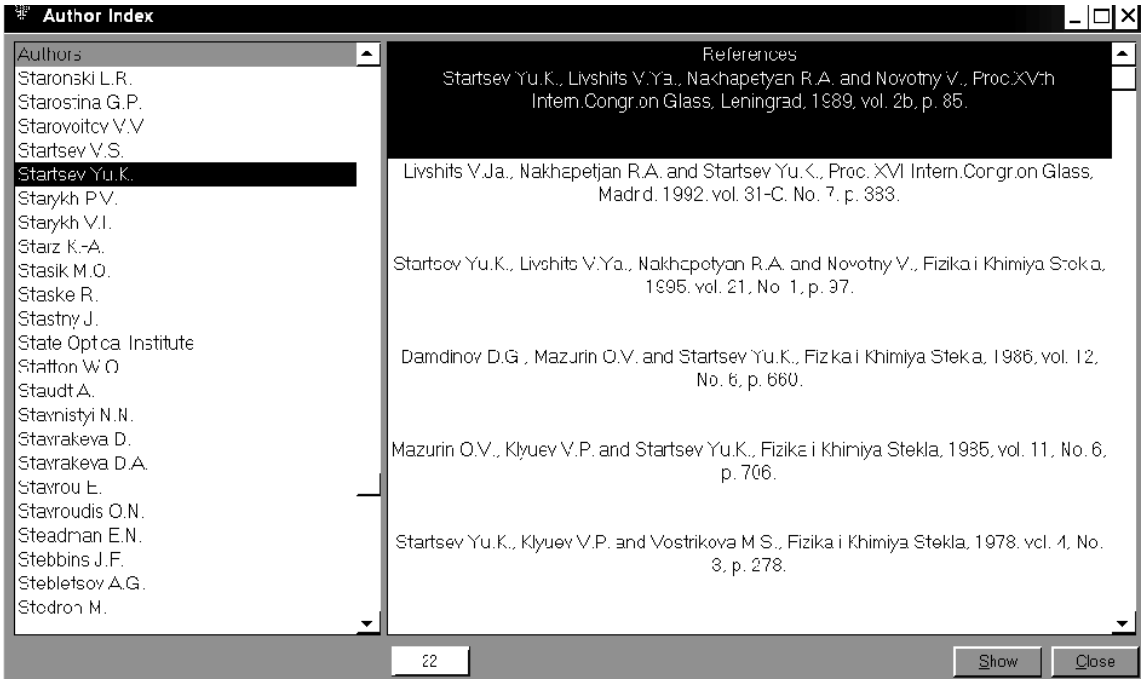


Рис. 5. Пример поиска по авторскому указателю работ автора, включенных в базу данных (общим числом 22), иллюстрирующий вид приведенных в SciGlass библиографических ссылок

Заключение

Приведенный обзор однозначно показывает, что в руках тех, кто имеет доступ к базе данных SciGlass, мощный аппарат выбора стекла, отвечающего заданным критериям: по составам, значениям свойств, торговым маркам, имеющимся патентам и тому подобной информации. Этот же аппарат позволяет проверять достоверность полученных экспериментальных результатов.

Литература

1. SciGlass (Glass property information system). Versions: 3.5. Lexington, 1998; 6.0. San Leandro, CA, 2003; 6.6. Inst. Theoret. Chem., Shrewsbury, MA 2006 & 7.0. ITC, Inc., 2007. http://www.sciglass.info .
2. Фейнман Р. Там, внизу, полно места!

THE USE OF SCIGLASS DATABASE ON THE GLASS PROPERTIES AT THE DECISION OF MICROELECTRONIC PROBLEMS

Yury Startsev

St.-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)
Saint-Petersburg State University of Civil Aviation, St.-Petersburg, Russia.

Brief description of the SciGlass database and outlined the main directions of its application in the selection of materials in microelectronics for the encapsulation of devices, interlayer separators, filters biological media and colloidal systems, planar waveguides (lenses, spheres, selfoc's), photomasks, resistors, photo, acoustic lenses, glass electrodes, and more, without which it is hardly possible scientific and technical progress of the future.

УДК 621.865

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОПЕРАЦИЙ РОБОТА ТИПА «КУКА»

Ошхунов М.М., Хатукаев Х.М., Бесланеева Л.Ю.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
muaed@inbox.ru

В работе предлагаются алгоритмы построения траекторий при решении задачи моделирования некоторых операций для робота типа «Кука».В частности,сделана попытка математического описания игры робота в настольный теннис с учетом и без учета сопротивления воздуха.

Ключевые слова: *Математическое моделирование, робот, алгоритмы, игра в теннис.*

Введение

В настоящее время весьма актуальны исследования, связанные с разработкой алгоритмов управления, обеспечивающих решение проблемы мобильными роботами таких операций, как уточнение карты местности, проектирование траекторий для обхода препятствий, проникновение в труднодоступные зоны, прецизионное движение по сложным криволинейным траекториям с обеспечением заданной ориентации элементов робота в пространстве, сборка деталей автомашин на конвейере и т. д. Дальнейшие исследования новых типов мобильных роботов стимулируется многочисленными приложениями в самых различных областях человеческой деятельности. Для эффективного функционирования интеллектуальные роботы снабжены системой восприятия внешней среды, средствами анализа ситуаций и принятия решений. По - существу, современные роботы должны быть адаптивными, то есть учиться во время выполнения заданных операций. При этом исключительно важна теоретико-механическая составляющая задачи, включающая исследование общих глобальных свойств управляемой системы. В данной работе предлагается один из возможных алгоритмов моделирования задачи игры профессионального теннисиста с роботом «Кука».

Постановка задачи. Требуется составить алгоритм (модель) игры робота в настольный теннис с учетом и без учета сопротивления воздуха (рис. 2).

1. Предположим, что теннисный шарик отражается от ракетки со скоростью V под углом к горизонту α с высоты h (рис. 1).

Уравнениеего движения без учета сопротивления воздуха, очевидно, имеет вид[1, 2]:

$$\begin{cases} m\ddot{y} = -mg, \\ m\ddot{x} = 0. \end{cases} \quad (1)$$

Интегрируя систему (1) с начальными условиями, получим:

$$y(t) = -g\frac{t^2}{2} + tV\sin\alpha + h_0.$$

Аналогично для второго уравнения системы имеем:

$$x(t) = tV\cos\alpha.$$

Полученная функция есть парабола вида:

$$y(x) = -\frac{gx^2}{2V^2\cos^2\alpha} + x\,\mathrm{tg}\,\alpha + h_0 \quad (2)$$

2.Если учитывать сопротивление воздуха, пропорциональное скорости по направлениям x, y модель представляет систему двух уравнений

$$\begin{cases} m\ddot{x} = -\alpha_1\dot{x}, \\ m\ddot{y} = -\alpha_2\dot{y} - mg, \end{cases} \quad (3)$$

где α_1, α_2 –соответствующие коэффициенты в направлениях x, y. Решение второго уравнения системы 3 имеет вид;

$$y(t) = h_0 + \frac{g + \alpha_2 V\sin\alpha}{\alpha_2^2}(1 - e^{-\alpha_2 t}) - \frac{g}{\alpha_2}t \quad (4)$$

Из анализа формул 2,4 следует, что траектории движения теннисного мяча при отсутствии и наличии сопротивления имеют вид, показанный на рисунке 1.

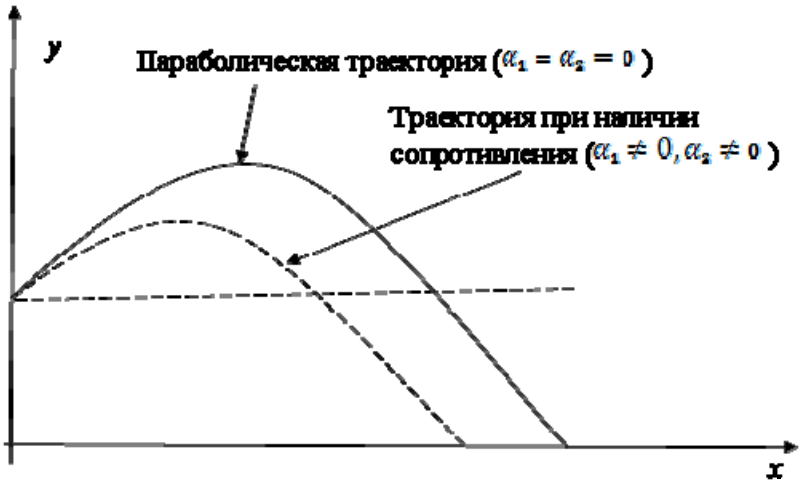


Рис. 1. Траектория движения точки при отсутствии и наличии сопротивления воздуха

На Рис 2.показан робот «Кука» который представляет собой роботизированную руку модели KR 6R900 sixx.

Предполагается, что робот располагает информацией о параметрах динамики отраженного противником (спортсменом) шара и его задача состоит в ударе по мячу с определенной скоростью и углом ракетки, которые обеспечат перелет через сетку и попадание на "поле" противника.

Очевидно, робот должен выбрать такую траекторию отраженного мяча, которая обеспечит: 1) перелет через сетку; 2) попадание на чужое "поле"; 3) по возможности наиболее высокую скорость приземления отраженного мяча на поле противника. На рис. 3 показана геометрическая иллюстрация косого удара по диагонали теннисного стола.

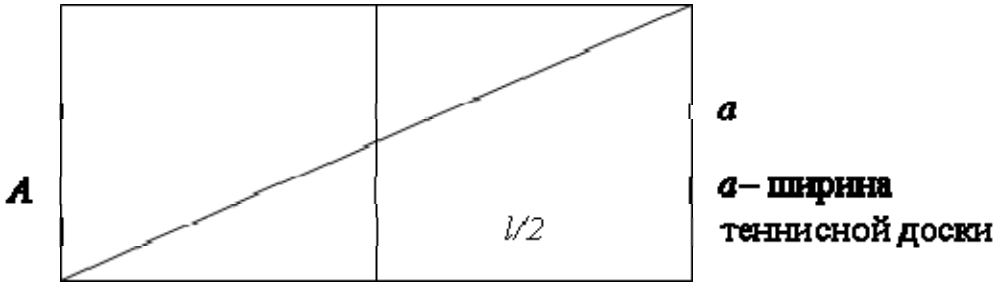


Рис.3. "Косой" удар с точки A в другой угол: $V^2 \sin 2\alpha / g < \sqrt{l^2 + a^2}$ – условие попадания мяча в площадь доски противника {3]

Примечание: если ракетка движется навстречу мячу со скоростью V_0 (рис.4), то $\vec{V} = \vec{V_0} + \vec{V_1}$

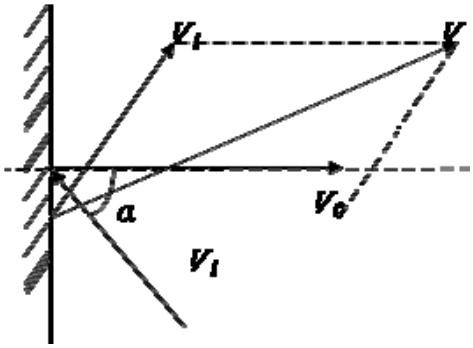


Рис. 4. Начальная скорость мяча в случае движения ракетки навстречу мячу, α – угол падения мяча на плоскость ракеты.

Аналогичным образом можно рассмотреть задачу в случае наличия сопротивления воздуха.

Заключение

В работе предложена и проанализирована математическая модель движения точки в гравитационном поле с учетом и без учета сопротивления воздуха, пропорционального скорости. Эта модель в какой-то степени приближения имитирует игру робота «Кука» в теннис с профессиональным игроком. Выводы, полученный в работе, также применимы к движению снаряда, выпущенного в поле тяжести.

Литература.

1. Ошхунов М.М., Нагоев З.В. Математические модели деформируемых сред для интеллектуальных систем виртуального прототипирования. – Нальчик: Издательство КБНЦ РАН, 2013. – 196 с.
2. Ошхунов М.М., Нагоев З.В. Метод дискретно-динамических частиц в задачах механики деформируемого твердого тела. // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. 2011. №4. С. 155-169.
3. Ошхунов М.М., Кумыков В.К., Хатукаев Х.М., Нахушева Ф.М., Джанкулаева М.А. Моделирование перехвата движущейся по баллистической траекторий цели. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета 2015. том 5 № 5 с. 75-77.

MATHEMATICAL MODELING OF SOME OPERATIONS OF “KUK’S“TIPE ROBOT

M.M. Oshunov, H.M. Hatukaev, Beslaneeva L.Y.

Kabardino-Balkarian State University. H. m. Berbekova, Nalchik

In the work of the proposed algorithms trajectories when solving tasks of modeling some operations for the robot type "KUKA". in particular, an attempt has been made to the mathematical description of games table tennis robot with and without air resistance.

Key words: *mathematical modeling, robot, algorithms, game of tennis*

УДК 538.9

ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПО ДАННЫМ ЭОС

Бжихатлов К.Ч., Хачетлов Р.А., Таашев А.О.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Разработан программный модуль для расчета поверхностного натяжения бинарных систем по данным ЭОС. Описаны основные алгоритмы работы программы. С помощью программы проведен расчет поверхностного натяжения для образца (100) Cu-4 ат.% Mn.

Поверхностное натяжение σ является одной из основных характеристик границ раздела (в том числе границы поверхность-вакуум) в металлах и сплавах. Оно определяет протекание процессов реконструкции поверхности, роста кристаллов, их равновесную форму, процессы адсорбции и окисления, а также эмиссионные и каталитические свойства материала. Поверхностные натяжения контактирующих фаз влияет на текучесть припоев и адгезионные характеристики тонких пленок и, как следствие, надежность систем металлизации в устройствах и приборах микроэлектроники. В бинарных системах межфазные границы и свободная поверхность в процессе технологической термообработки обогащаются поверхностно-активным компонентом [1], в результате чего σ снижается. Учет этого изменения особенно важен для прогнозирования коррозионной стойкости и адгезионных свойств тонкопленочных систем.

При этом стоит отметить, что прямые методы измерения поверхностного натяжения твердых веществ (например, метод нулевой ползучести) крайне сложны в реализации и работают в узкой области температур, близких к температуре плавления. Но существуют теоретические модели, связывающие поверхностную концентрацию и поверхностное натяжение, что позволит проводить расчеты влияния сегрегации компонентов на поверхностное натяжения, используя данные о составе, полученные методом ЭОС. Для упрощения проведения такого расчета разработана программа, которая по данным ЭОС, рассчитывает поверхностное натяжение для бинарных систем.

Разработанный программный модуль работает в рамках статистической теории регулярных растворов, где поверхностное натяжение можно выразить из данных о составе объема и поверхности. Расчетная формула имеет вид

$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{RT}{\omega_{02}} \ln\left(\frac{1-x_1^s}{1-x_1^b}\right) + \frac{\varepsilon \cdot Z \cdot l}{\omega_{02}} \cdot \left(\left(x_1^s\right)^2 - \left(x_1^b\right)^2\right) - \frac{\varepsilon \cdot Z \cdot m}{\omega_{02}} \cdot \left(x_1^b\right)^2, \quad (1)$$

где σ_{02} – поверхностное натяжение растворителя, приведенное к заданной температуре.

$$\sigma_{02}(T) = \sigma_{02}(T_0) + (T - T_0)\frac{d\sigma_{02}}{dT}, \quad (2)$$

$\omega_{02} \approx f_{уп} \cdot N_A^{1/3} \cdot (A/\rho)^{2/3}$ - молярная поверхность, N_A– число Авогадро, A – молярная масса, ρ – плотность, $f_{уп}$ – коэффициент упаковки, x_1^b, x_2^b– концентрации примеси и растворителя в объеме, x_1^s, x_2^s – концентрации примеси и растворителя в поверхностном слое, Z - координационное число в объеме, l и m –доли контактов атомов поверхностного слоя друг с другом и с атомами прилегающего объемного слоя, ε - энергия парных взаимодействий (на моль), которая связана с теплотой смешения сплава ΔH_{mix} в виде

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_{mix}}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b}, \quad (3)$$

Учитывая, что $Z_l = Z \cdot l$, а $Z_v = Z \cdot m$ (Z_l – число соседних атомов в 1-м атомном слое, Z_v – число соседних атомов в смежном атомном слое), уравнение (3.1) примет вид

$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{RT}{\omega_{02}} \ln\left(\frac{1 - x_1^s}{1 - x_1^b}\right) + \frac{\Delta H_{mix} \cdot Z_l}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b \cdot \omega_{02}} \cdot \left(\left(x_1^s\right)^2 - \left(x_1^b\right)^2\right) - \frac{\Delta H_{mix} \cdot Z_v}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b \cdot \omega_{02}} \cdot \left(x_1^b\right)^2, \quad (4)$$

Данное уравнение позволяет рассчитать поверхностное натяжение бинарной системы по данным о составе и структуре поверхности, а также теплоты смешения компонентов образца.

Программный модуль для расчета поверхностного натяжения разработан на языке C# и является оконным приложением Windows. Для работы программы пользователь вводит параметры образца (его кристаллографическую грань и теплоту смешения компонентов), и его компонентов (молярную массу, плотность, σ, dσ/dT) и экспериментальные данные по составу поверхности в зависимости от температуры. После нажатия кнопки «Расчет» программа на основе этих данных рассчитывает поверхностное натяжение бинарной системы. Интерфейс разработанного программного модуля приведен на рис. 1.

Для удобства в программу были добавлены небольшие базы данных, в которых хранятся данные, необходимые для проведения расчетов. Это позволяет пользователю не запоминать табличные данные, а пользоваться сохраненными в программе параметрами веществ и системы. Структура базы данных для хранения параметров веществ показана в таблице 1, а для граней – в таблице 2. В программе эти данные представлены в виде текстовых файлов.

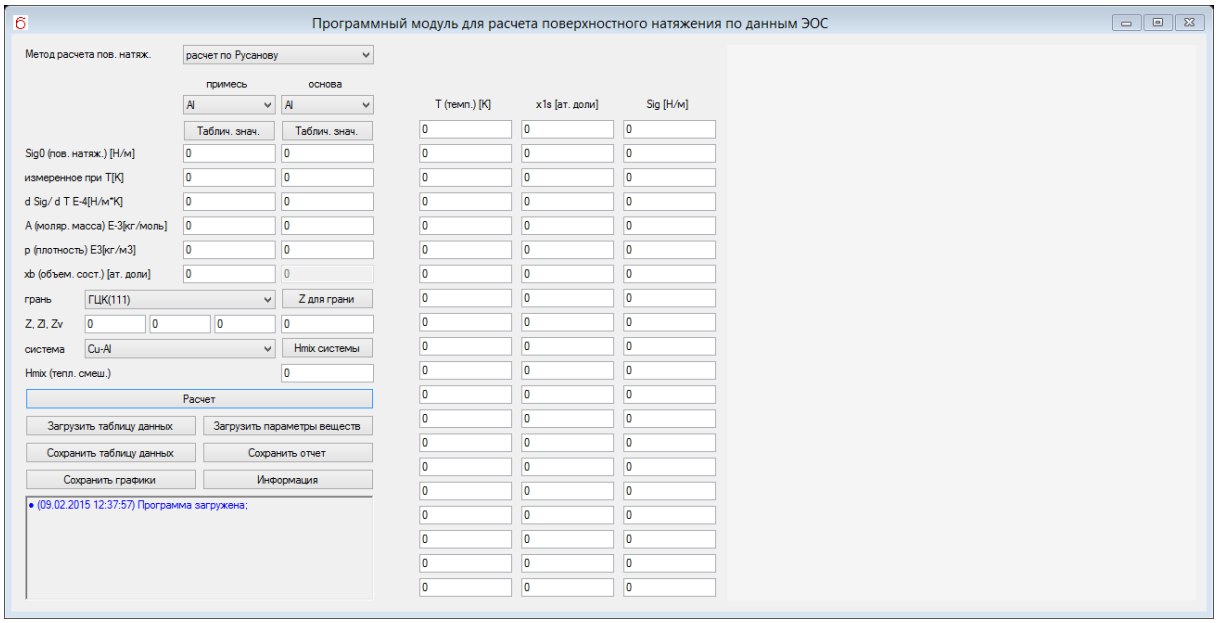


Рис. 1. Внешний вид главной формы программного комплекса для расчета поверхностного натяжения по данным ЭОС

Таблица 1. Структура базы данных для параметров веществ

Материал	$\sigma(T_0)$, Н/м	T_0, К	dσ/dT, Н/м*К	A, 10^{-3}кг/моль	ρ, 10^3кг/м^3
Al	1,116	933	-1,5	26,981	2,688
Cu	1,83	1357	-3,1	63,546	8,96
Ge	0,8	1210	-0,8	72,6	5,3
Mn	1,070	1623	-2	54,938	7,21

Таблица 2. Структура базы данных для параметров веществ

Грань	Z	Z_l	Z_v	$f_{уп}$
ГЦК(111)	12	6	3	1,09
ГЦК(110)	12	4	4	1,78
ГЦК(100)	12	4	4	1,258

Перед началом расчета необходимо перенести все данные из текстовых полей в соответствующие переменные. Затем рассчитываются переменные, не зависящие от температуры. Зависящие от температуры параметры – поверхностное натяжение матрицы и системы рассчитываются в цикле for по формулам (2) и (4). После заполнения массивов T_i, x_i и σ_i программа определяет максимальное и минимальное значения в этих массивах и выводит результаты на форму. Блок схема алгоритма расчета приведена на рис. 2.

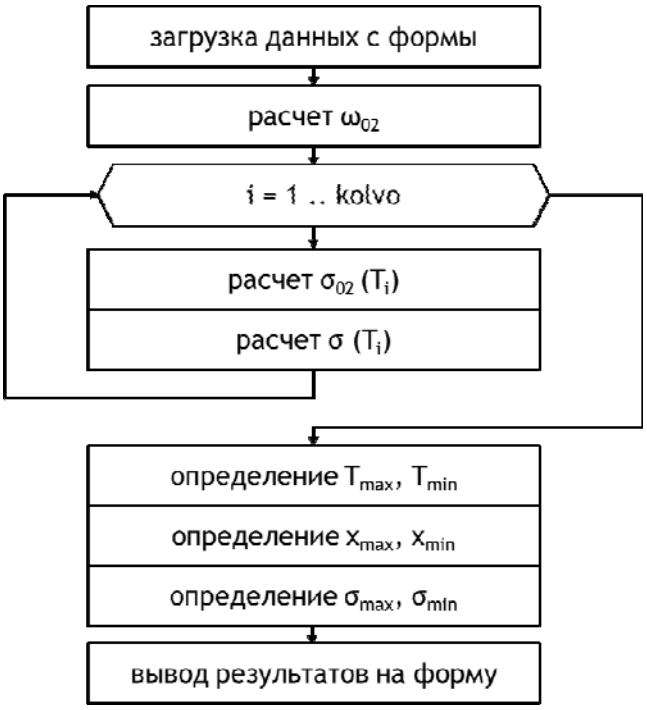


Рис. 2. Алгоритм расчета поверхностного натяжения по данным ЭОС

Для проверки работы программного модуля был проведен расчет поверхностного натяжения монокристаллического образца (100) Cu - 4 ат.% Mn. Параметры, необходимые для расчета были взяты из базы данных самого программного комплекса. Концентрация примеси в объеме образца составляет $x^b = 0{,}04$. Зависимость состава от температуры отжига получена нами с помощью оже-спектрометра в лаборатории физики поверхности КБГУ. График полученной экспериментальной зависимость $x(T)$ приведена на рис. 3.

Внешний вид программного модуля после проведения расчета показан на рис. 4. поверхностное натяжение разбавленных твердых растворов падает с ростом температуры, но изменение согласовано с поверхностной концентрацией добавки. Полученные в программе данные сравнивались с результатами расчетов в работе [3], отличие составило меньше одного процента.

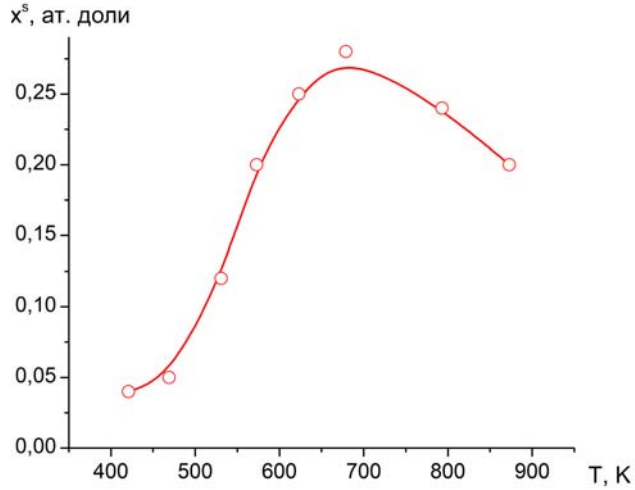


Рис. 3. Зависимость концентрации Mn на грани (100) твердого раствора Cu-4 ат.% Mn в зависимости от температуры

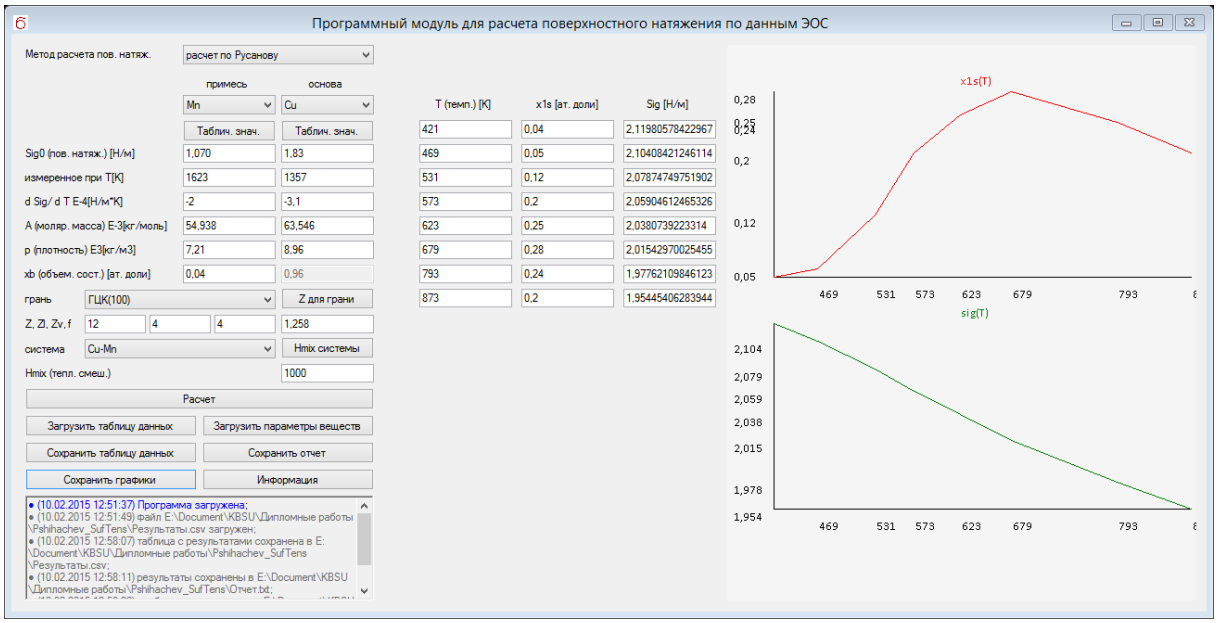


Рис. 4. Внешний вид программы после расчета поверхностного натяжения монокристаллического образца (100) Cu-4 ат.% Mn

Литература

1. И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов Формирование поверхностных фаз при сегрегации германия в твердом растворе *Cu*–2 ат. % *Ge* // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. Приложение. - 2006. - № 2. - С. 83-88.
2. M.A. Turchanin, P.G. Agraval, A.R. Abdulov Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. IV. copper − manganese system // Powder Metall. Met. Ceram. – 2006. - V. 45. - № 11-12. – P. 569-581.
3. Сергеев И. Н., Бжихатлов К. Ч. «Оценка поверхностного натяжения твердых растворов Cu-2 ат.% Ge и Cu-4 ат. % Mn на основе данных оже-электронной спектроскопии» // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. - Вып. 5. - 440 с. С.290-295.

PROGRAM FOR SURFACE TENSION CALCULATING BY AES DATA

Bzhikhatlov K.Ch., Shebzuchov A.A., Hachetlov R.A.

Kabardino-Balkarian state university, Nalchick

A software module to calculate the surface tension of binary systems by AES data was development. Basic algorithms of the program were described. With the program carried out the calculation of the surface tension of the sample (100) Cu - 4 at.% Mn.

УДК 621.382 + 004.031.6

ОТКАЗОУСТОЙЧИВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ АРХИТЕКТУРЫ В СИСТЕМАХ НА БАЗЕ ПЛИС КЛАССА FPGA

Савкин Л.В.

ПАО «Радиофизика», Москва

В работе с целью обеспечения отказоустойчивости регенеративных электронных систем, строящихся на базе программируемых логических интегральных схем класса FPGA, предложено использовать однородное вычислительное поле, состоящее из функционально-дифференциальных архитектур. Представлена структурная схема функционально-дифференциальной архитектуры, имеющая в своем составе контролирующую по методу булевых производных аппаратную архитектуру. Рассмотрены общие принципы функционирования каналов цифровой обработки информации регенеративной электронной системы, построенной на функционально-дифференциальных архитектурах.

В работе [5] были предложены и подробно рассмотрены несколько общих подходов по аппаратно-программному построению регенеративных электронных систем (РегЭС), характеризующихся возможностью резервирования аппаратных архитектур единого реконфигурируемого вычислительного поля (РВП) [1, 2] на уровне конфигурируемых логических блоков программируемых логических интегральных схем класса FPGA [4]. Там же было показано, что ключевую роль в организации того или иного типа отказоустойчивых архитектур РегЭС часто играет выбор способа низкоуровневого контроля и диагностики выделенных фрагментов РВП.

С целью исследования эффективных способов реализации функциональных и контролирующих фрагментов РВП РегЭС в данной работе предлагается построение самоконтролируемых функционально-дифференциальных архитектур (ФДА), представляющих собой парные функционально-контролирующие архитектуры. Обеспечение отказоустойчивости РегЭС за счет использования ФДА базируется на идее тестирования функциональных каналов цифровой обработки информации по методу булевых производных [3].

Основополагающий для данной работы метод булевых производных является одним из эффективных методов тестирования комбинационных логико-арифметических схем. Большим достоинством данного метода является возможность распространения теста и для внутренних переменных булевой функции [3], что при практической реализации, безусловно, потребует доступа к некоторому набору контрольных точек контролируемой архитектуры или фрагмента вычислительной системы. При этом во многих случаях можно найти минимальное число контролируемых параметров (обратная задача диагностики комбинационной схемы) и соответствующих

им контрольных точек, обеспечивающих максимальную глубину локализации неисправности.

На рис. 1 представлена структурная схема предлагаемой ФДА РВП РегЭС, состоящая из трех основных элементов: функционального канала, дифференциальной архитектуры и логического элемента «ИЛИ» с *n* входами и одним выходом.

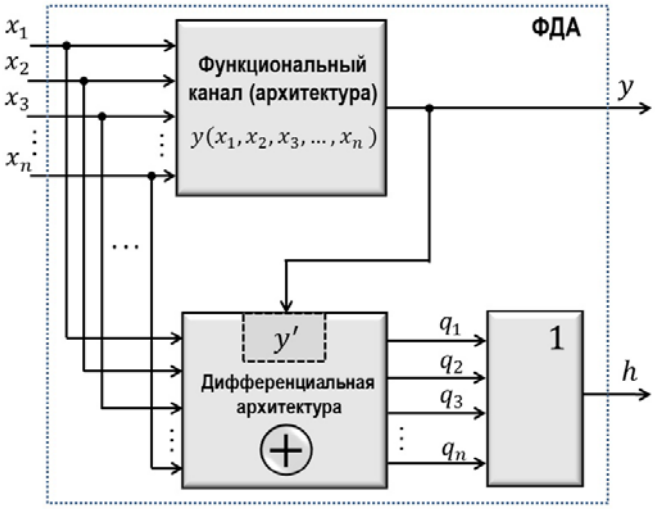


Рис. 1. Функционально-дифференциальная архитектура РВП РегЭС

Функциональный канал (или архитектура) представляет собой выделенный фрагмент РВП РегЭС аппаратным образом реализующий булеву функцию вида

$$y = y(x) = y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n),$$

где $x_i, i = \overline{1,n}$ – двоичная переменная на входе *i*-го канала функциональной архитектуры РВП.

Булеву производную функции $y(x)$ по переменной x_i можно представить в виде выражения

$$y'(x_i) = \frac{dy(x_i)}{x_i} = y(x_i) \oplus y(\overline{x_i}) \equiv y(x_i = 0) \oplus y(x_i = 1), \qquad (1)$$

которое, в соответствии с определением булевой производной [3] позволяет найти те значения переменных $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ (все кроме x_i), при которых изменение значения x_i будет приводить к изменению значения функции $y(x)$.

На дифференциальной архитектуре реализуется индикаторная функция вида

$$q_i = q(x_i) = x_i \times \frac{dy(x_i)}{x_i} = \begin{cases} 0, \ i - \text{й канал испр.}, \\ 1, \ i - \text{й канал неиспр.} \end{cases} \qquad (2)$$

Как показано на рис. 1, на дифференциальной архитектуре помимо выражения (2), также вычисляется и булева производная по двоичной переменной x_i, т.е. реализуется выражение (1).

Функция *исправного* состояния функциональной архитектуры h определяется исходя из равенства нулю выражения

$$h = h(q) = q_1 \vee q_2 \vee q_3 \vee q_n = \bigvee_{i=1}^{n} q_i. \qquad (3)$$

Для организации, к примеру, мажоритарного резервирования ФДА, может быть задействована структура РВП, изображенная на рис. 2.

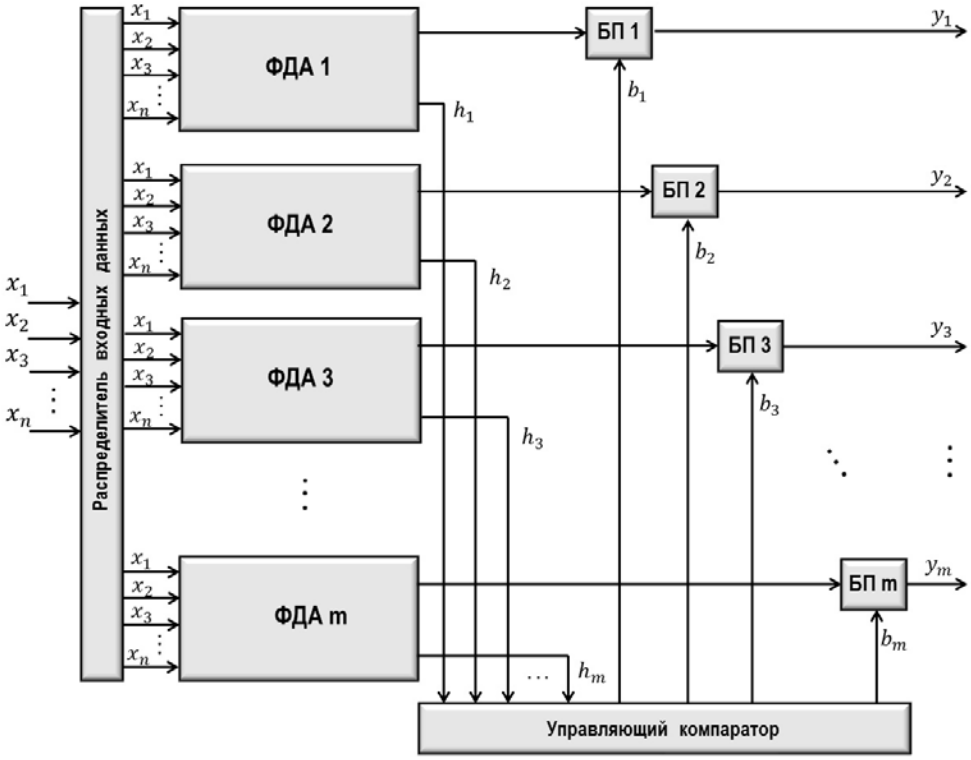


Рис. 2. Управление ФДА с помощью внешнего компаратора

Из представленного рисунка видно, что данные о значениях функций состояния функциональных архитектур, описываемые выражением (3), поступают в управляющий компаратор, на основе которого для каждого из ФДА формируется команда блокировки данных

$$b_j = f_{\text{упр.}}(h_j) = f(h_1, h_2, h_3, \ldots, h_m),\ j = \overline{1, m}, \qquad (4)$$

передающаяся по независимой линии связи в соответствующие блоки прерывания (БП 1, БП 2, БП 3, БП m) выходных данных ФДА $y(x)$.

Здесь необходимо отметить, что в некоторых случаях, связанных например, с обработкой на базе ФДА предварительно подготовленных потоков данных от различного рода аналогово-цифровых устройств, можно обойтись и без задействования в РВП фрагмента, реализующего управляющий компаратор. В этом случае зависимость (4) примет значение

$$b_j = h_j,$$

что, в свою очередь, в значительной степени упростит архитектуру РВП и тем самым повысит надежность РегЭС в целом. Пример такого варианта структурной организации РВП с квазиавтономными ФДА представлен на рис. 3.

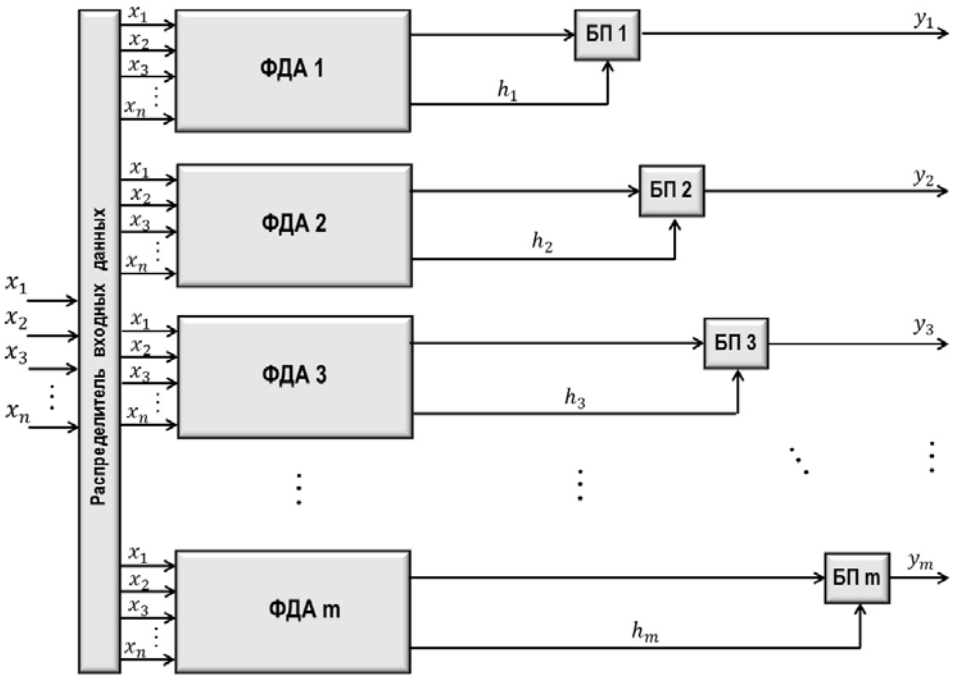


Рис. 3. Квазиавтономные ФДА РВП РегЭС

Из данного рисунка видно, что команды блокировки данных, поступающие от ФДА, формируются в них самих. При этом вполне очевидно, что выделенный фрагмент РВП, реализующий блоки прерывания, можно включить в непосредственный состав ФДА. В рамках рассматриваемого примера, необходимо также отметить, что данная схема уже не является схемой мажоритарного резервирования в традиционном смысле, поскольку арбитражное устройство, реализующее управление и распределение данными $y_j, j=\overline{1,m}$ сразу от нескольких независимых ФДА здесь отсутствует.

Выводы. В качестве одного из возможных способов организации отказоустойчивых архитектур РВП РегЭС предложено построение самоконтролируемых ФДА, содержащих в своем составе функциональную и контролирующую архитектуры. Рассмотрены два варианта структурной организации РВП на базе ФДА, один из которых содержит управляющий коммутатор, реализуя тем самым мажоритарный орган, а другой представляет собой РВП с квазиавтономными ФДА.

Литература

1. *Каляев И.А., Левин И.И., Семерников Е.А., Шмойлов В.И.* Реконфигурируемые мультиконвейерные вычислительные структуры / Изд. 2-е, перераб. и доп. / Под общ. Ред. И.А. Каляева. - Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2009. – 344 с.
2. *Hauck S.* Reconfigurable computing. The theory and practice of FPGA-based computation. Morgan Kaufmann Publ., 2007. – 944 p.
3. *Малышенко Ю.В.* Техническая диагностика (конспект лекций), часть I. Электронный ресурс. URL:

http://abc.vvsu.ru/Books/Teh_diag/page0009.asp (дата обращения: 23.04.2016).
4. *Уваров С.С.* Проектирование реконфигурируемых отказоустойчивых систем на ПЛИС с резервированием на уровне ячеек. Автоматика и телемеханика, №9, 2007, с. 176-189.
5. *Савкин Л.В.* Регенеративные электронные системы в космических системах и комплексах. Вестник кибернетики, №2 (18), 2015, с. 3-32.

FAULT-TOLERANT FUNCTIONAL AND DIFFERENTIAL ARCHITECTURE IN THE FPGA-BASED SYSTEMS

Savkin L.V.

PSC «Radiofizika», Moscow

In operation for the purpose of support of the regenerative electronic systems fail safety which are built on the basis of programmable logic integrated circuits FPGA class is offered to use the uniform computing field consisting of functional and differential architecture. The skeleton diagram of functional and differential architecture incorporating the hardware architecture controlling by a method of Boolean derivatives is provided. The general principles of operation of the digital information processing channels in the regenerative electronic system constructed on functional and differential architecture are considered.

УКАЗАТЕЛИ

Авторский указатель

C

Chatterji T. 172

L

Loiko V.A. 409

M

Miskevich A.A. 409

P

Popov I.A. 326

А

Абакаров С.А. 293
Абакарова Н.С. 293
Абдуллаев Х.Х. 87
Агеев О.А. 317
Агеев О.А.. 393
Алибеков А.Г. 167
Алиев З.А. 126
Алиев М.А. 126, 267
Алиева А.И. 20
Ануфриев Ю.В. 301
Арсентьев А.В. 403
Арсланов Т.Р. 386
Арсланов Р.К. 386
Арсланов Р.К. 287
Арсланов Т.Р. 172, 287
Архестов А.А. 114, 117
Асваров А.Ш. 267
Аскеров Р.О. 331
Ахкубеков А.А. 132, 137
Ашхотов А.А. 111, 117

Б

Бабаев А.А. 386
Бабаев А.А. 262
Бабаева А.Э. 20
Багов А.М. 132, 137
Баззал Ходор 54
Барагунова З.В. 159
Баринов А.Д. 72
Безбородов В.С. 16
Бекаури Э.Р. 331
Белгороков М.А. 159
Белоусов С.А. 367, 372
Беляева Т.Н. 331
Бесланеева Л.Ю. 422
Бешалиев М.Х. 253
Бжихатлов К.Ч. 426
Билалов А.Р. 87
Билалов Б.А. 267
Богатов А.А. 189
Богданов С.С. 189
Бойко А.Н. 312
Булойчик Ж.И. 58
Буслов В.А. 362, 376

В

Ванин А.А. 301
Варлашов И.Б. 326
Вилейшикова Н.П. 50
Винокуров А.А. 403
Воронцов В.А. 72
Воропаев С.А. 257
Воропай Е.С. 54

Г

Габибов С.Ф. 167
Гаджиев Г.Г. 87
Гаджиев Т.М. 126, 267
Гаджиева Р.М. 126, 267
Гаев Д.С. 312
Галимов Э.М. 257
Гитикчиев М.А. 267
Гончаров И.Н. 334
Гуляев А.М. 301

Д

Данилович С.В. 16
Джамамедов Р.Г. 162
Дзугурова Л.С. 159
Душенко Н.В. 257
Дышекова А.Х. 77

Е

Елекоева К.М. 92
Еманова Ю.С. 334
Емкужев Т.Г. 37

Ж

Жангериева З.В. 159

Жекамухов З.А. 99
Желаннов А.В. 322
Жилинский В.В. 16
Жиляева Н.А. 218, 227
Житяев И.Л. 317, 393

З

Заалишвили В.Б. 337
Забавин А.Н. 103, 107
Зажогин А.П. 50, 58
Залибеков У.З. 287

И

Ибрагим А.С. 312
Иванов А.О. 236
Исмаилов А.М. 126, 267

К

Кабышев А.М. 334
Казаркин Б.А. 16
Калажоков З.Х. 155, 159
Калажоков Х.Х. 155
Каллаев С.Н. 126, 267
Калмыков Р.М. 147, 151
Калмыков Ш.А. 201, 206
Кармоков А.М. 37, 77, 126, 142, 181, 267, 272, 278
Кармокова Р.Ю. 142
Каров Б.Г. 206
Карпачева Г.П. 218, 227, 236
Каширина А.А. 211
Керимова Г.Г. 62
Кодзасова Т.Л. 334
Козак Г.В. 16
Козырев Е.Н. 331, 337
Колосов А.Ю. 45, 189, 398
Комаров П.В. 45, 189
Комяк А.И. 50
Коновалов А.В. 301
Коротков П.К. 92
Костоева Х.Я. 67
Котов В.А. 301
Кочура А.В. 162
Кошелев В.А. 372
Кошелева Н.Н. 367, 372, 376
Кузьменко А.Н. 393
Кунтишев М.М. 114
Курбанов Ш.Дж. 194, 198
Курбонов Н.Б. 120
Кутуев Р.А. 92

Л

Локьяева З.А. 253
Лосанов Х.Х. 206
Люев В.К. 181

М

Магомедов М.Н. 81
Малдзигати А.И. 331, 334
Мамаев Р.М. 155
Манукянц А.Р. 92
Маренкин С.Ф. 162
Матиев А.Х. 67
Мирошников Б.Н. 326
Мирошникова И.Н. 326
Моллаев А.Ю. 162, 167, 287
Молоканов Г.О. 253
Молоканов О.А. 37, 272, 278
Молоканова О.О. 278
Мустафаев А.Г. 216, 307, 310
Мустафаев Г.А. 216, 307, 310, 341, 344
Мустафаев М.Г. 341, 344
Мустафаева Д.Г. 341, 344
Мясниченко В.С. 45, 50, 189, 398

Н

Набитов А.А. 111, 114
Николаев Ю.А. 262
Носов А.А. 367, 372

О

Овсянников С.В. 362
Озкан С.Ж. 218, 227, 236
Орыщенко А.С. 211
Ошхунов М.М. 422

П

Палчаева Ф.Д. 267
Патапович М.П. 58
Перепечина Т.А. 376
Пирогов В.В. 381
Плотникова Е.Ю. 367, 403
Подлинов В.П. 176

Понежев М.Х. 92
Пономарева Е.А. 257
Попов А.И. 72
Пресняков М.Ю. 72
Пронкин А.А. 243

Р

Рабаданов К.Ш. 126
Рагимов Р.Ш. 198
Рагимов С.С. 20, 194, 198
Рембеза Е.С. 11, 362, 372
Рембеза С.И. 11, 362, 367, 372, 376

С

Савкин Л.В. 431
Саддинова А.А. 20
Сайпуллаева Л.А. 167
Сарач О.Б. 301
Светличный А.М. 317, 393
Свистова Т.В. 367, 372, 376
Сдобняков Н.Ю. 45, 189, 398
Селезнев Б.И. 322
Симакин А.Г. 337
Смирнов А.Г. 16
Смирнов Г.В. 347, 352, 357
Смирнов Д.Г. 347, 352, 357
Созаев В.А. 92
Соколов Д.Н. 45, 50, 189, 398
Соцков В.А. 99, 103, 107
Спиридонов О.Б. 317, 393
Старцев Ю.К. 25, 243, 414
Степанов А.А. 16

Т

Таашев А.О. 426
Тагиев В.С. 62
Тамаев Т.Х. 132
Танрывердиев В.А. 62
Тежаев А.Х. 132
Темирчиева А.Р. 159
Терещенко В.В. 317
Теруков Е.И. 262, 386
Тешев Р.Ш. 126, 267
Тимошенков С.П. 312
Туйчиев Ш.Т. 120

У

Усаев А.А. 37

Ф

Фадаиян А.Р. 54
ФёдоровД.Г. 322
Федорченко И.В. 287
Фетисенко К.И. 337
Филиппов А.К. 262, 386
Филиппов Р.А. 262
Филоненко В.И. 331
Фрейдин А.Б. 262

Х

Хатукаев Х.М. 422
Хацукова Р.И. 155
Хачетлов Р.А. 426
Хохлачев П.П. 172, 262, 287, 386
Хуболов Б.М. 176

Ч

Черкесова Н.В. 216, 307, 310
Черненко В.Г. 126
Черник А.А. 16
Чинь Н.Х. 58

Ш

Шерметов А.Х. 92
Шкинев В.М. 257
Шомахов З.В. 37, 126, 267, 272, 278
Шупегин М.Л. 72

Указатель организаций

Institute Laue-Langevin 172
АО Катрен 45, 189
АЦКП ДНЦ РАН 126
Бакинский ГУ 198
Белорусский ГТУ 16
Белорусский ГУ 50, 54, 58
Белорусский ГУИР 16
ВГТУ 11, 362, 367, 372, 376, 403
Воронежский ГУ 11
ГЕОХИ 257

Дагестанский ГПУ 293
Дагестанский ГУ 126, 267
ДГИНХ 216, 307, 310
ИнГУ 67
ИНМЭ РАН 301
ИНХС РАН 218, 227, 236
ИНЭП ЮФУ 317, 393
ИОНХ 162, 287
ИПГ ДНЦ РАН 81
ИПМаш РАН 262
ИФ ДНЦ РАН 87, 126, 162, 167, 172, 262, 267, 287, 293, 386
ИФ НАН Азербайджана 20, 62, 194, 198
ИФ НАН Беларуси 409
КБГУ 37, 77, 92, 99, 103, 107, 111, 114, 117, 126, 132, 137, 142, 147, 151, 155, 159, 176, 181, 201, 206, 216, 253, 267, 272, 278, 307, 310, 312, 381, 422, 426
Курчатовский институт 72
МИСиС 162
МИУС ЮФУ 317, 393
МИЭТ 312
МЭИ 72, 301, 326
НовГУ 322
НПК Катрен 398
НПО Дисплей 16
ОКБ-Планета 322
ООО Плазмас 262, 386
ПАО Радиофизика 431
СКГМИ 92, 331, 334, 337, 341, 344
СКФУ 176
СПбГТИ 25, 243, 414
СПбГУ ГА 25, 243
Таджикский НУ 120
ТвГУ 45, 189, 398
ТУСУР 347, 352, 357
ФТИ РАН 262, 386
ЦНИИ КМ Прометей 211
Чеченский ГУ 92
ЮЗГУ 162

Указатель городов

Grenoble 172
Баку 20, 62, 194, 198
Великий Новгород 322
Владикавказ 92, 331, 334, 337, 341, 344
Воронеж 11, 362, 367, 372, 376, 403
Грозный 92
Душанбе 120
Курск 162
Магас 67
Махачкала 81, 87, 126, 162, 167, 172, 216, 262, 267, 287, 293, 307, 310, 386
Минск 16, 50, 54, 58, 409
Москва 72, 162, 218, 227, 236, 257, 287, 301, 312, 326, 431
Нальчик 37, 77, 92, 99, 103, 107, 111, 114, 117, 126, 132, 137, 142, 147, 151, 155, 159, 176, 181, 201, 206, 216, 253, 267, 272, 278, 307, 310, 312, 381, 422, 426
Новосибирск 45, 189, 398
Санкт-Петербург 25, 211, 243, 262, 386, 414
Ставрополь 176
Таганрог 317, 393
Тверь 45, 189, 398
Томск 347, 352, 357

Уважаемые коллеги!

Осенью 2016 года кафедра теоретической физики Тверского государственного университета планирует седьмой выпуск Межвузовского сборника научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», посвященного памяти заслуженного деятеля науки РФ, профессора, доктора физико-математических наук Щербакова Леонида Михайловича (1919-2002), специалиста в области термодинамики микрогетерогенных систем, физики поверхностей, зародышеобразования, нелинейной неравновесной термодинамики.

Главный редактор - Самсонов Владимир Михайлович – профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», профессор, д.ф.-м.н.

Заместитель главного редактора, ответственный секретарь - Сдобняков Николай Юрьевич – доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», к.ф.-м.н., доцент.

Авторы могут быть уверены в публикации своих статей и возможности предоставить их в качестве отчета по различным грантам. Публикация бесплатная. Электронная версия сборника высылается всем участникам. печатная версия один экземпляр для авторского коллектива. Срок предоставления материалов 15 октября 2016 года, но уже сейчас редакция готова рассматривать статьи.

Сборник включен в РИНЦ (http://elibrary.ru/) и осуществляется печать обязательных экземпляров сборника и рассылка их в ведущие библиотеки. Информацию о сборнике: электронная версия, статистика по сборнику, правила для авторов, пример заполнения лицензионного договора размещена в сети Интернет: http://physchemaspects.ru/. Планируемая дата выпуска 5 декабря 2016 года. За справками обращаться к ответственному секретарю сборника - доценту кафедры общей физики Тверского государственного университета, к.ф-м.н. Сдобнякову Николаю Юрьевичу, e-mail: nsdobnyakov@mail.ru.

С уважением и надеждой на плодотворное сотрудничество, редколлегия.

Научное издание

Микро- и нанотехнологии в электронике

Материалы VIII Международной научно-технической конференции

Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2016. — 442 с.

ISBN 978-5-93680-959-0

9 785936 809590

Подписано к печати 27.05.2016. Тираж 100 экз.

Отпечатано: ООО «ТехАвтоматСервис»
КБР, г. Нальчик, ул. Кабардинская, 162
При участии ООО «Полиграфсервис и Т»