

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

МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

**Материалы X Международной
научно-технической конференции**

28 мая – 2 июня 2018 г.

НАЛЬЧИК 2018

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 X Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2018. — 478 с.

Публикуются материалы докладов, представленных на X Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета 28 мая – 2 июня 2018 г.

Материалы докладов даны в авторской редакции.

ISBN 978-5-93-681-091-6

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады. Микро- и нанотехнологии в электронике	11
Наноупорядоченные полупроводниковые материалы в современной электронике. <i>Попов А.И., Воронцов В.А., Попов И.А.</i>	13
Многообразие фазовых переходов. <i>Камилов И.К.</i>	19
Диффузионные процессы в стекле С78-5 при пропускании постоянного электрического тока. <i>Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В., Люев В.К., Кармоков М.М.</i>	22
Исследование особенностей структуры самоорганизованных нанонеоднородных функциональных материалов методами рассеяния рентгеновских лучей. <i>Филимонов А.В.</i>	27
Секция 1. Физико-химические свойства материалов и структур микро- и наноэлектроники	37
Магнитные, электрические и термоэлектрические свойства композита $\text{Cd}_3\text{As}_2+\text{MnAs}$ (MnAs —44,7 %). <i>Гаджиалиев М.М., Сайпулаева Л.А., Мельникова Н.В., Алибеков А.Г., Пирмагомедов З.Ш., Эфендиева Т.Н., Захвалинский В.С., Тебеньков А.В., Суханов Г.В., Маренкин С.Ф.</i>	39
Область гомогенности кристаллического три-(8-оксихинолята) индия. <i>Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.</i>	43
Структура наноповерхности Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 на фольге $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$. <i>Маммадова И.Т., Абдуллаев Н.М., Гасанов М.А., Кахраманов С.Ш., Халилова К.Г.</i> ..	47
Российский вклад в исследования стекла: изучение вязкости и решение задач отжига-закалки стекла. <i>Старцев Ю.К.</i>	53
Физико-химические основы высокопластических переходов $\text{GeTe-Co}_2\text{Se}$. <i>Магеррамов А.А., Кахраманов К.Ш.</i>	62
Время релаксации фоторезисторов на основе халькогенидов свинца. <i>Мирошникова И.Н., Мирошников Б.Н., Зенова Е.В., Пресняков М.Ю.</i>	67
Электропроводность аморфных кремний-углеродных пленок на основе кремнийорганических жидкостей. <i>Баринов А.Д.</i>	72
Исследование влияние фуллерена C_{60} на светостойкость полиэтилена и полиметилметакрилата. <i>Курбонов Н.Б., Туйчиев Ш.Т., Курбонов Ч.Б., Ахадов А.Р.</i>	77
Люминесцентные свойства полупроводниковых квантоворазмерных частиц (ПКЧ) в суспензии и на подложке. <i>Жуков Н.Д., Шишкин М.И., Хазанов А.А., Дежуров С.В.</i>	81
Изучение физико-химических особенностей стеклообразных материалов в эпоху нанобума. <i>Старцев Ю.К.</i>	86

Исследование поведения структурных характеристик наночастиц металлов вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация. <i>Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Ершов П.М., Непша Н.М., Романовский В.И.</i>	92
Активация газочувствительных свойств пленок $\text{SnO}_2:\text{Si}$ с помощью катализаторов и оптического воздействия. <i>Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Свистова Т.В., Перепечина Т.А.</i>	96
Исследование характеристик гетероструктур $p\text{-Si}/n\text{-ZnO(Al)}$. <i>Рембеза С.И., Просветов Р.Е., Мокроусов Н.С., Свистова Т.В., Рембеза Е.С.</i> ..	101
Исследование подложек и эпитаксиальных структур карбида кремния бесконтактными методами. <i>Панов М.Ф., Марков А.В., Растегаев В.П., Севастьянов Е.Н., Трушлякова В.В.</i>	105
Механизм поглощения энергии в композитах металл-диэлектрик в зависимости от частоты сигнала. <i>Соцков В.А., Петров С.А., Ашижеев Э.В.</i>	116
Радиационно-каталитические процессы разложения воды в присутствии нано-Zr. <i>Агаев Т.Н., Гусейнов В.И.</i>	120
Радиационно-каталитические процессы разложения воды в присутствии систем нано- ZrO_2 +нано- SiO_2 . <i>Агаев Т.Н., Меликова С.З.</i>	122
Влияние гамма излучения на выход водорода при радиолизе воды в присутствии нано- ZrO_2 . <i>Агаев Т.Н., Иманова Г.Т.</i>	127
Диэлектрические свойства нанокомпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена CdS/ZnS . <i>Магеррамов А.М., Гаджиева Е.Г.</i>	130
Гибридный электропроводящий материал на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина и одностенных углеродных нанотрубок. <i>Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.</i>	133
Анализ вольт-фарадных характеристик структур «электролит-диэлектрик-полупроводник», полученных при фотостимулированной адсорбции поликатионных и полианионных молекул. <i>Козловский А.В., Стецюра С.В.</i>	143
Повышение селективности газовой чувствительности пленок-композитов на основе диоксида олова. <i>Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Перепечина Т.А., Митрохин В.И.</i>	148
Физико-химическое исследование системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$, синтез $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и их нанотолщинных пленок для солнечных элементов. <i>Абдулзаде Н.Н., Алиев И.И., Аскерова П.А., Ахмедова Д.А., Заманова А.К., Мурсакулов Н.Н., Сабзалиева Ч.Э.</i>	152
Верхнее критическое магнитное поле $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ пленки. <i>Рагимов С.С., Агаева Г.И., Багирова С.М.</i>	157
Структурные и электрические свойства AgSbTe_2 и $\text{AgSbTe}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$. <i>Рагимов С.С., Алиева А.И., Бабаева А.Э., Селим-Заде Р.И.</i>	160

Электрофизические свойства твердого раствора $(\text{AgSbTe}_2)_{0,5}(\text{PbTe})_{0,5}$. <i>Рагимов С.С., Мусаев М.А., Рагимли Н.Х., Гашимова Н.Н.</i>	163
Предпереходные состояния ионных материалов в области структурных фазовых переходов. <i>Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р.</i>	166
Исследование бинарных ионных систем методом комбинационного рассеяния света. <i>Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р.</i>	171
Пироэлектрическая мишень для регистрации инфракрасного излу- чения. <i>Хатукаев Х.М., Люев И.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М.</i>	176
Межфазное натяжение и работа адгезии на границе оксида железа с жидким свинцом. <i>Дышекова А.Х., Кармоков А.М., Молоканов О.А.</i>	181
Энергетические потери пучков заряженных частиц вблизи поверхности графена. <i>Тленкопачев М.В., Уначев А.С., Канаметов А.А.</i>	185
Investigation the influence of substrate type on the optical properties of CdSe quantum dots monolayer. <i>Al-Alwani A.J.K., Chumakov A.S., Shinka- renko O.A., Begletsova N.N., Gorbachev I.A., Bratashov D.N., Venig S.B., Glukhovskoy E.G.</i>	189
Исследование ионно-имплантированных слоев кремния эллипсометри- ческим методом. <i>Калмыков Ш.А.</i>	191
Электрон-эмиссионные свойства полупроводниковых наночастиц. <i>Гав- риков М.В., Жуков Н.Д., Мосияш Д.С., Хазанов А.А.</i>	202
Механизмы тока в мультимерной структуре (МЗС) субмикронных по- лупроводниковых частиц. <i>Жуков Н.Д., Ягудин И.Т.</i>	207
Частотно-температурная зависимость диэлектрического отклика в мультиферроике LuFe_2O_4 . <i>Гамзатов А.Г., Гаджиев Г.М., Алиев Р.А., Абакарова Н.С., Эмирасланова Л.Л., Кауль А.Р., Маркелова М.Н.</i>	211
Явления переноса заряда в TlFeSe_2 . <i>Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Матиев А.Х., Бекбузаров И.А.</i>	213
Прыжковая проводимость в TlFeS_2 . <i>Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Матиев А.Х., Беков И.И.</i>	217
Характер электропроводности облученных кристаллов TlInS_2 . <i>Мада- тов Р.С., Наджафов А.И., Матиев А.Х., Котиев С.В.</i>	221
Влияние электропереноса на взаимную диффузию и макроскопическое течение в бинарных расплавах, растущих при контактном плавлении. <i>Багов А.М., Тамаев Т.Х., Тебаев И.И.</i>	226
Влияние электропереноса на концентрации в бинарных расплавах, об- разованных при контактном плавлении. <i>Ахкубеков А.А., Багов А.М., Та- маев Т.Х., Тебаев И.И.</i>	231
Температурная зависимость тепловых свойств пьезокерамики ПКР-61, ПКР-38. <i>Гаджиев Г.Г., Абдуллаев Х.Х. Омаров З.М., Магомедов М.М., Амирова А.А., Резниченко Л.А.</i>	239

Участие электронных уровней синтина в образовании центров люминесценции. <i>Пушков А.М., Азизов И.К.</i>	244
Люминесцентные явления в органических полупроводниках. <i>Карданова З.И.</i> ..	249
Температурная зависимость удельной электропроводности и термо-ЭДС теллурида свинца с примесями селенида кадмия. <i>Калмыков Р.М., Хупов А.Э., Кармоков А.М.</i>	253
Секция 2. Технология получения наноматериалов для электроники	259
Условия формирования сложных наночастиц углерода при кавитации в изопропиловом спирте. <i>Воропаев С.А., Душенко Н.В., Мартынов Л.Ю.</i> ..	261
Технология интеркалированных соединений $\text{Bi}_2\text{Te}_3<\text{Fe}>$. <i>Багиров С.Б., Кахраманов А.Ш.</i>	265
Аспектная зависимость скорости глубокого криогенного травления кремния в плазме $\text{SF}_6:\text{O}_2$. <i>Гущин О.П., Матюшкин И.В., Мицын Н.Г.</i>	270
О технологических условиях «выращивания» поверхности с заданными фрактальными свойствами. <i>Соколов Д.Н., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю., Иванов Д.В., Подболотов К.Б.</i>	275
Исследования влияния формы канала на процессы образования радикалов AlO в плазме при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав Д16Т в воздушной атмосфере. <i>Воропай Е.С., Баззал Ходор, Зажогин А.П., Лычковский В.В.</i>	281
Процессы при напылении тонких пленок чистого оксида цинка и легированного медью на поверхность стекла сдвоенными лазерными импульсами. <i>Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Булойчик Ж.И.</i>	284
Исследование влияния ионов железа на процессы фотохимического образования нанокластеров соединений урана переменной валентности в растворах уранилперхлората в ацетоне. <i>Комяк А.И., Вилейшикова Н.П., Зажогин А.П., Комяк Е.Н.</i>	288
Влияние технологического режима на электростатическое взаимодействие полупроводниковой структуры и органических молекул. <i>Козловский А.В., Стецюра С.В.</i>	292
Получение и исследование наночастиц меди. <i>Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И., Чернова Р.К., Глуховской Е.Г.</i>	297
Влияние pH субфазы на формирование монослоя ароматических углеводов. <i>Шинкаренко О.А., Аль-Алвани А.Ж.К., Аргунов Е.В., Ханина А.С., Цветкова О.Ю., Глуховской Е.Г.</i>	302
Эффективный контроль технологического процесса микроэлектроники. <i>Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.</i>	305

Совершенствование технологии и изготовления изделий микроэлектроники с минимальной дефектностью. <i>Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.</i>	308
Исследование технологических особенностей изготовления полупроводниковых варикапов на переходе металл-пористый кремний. <i>Гаев Д.С., Тимошенко С.П., Бойко А.Н., Гаева З.С., Казадаева Е.В., Ибрагим А.С., Башиев А.Х., Кайгермазов А.И.</i>	312
Получение и исследование нанокompозитов никель-пористый кремний. <i>Гаев Д.С., Башиев А.Х., Кайгермазов А.И., Гаева З.С., Ибрагим А.С.</i>	315
Влияние технологических факторов на изменение фазового состава сплавов на основе теллурида свинца. <i>Калмыков Р.М., Кармоков А.М.</i>	319
Nanocomposite materials for 3D micromechanical components. <i>V. Kurmashev, I. Timoshkov, A. Sakava, V. Timoshkov</i>	323
Секция 3. Приборы и устройства микро- и нанoeлектроники, микросистемная техника	333
О влиянии освещения при ионном травлении фотопроводника на его состав. <i>Шишкин М.И., Захаревич А.М., Гавриков М.В., Роках А.Г.</i>	335
Спектрально-селективный источник на квантовых точках для неинвазивных экспресс-анализаторов. <i>Шишкин М.И., Ягудин И.Т.</i>	340
Особенности свойств и возможности применений наночастиц узкозонных полупроводников. <i>Жуков Н.Д., Хазанов А.А., Шишкин М.И., Ягудин И.Т.</i>	345
Структуры для биосенсорики на основе Si/a-Si, полученные с помощью фотостимулированной адсорбции. <i>Стецюра С.В., Козловский А.В., Сердобинцев А.А., Митин Д.М.</i>	350
Исследование температурной зависимости удельного контактного сопротивления несплавных омических контактов к гетероструктуре AlGa _N /Ga _N и к n^+ Ga _N . <i>Павлов В.Ю., Павлов А.Ю., Слаповский Д.Н.</i>	355
Изготовление НЕМТ на гетероструктурах AlGa _N /Al _N /Ga _N с применением технологии формирования сплавных омических контактов на основе Si/Al. <i>Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Клековкин А.В., Майтама М.В.</i>	359
Влияние ионной имплантации на параметры приборных структур на основе Ga _N . <i>Федоров Д.Г., Желаннов А.В., Селезнев Б.И.</i>	363
Микроэлектронный газовый резистивный сенсор на основе нанокристаллических пленок диоксида олова с аддитивами тербия и сурьмы. <i>Калугин С.М., Гуляев А.М., Строганов Д.А., Тевяшов А.А., Сарач О.Б., Котов В.А.</i>	367
Резистивные газовые сенсоры на основе нанокристаллических пленок SnO _{2-x} с аддитивами редкоземельных металлов. <i>Котов В.А., Гуляев А.М. Сарач О.Б., Ануфриев Ю.В., Коновалов А.В.</i>	372

Параметрическая активация микромеханических структурю. <i>Ветров А.А., Калёнов В.Е., Корляков А.В., Михайлова О.Н., Сергушичев А.Н.</i>	377
Исследование квантоворазмерных полупроводниковых частиц, полученных методами химического и фотохимического травления. <i>Хазанов А.А., Цветкова О.Ю., Яшина Н.Ю.</i>	380
Нормально закрытые транзисторы на нитриде галлия. <i>Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Томош К.Н.</i>	385
Особенности постростовой технологии формирования транзисторных структур на нитриде галлия. <i>Желаннов А.В., Селезнев Б.И.</i>	389
Методы формирования мезаструктур вертикально-излучающих лазеров. <i>Воропаев К.О., Селезнев Б.И.</i>	394
Преобразователь солнечной энергии на перовските. <i>Козырев Е.Н., Филоненко В.И., Беляева Т.Н., Сабанов В.Х., Гончаров И.Н., Ванеева Д.Д., Гордеев Г.О., Аскеров Р.О.</i>	398
Многослойные фотоннокристаллические структуры на основе наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия: исследования свойств. <i>Козырев Е.Н., Филоненко В.И., Беляева Т.Н., Гончаров И.Н., Кодзасова Т.Л., Аскеров Р.О., Баянкин Г.В.</i>	403
Исследование люминесцентных свойств пористого анодного оксида алюминия. <i>Филоненко В.И., Кодзасова Т.Л., Магкоев Т.Т., Макоев Х.О., Силаев И.В., Дедегкаева Л.М.</i>	407
Преобразователь солнечной энергии в электрическую на основе CIGS. <i>Козырев Е.Н., Гаджиев Т.М., Рембеза С.И., Аскеров Р.О., Гордеев Г.О., Бекаури Э.Р.</i>	412
Состояние и проблемы совершенствования солнечных элементов. <i>Салказанов А.Т., Датиев М.К., Датиев К.М.</i>	417
Исследование энергетического спектра граничных состояний МДП-структур. <i>Гусалов А.И., Датиев К.М., Датиев М.К.</i>	421
Миниатюрный мощный импульсный нано/субнаносекундный оптический излучатель для дальнодействующих радаров высокого разрешения. <i>Земляков В.Е., Егоркин В.И., Вайнштейн С.Н., Маслевцов А.В., Wurz М.С., Филимонов А.В.</i>	427
Устройство для мониторинга дыхания и физической активности человека на основе интегрального акселерометра. <i>Гуденко Ю.А., Готов А.З., Курданов Х.А., Лосанов Х.Х., Молоканов О.А.</i>	433
Устройство мониторингирования электрокардиограммы и параметров артериального давления на основе мобильных технологий. <i>Гуденко Ю.А., Готов А.З., Курданов Х.А., Лосанов Х.Х., Молоканов О.А.</i>	437

Секция 4. Современные Информационные технологии в микро- и нанoeлектронике	441
Моделирование характеристик фоточувствительных элементов на основе поликристаллического сульфида свинца. <i>Мирошников Б.Н., Зезин Д.А., Роров И.А.</i>	443
Моделирование процессов перезарядки и токопереноса в гетерофазных фотопроводящих структурах при облучении. <i>Харитонова П.Г., Стецюра С.В., Маляр И.В.</i>	447
Точный расчет наноразмерной системы Изинга во внешнем поле. <i>Алиев А.Р., Ахмедов С.А., Алиев Г.А., Алиев З.А.</i>	452
Динамика наночастицы при вращательном движении вблизи поверхности однородной поляризующейся среды. <i>Тленкопачев М.В., Уначев А.С.</i>	458
Уравнение эллипсометрии для однородной поглощающей пленки. <i>Калмыков Ш.А.</i>	461
Расчет некоторых физико-химических свойств стекол МКП. <i>Мискаров С.Г., Кудяев А.А., Лосанов Х.Х., Молоканова О.О., Шомахов З.В.</i>	469
Указатели	472
Авторский указатель	472
Указатель организаций	475
Указатель городов	476

**ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ
МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

НАНОУПОРЯДОЧЕННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Попов А.И.^{1,2}, Воронцов В.А.¹, Попов И.А.¹

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

Рассмотрена история развития электроники, включая вакуумную, твердотельную микро- и нанoeлектронику. Проведена классификация материалов по степени упорядочения структуры и размерам областей упорядочения. Основное внимание уделено нанoупорядоченным системам: некристаллическим, нанoкомпозиционным и нанокристаллическим полупроводниковым материалам, а также вопросам их практического применения.

Диэлектрические и полупроводниковые свойства твердого тела вызвали интерес человечества достаточно давно. Одним из первых опытов по электричеству можно считать изучение эффекта электризации янтаря, проведенное еще в Древней Греции.

Если говорить о полупроводниковых материалах, то начало их практического применения относится к первой половине XX века. В 1900–1905 годах изобретатель радио А.С. Попов использовал точечный контакт металл-полупроводник для демодуляции сигнала в радиотелеграфии, в 1927 году были созданы меднозакисные, а затем селеновые выпрямители, а в 1937 году фотоприемные устройства на основе сульфида свинца. Во всех случаях это были поликристаллические полупроводники. Вместе с тем, развитие полупроводникового приборостроения сдерживалось слабой воспроизводимостью свойств этих материалов при, казалось бы, аналогичных условиях их изготовления. Кроме того отсутствовали активные полупроводниковые приборы способные генерировать или усиливать электрические сигналы. Поэтому доминирующую роль в электронике играли электровакуумные лампы, и указанный период может быть назван эрой вакуумной электроники.

Перечисленные проблемы полупроводникового приборостроения были связаны с отсутствием понимания физики явлений, происходящих в полупроводниках. И только благодаря развитию квантовой механики стали формироваться основы физики твердого тела и зонная теория полупроводников, представленная А. Вильсоном в 1931 году [1]. Теория базировалась на наличии трансляционной симметрии (на наличии дальнего порядка в расположении атомов) в материале, то есть подразумевала монокристаллическое состояние вещества. Она не только объясняла обнаруженные ранее эффекты, но и позволила целенаправленно искать новые применения

данных материалов, что предопределило бурное развитие полупроводниковой электроники во второй половине XX века.

Вместе с тем, благодаря успехам зонной теории, утвердилось представление, что трансляционная симметрия (наличие дальнего порядка в расположении атомов) является обязательным условием для наличия полупроводниковых свойств в материале.

Вторая половина XX века характеризуется переходом от использования поликристаллических полупроводников к монокристаллам, созданием плоскостного транзистора (1950 год) и других активных полупроводниковых приборов, созданием интегральных схем (1960 год) и экспоненциальным увеличением степени их интеграции в соответствии с законом Мура. Твердотельная электроника уверенно вытеснила электровакуумные приборы. Этот период может быть назван эрой микроэлектроники. Генеральным направлением развития полупроводникового материаловедения стало увеличение диаметра получаемых монокристаллов и совершенствование их кристаллической решетки (минимизация концентрации структурных дефектов).

Начало нашего века характеризуется переходом от микроэлектроники к наноэлектронике. Размеры активных областей приборов снижаются до 10 нм и менее. В этих условиях поверхность начинает играть роль сопоставимую с ролью объема (при диаметре области 5 нм количество атомов на ее поверхности становится примерно равным количеству атомов в объеме). Это накладывает определенные ограничения на использование базовых положений современной физики полупроводников, базирующейся на наличии трансляционной симметрии в расположении атомов.

Необходимо отметить, что параллельно описанному процессу развития твердотельной электроники во второй половине XX века произошло событие, серьезно повлиявшее на одно из базовых представлений физики полупроводников. В 1956 году проф. Коломиец Б. Т. из Физико-технического института Академии наук обнаружил, что некоторые некристаллические материалы (халькогенидные стекла), несмотря на отсутствие в них дальнего порядка в расположении атомов, обладают полупроводниковыми свойствами, то есть являются полупроводниками. Таким образом, им было установлено, что существование в материале трансляционной симметрии (на которой основана зонная теория полупроводников) не является обязательным условием наличия полупроводниковых свойств. Следовательно, полупроводниковые приборы могут быть изготовлены и на материалах, у которых отсутствует трансляционная симметрия или дальний порядок в расположении атомов. Этот вывод был многократно доказан во второй половине XX – начале этого века. На некристаллических полупроводниках массово изготавливаются матрицы тонкопленочных транзисторов, фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии, интегральные схемы энергонезависимой памяти и другие приборы. В связи с этим встает вопрос о необходимой степени упорядочения структуры полупроводников.

Классификация материалов по степени упорядочения структуры и размерам областей упорядочения приведены на рис. 1.

Степень упорядочения структуры						
Полностью упорядоченная система	Макроупорядоченные системы		Нанопорядоченные системы			Неупорядоченная система
Материалы с различной степенью упорядочения						
Идеальный монокристалл	Реальный монокристалл	Поликристалл	Нанокристаллический материал	Нанокompозитный материал	Некристаллический материал	Система независимых атомов
Размеры областей упорядочения						
∞	$> 10^{-3}$ м	$10^{-3} - 10^{-2}$ м	$10^{-8} - 2 \cdot 10^{-9}$ м	$(1-3) \cdot 10^{-9}$ м	$10^{-8} - 10^{-9}$ м	0 м

Рис. 1. Классификация материалов по степени упорядочения структуры и размерам областей упорядочения

Необходимо отметить, что отсутствие дальнего порядка, как правило, не предполагает полностью неупорядоченного расположения атомов. Полный беспорядок в их расположении характерен, в определенной степени, лишь для инертных газов, благодаря слабому межатомному взаимодействию. В полупроводниках, обладающих сильными и направленными ковалентными связями (вне зависимости от формы, в которой находится материал), имеются ближний порядок в расположении атомов, определяемый строением их внешней электронной оболочки (области упорядочения – десятые доли нанометра), и средний порядок в расположении атомов (области упорядочения – единицы нанометров). Поэтому некристаллические полупроводники правильнее называть нанопорядоченными полупроводниками.

Как видно из рисунка, к нанопорядоченным системам, наряду с некристаллическими материалами, относятся нанокompозитные и нанокристаллические материалы. Во всех случаях области упорядочения лежат в пределах $10^{-8} - 10^{-9}$ м.

Некристаллические материалы, в свою очередь, могут быть разделены на аморфные и стеклообразные (рис. 2). Различие между ними определяется жесткостью структурной сетки и, как следствие, различным соединением областей упорядочения друг с другом [2]. В стеклообразных материалах (например, халькогенидных стеклообразных полупроводниках) упорядоченные области соединяются друг с другом без разрывов ковалентных связей структурной сетки. В случае аморфных полупроводников

(например, аморфный кремний) между упорядоченными областями существуют границы, на которых структурная сетка имеет разрывы.

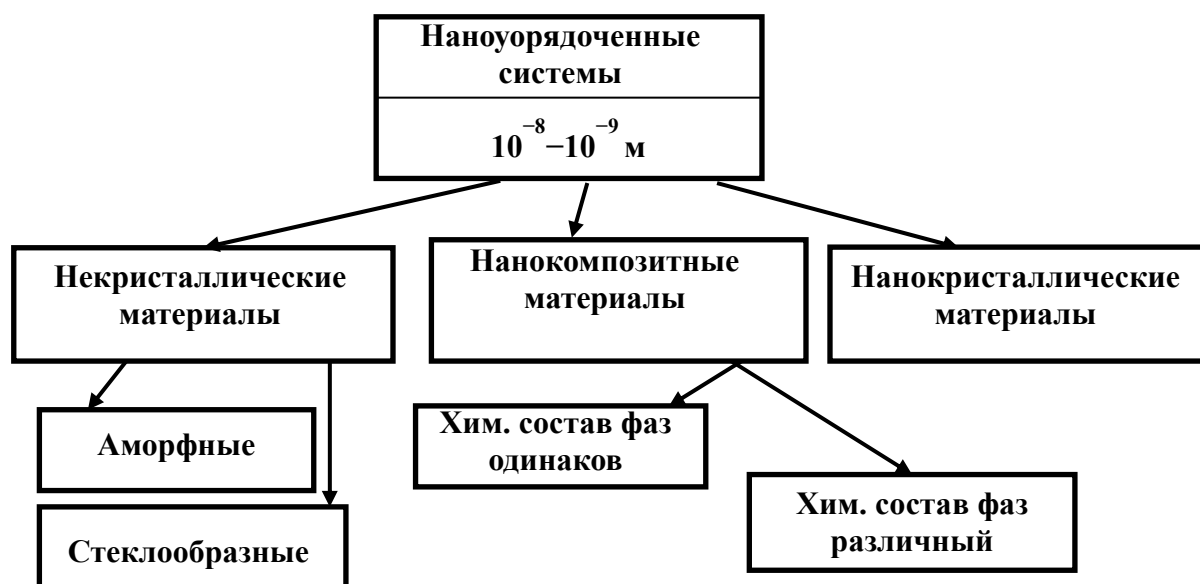


Рис. 2. Виды наноупорядоченных систем

Нанокompозитные материалы представляют собой аморфную матрицу, содержащую нанокристаллы размерами в единицы нанометров. Эти материалы имеют два типа областей упорядочения примерно одинаковых размеров: области среднего порядка аморфной матрицы и нанокристаллы. При этом нанокристаллы могут иметь либо тот же химический состав, что и аморфная матрица, либо химический состав нанокристаллов отличается от химического состава аморфной матрицы.

Примером нанокompозитного материала с одинаковым химическим составом фаз являются графитизированные пленки аморфного углерода, содержащие нанокристаллы графита.

Представителями нанокompозитных материалов с различным химическим составом аморфной матрицы и нанокристаллов являются металло-содержащие алмазоподобные кремний-углеродные пленки. Эти пленки, как правило, изготавливают одновременным плазмохимическим разложением кремнийсодержащего органического вещества и магнетронным распылением металла. В результате формируется аморфная матрица из атомов углерода, кремния, кислорода и водорода, в которой присутствуют нанокристаллы металла (в случае распыления платины), либо карбида металла (в случае переходных металлов). Свойства таких материалов определяются химическим составом и структурой аморфной матрицы, количеством и типом введенного металла, видом нанокристаллов и могут варьироваться в очень широких пределах. Так значения электропроводности допускают контролируемые изменения в диапазоне от 10^{-13} до $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, то есть на 16 порядков величины. Кроме того, свойствами материала можно эффек-

тивно управлять, изменяя распределение нанокристаллов в объеме матрицы – так называемое наноструктурирование пленок.

Увеличение концентрации кристаллической фазы в предельном случае приводит к переходу нанокompозитного материала в нанокристаллический. В этих материалах содержание нанокристаллической фазы составляет не менее 95–97 %.

Как было отмечено выше, благодаря открытию Б.Т. Коломийцем полупроводниковых свойств у некристаллических материалов стало очевидно, что полупроводниковые приборы могут изготавливаться на материалах, в которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Однако возможность изготовления не означает целесообразности массового производства. Действительно, подавляющее большинство приборов в современной электронике и нанoeлектронике успешно реализуются на базе монокристаллических полупроводников и, прежде всего, монокристаллического кремния. Поэтому встает вопрос: целесообразно ли разрабатывать приборы на основе других материалов.

Применение нанопорядоченных полупроводников основано на следующих особенностях этих материалов:

- наличие ряда уникальных эффектов, позволяющих создавать приборы на новых физических принципах;
- соотношения некоторых электрофизических характеристик, недостижимых в монокристалле;
- фактическое отсутствие ограничений по площади устройства;
- низкая (по сравнению и монокристаллами) стоимость производства и слабая связь «размеры – стоимость»;
- возможность изготовления активных электронных матриц на некристаллических подложках.

Основными направлениями применения нанопорядоченных полупроводников являются:

- двумерные и одномерные матрицы тонкопленочных МДП-транзисторов для управления жидкокристаллическими дисплеями и других применений;
- тонкопленочные фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии;
- электрофотографические принтеры, копировальные аппараты и другие устройства на базе ксерокс-процесса;
- устройства оптической записи информации и приемники изображения (оптические диски, видеконы, фототермопластические носители информации, фоторезисты и электронорезисты);
- интегральные схемы энергонезависимой памяти на фазовых переходах;
- сенсоры для медицинской диагностики;
- элементы инфракрасной оптики.

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

Литература

1. Носов Ю. Р. Электроника и мир. М. «НТЦ Микротех», 2001, 312 с.
2. Popov A. Disordered semiconductors: physics and applications. Second edition. Pan Stanford Publishing, 2018, 319 p.

NANO-ORDERED SEMICONDUCTOR MATERIALS IN MODERN ELECTRONICS

Popov A. I.^{1,2}, Vorontzov V. A.¹, Popov I. A.¹

¹National Research University “MPEI”, Moscow

²Nanotechnology of Microelectronics Institute of RAS, Moscow

The history of electronics (including vacuum, solid-state, micro- and nanoelectronics) is considered. A classification of the materials is carried out in accordance with the degree of ordering of the structure and the size of the ordering regions. The main attention is paid to nano-ordered systems: non-crystalline, nanocomposite and nanocrystalline semiconductor materials, as well as questions of their practical application.

МНОГООБРАЗИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Камилов И.К.

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

Обзорный доклад посвящен краткому описанию многообразия фазовых переходов и критических явлений и главным достижениям в области теоретического их описания. Особое внимание уделено последним достижениям теорий квантовых, синергетических и топологических фазовых переходов.

В последнее столетие проблема теоретического описания фазовых переходов II рода и критического состояния и их экспериментальное изучение стало одной из самых фундаментальных, и, как было отмечено академиком В.Л. Гинзбургом, проблемой № 1 в макроскопической физике. В результате интенсивных усилий физиков здесь были достигнуты огромные успехи, как в области теории, так и в области экспериментальных исследований [1–6]. Успехи в этой области науки отмечены рядом Нобелевских премий.

В данном обзоре дается краткое описание основных достижений теории и эксперимента в области физики фазовых переходов и критических явлений. В частности, очень кратко, схематически рассматриваются главные достижения в этой области по следующим разделам: мир фазовых переходов и их классификация, теории фазовых переходов Ван-дер-Ваальса, Вейса, Брэга-Вильямса, обобщенная термодинамическая теория фазовых переходов Ландау, точно решаемые модели в теории фазовых переходов, теория подобия (скейлинг), учение о критических индексах, теория флуктуационных фазовых переходов (РГ-теория и ε -разложение); рассматриваются теории квантовых, топологических и синергетических фазовых переходов II рода. Обсуждаются главные достижения в области физики равновесных и неравновесных фазовых переходов в жидкостях, магнетиках, сегнетоэлектриках, мультиферроиках, электронных полупроводниках, сверхпроводниках, сверхтекучих квантовых жидкостях.

Наибольший интерес представляет то, что при температуре (точке) фазового перехода II рода наблюдаются гигантские флуктуации параметра порядка. В силу этого в области фазовых переходов II рода, в критической области, за редким исключением, термодинамические параметры системы стремятся либо к бесконечности, либо к нулевым значениям. Это обстоятельство является наиболее интересным не только для теории, но и практики. Сильно флуктуирующая система в точке фазового перехода II рода является системой, находящейся в критическом состоянии. Известно, что в критическом состоянии находится система жидкость-пар в критической точке. О сильно развитых флуктуациях плотности в критической точке жидкость-пар свидетельствует критическая опалесценция. При фазовых переходах II рода в твердых телах также наблюдаются аналогичные явле-

ния. В частности, при температуре магнитного ФП II рода образуется магнитное критическое состояние и при этом на эксперименте наблюдается критическая опалесценция нейтронов, в сегнетоэлектриках наблюдается сегнетоэлектрическое критическое состояние и т.д. Таким образом и в твердых телах, так же как и в жидкостях, в точке фазового перехода II рода образуется твердотельное критическое состояние. Долгое время это обстоятельство оставалось неочевидным.

Использованные в физике фазовых переходов методы и приемы широко применяются не только в физике конденсированного состояния вещества, но и ядерной физике, астрофизике, химии, молекулярной биологии, биофизике и т.д. Мир фазовых переходов действительно богат и разнообразен. В частности, одно только многообразие видов магнитного упорядочивания, таких как: ферромагнетизм, антиферромагнетизм, ферримагнетизм, слабый ферромагнетизм, метамагнетизм, суперпарамагнетизм, сперомагнетизм, асперомагнетизм, гелимагнетизм, спиновое стекло, миктомагнетизм, сперимагнетизм и т.д. и всевозможные здесь магнитные фазовые переходы, свидетельствуют об этом.

В докладе рассмотрены перспективы дальнейшего развития физики фазовых переходов и критических явлений и, прежде всего, в живых организмах. Исследования фазовых переходов имеют большое значение для создания новых приборов и устройств, в том числе и полупроводниковых, магнитных и немагнитных, элементов с колоссальной чувствительностью, датчиков, модуляторов и других приборов с высокой стабильностью по температуре и полю. Достижения физики фазовых переходов уже используются и в гуманитарных науках, в социологии, лингвистике и т.д. Закономерности общественного развития, смена общественных фаз, революционные ситуации и связанные с ними скачки в определенной степени могут быть объяснены с привлечением представлений физики фазовых переходов и критических явлений.

Литература

3. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. // Москва «Наука», изд. физ-мат. литературы, 1982.
4. Г. Стенли. Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ. под ред. С.В. Вонсовского // Изд. «Мир». Москва, 1973.
5. Т. Шнайлер, Дж. Зингер. Фазовые переходы и высокотемпературная сверхпроводимость. Пер. с англ. Под ред. И.К. Камилова. // Изд. Института физики ДНЦ РАН, Махачкала, 2007.
6. И.К. Камилов, Х.К. Алиев. Статические критические явления в магнитоупорядоченных кристаллах. // Изд. ДНЦ РАН. Махачкала. 1999.
7. Ш. Ма. Современная теория критических явлений. Пер. с англ. под ред. Н.Н. Боголюбова, В.К. Федянина. // Изд. Мир. Москва. 1980.

8. С.М. Стишов. Квантовые фазовые переходы. // Жур. Успехи физических наук. Т. 174, № 8. С. 853–860. 2004.

VARIETIES OF PHASE TRANSITIONS

Kamilov I.K.

Institute of Physics, Dagestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

The review is devoted to a brief description of variety of phase transitions and critical phenomena variety and major accomplishments in theoretical description of those. A special focus will be on the latest advances in the theories of quantum, synergetic and topological phase transitions.

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СТЕКЛЕ С78-5 ПРИ ПРОПУСКАНИИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Кармоков А.М., Молоканов О.А.,
Шомахов З.В., Люев В.К., Кармоков М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Приведены результаты исследования электропроводности и диффузии ионов калия в боратно-бариевом стекле С78-5 при пропускании электрического тока через образец. Рассчитаны временные зависимости коэффициентов электродиффузии в процессе отжига при постоянных температурах с пропусканием электрического тока.

Ключевые слова: боратно-бариевое стекло, диффузия, ион калия, электродиффузия, электропроводность

При протекании через стекло электрического тока в одном направлении происходит перераспределение элементов. Положительные и отрицательные ионы перемещаются в противоположные направления. В результате на границах стекла с электродами происходит накопление этих ионов. В стекле в направлении, совпадающем с направлением электрического тока, возникает градиент концентрации ионов – носителей тока. В результате этого возникает движущая сила, создаваемая градиентом концентрации, в направлении, противоположном массопереносу, создаваемому электрическим током. Таким образом, при измерении электропроводности стекол однонаправленным током, мы получаем результирующие этих двух противоположно направленных конкурирующих потоков масс значение, что согласуется с уравнением Нернста-Планка для диффузионного потока ионов в электрическом поле [1].

Исследованы образцы стекла С78-5, имеющего состав: 2,2 % SiO_2 , 57,8 % B_2O_3 , 8,2 % K_2O , 19,0 % BaO , 3,5 % CaO , 8,8 % Al_2O_3 , 0,5 % MgO . Образцы имели форму дисков диаметром 25 и толщиной 0,4 мм. Поэтому, диффузионные процессы, протекающие в этих образцах, можно рассматривать как диффузию из ограниченного источника.

Экспериментальные результаты температурной зависимости удельной электропроводности стекла С78-5 при нагревании образцов до температуры 500 °С приведены на рисунке 1. Из рисунка следует, что изменение крутизны зависимости, а, следовательно, и энергии активации проводимости для этого стекла происходит при температуре ~ 250 °С. Это означает, что при ~ 250 °С активируется ионный механизм электропроводности и, начиная с этой температуры, он преобладает над электронным.

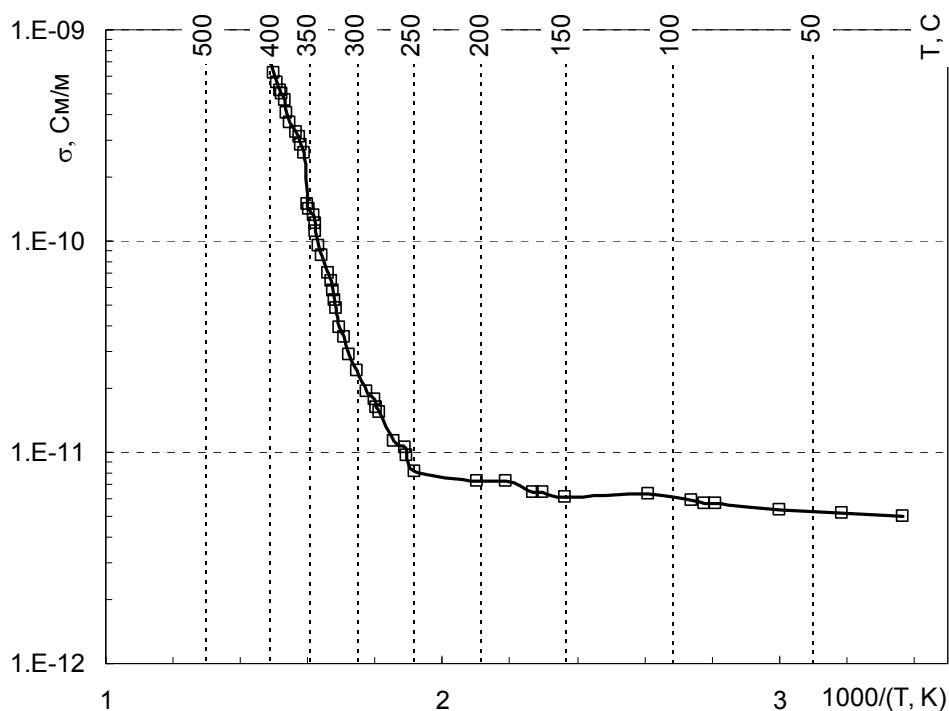


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности боратно-бариевого стекла С78-5 при нагреве до 500 °С

Ранее было выяснено, что изотермический отжиг образцов С78-5 не приводит к изменению электропроводности стекла [2]. При однонаправленном пропускании тока в процессе отжига наблюдается небольшое изменение электропроводности, и после 3 часов отжига она больше не изменяется. Изменение скорости нагрева, до температуры отжига, меняет вид зависимостей $\sigma(T)$, что может быть связано с релаксационными процессами в стекле.

При знакопеременном токе после достижения температуры 450 °С электропроводность стабилизируется, причем значение электропроводности оказывается на один порядка величины выше, чем для однонаправленного тока. По-видимому, это связано с образованием и ростом наноразмерных кристаллических фаз и переносом заряженных частиц при однонаправленном токе [3]. Последнее приводит к обеднению прианодной области стекла положительными ионами, участвующими в проводимости, и переносу их к границе стекло – катодный электрод.

В процессе измерения электропроводности при однонаправленном пропускании тока через образец прошел удельный электрический заряд $\sim 0,005$ Кл/см², который обусловил массоперенос и стимулировал рост новых фаз, так как при температуре отжига в данном стекле имеет место преобладание ионного механизма электропроводности.

Зависимость числа заряженных частиц n на единицу площади, принявших участие в электропереносе через объем боратно-бариевого стекла С78-5, от времени в процессе нагрева и изотермической выдержки при температуре 450 °С показана на рис. 2.

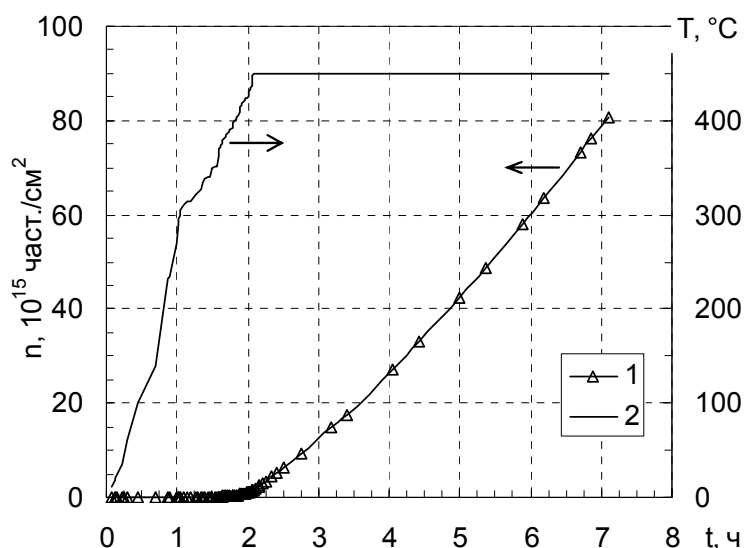


Рис. 2. Зависимость числа заряженных частиц n на единицу площади (1), принявших участие в массопереносе через объем стекла С78-5, и температура (2) образца от времени в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450 °С

Как видно из рисунка, с повышением температуры число частиц, участвовавших в переносе зарядов через образец, до температуры ~ 450 °С незначительно, затем возрастает, почти линейно со временем. При температуре ~ 450 °С наблюдается практически равномерное увеличение скорости накопления заряда.

Атомы щелочных металлов под действием электрических сил уходят из прианодной области образца, и, соответственно этому, в прикатодной области их содержание повышается. Таким образом, под воздействием тока происходит изменение состава и, соответствующее этому, изменение структуры стекла, преимущественно в приэлектродных областях образца. Из-за оттока носителей зарядов из прианодной области ее электропроводность уменьшается, что влечет уменьшение электропроводности образца в целом. В прикатодной области происходит накопление продуктов массопереноса с изменением химического состава, и, соответственно этому, становятся возможны химические реакции с материалом контактного электрода. Такие изменения происходят только за счет ионного механизма переноса зарядов, то есть при температурах выше 250 °С.

Различие электропроводности, полученной при однонаправленном и знакопеременном пропускании тока, обусловлено тем, что при однонаправленном токе помимо образования наноразмерных фаз в стекле происходит электромассоперенос в направлении от анода к катоду. Электропроводность при этом осуществляется преимущественно щелочным металлом калием, массовое содержание которого по оксиду K_2O в этом стекле составляет 8,2 %.

Таким образом, в отличие от знакопеременного электрического тока однонаправленное пропускание тока через образец оказывает существенное

влияние на структуру, состав и электропроводность исследованного стекла. Очевидно, что это связано с переносом ионов, участвующих в электропроводности, в одном направлении. Отжиг в течение 5 часов при температуре 450 °С приводит к равновесному состоянию и стабилизирует структуру стекла, что важно для стабильности работы приборов применения.

В однощелочных стеклах, являющихся униполярными проводниками, удельная электропроводность σ связана с коэффициентом электродиффузии D_3 щелочного катиона уравнением [4]

$$\sigma = \frac{ND_3(z e)^2}{kT},$$

где N – концентрация ионов в проводнике, z – кратность заряда диффундирующего иона, e – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана, T – температура. Из этого соотношения можно выразить значение эффективного коэффициента электродиффузии D_3 в данных условиях:

$$D_3 = \sigma \frac{kT}{N(z e)^2}.$$

Ранее были получены экспериментальные зависимости удельной электропроводности от времени отжига при температурах 400, 450 и 500 °С при непрерывном пропускании тока [2]. Используя эти данные, рассчитаны коэффициенты диффузии щелочного катиона в зависимости от времени отжига в электрическом поле. Результаты расчета показаны на рисунке 3.

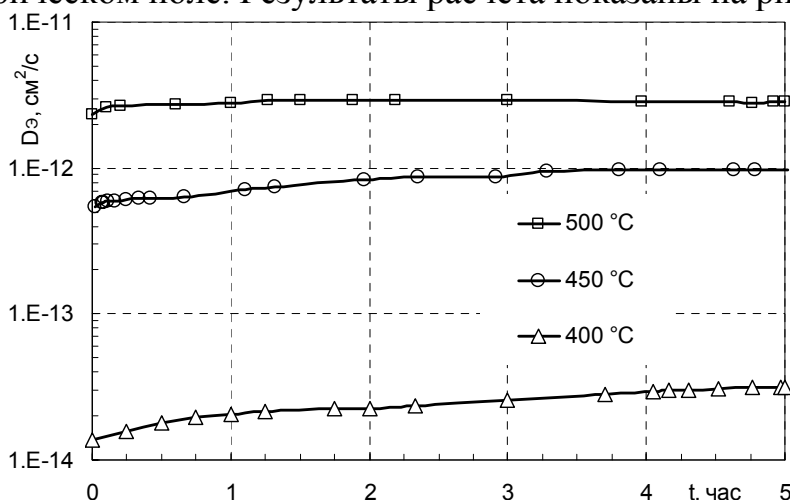


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии ионов калия в боратно-бариевом стекле С78-5 от времени изотермической выдержки

Как видно из рисунка, при температурах отжига 400 и 450 °С коэффициент электродиффузии с течением времени отжига увеличивается в ~ 2 раза. В отличие от этого, при температуре отжига 500 °С коэффициент электродиффузии с течением времени почти не изменяется. Возможно, отмеченная особенность обусловлена взаимоконкурирующими процессами электромиграции и диффузии в противоположном направлении, что не противоречит расширенному уравнению Нернста–Планка для электродиффу-

зии. Вероятно, при температуре отжига 500 °С для наблюдаемых времен отжига в образце устанавливается динамическое равновесие этих двух конкурирующих потоков. Повышение температуры отжига от 400 до 450 °С приводит к возрастанию $D_э$ на ~ 1,5 порядка величины, а следующее повышение температуры от 450 до 500 °С – всего на ~ 0,5 порядка величины. Это говорит о том, что температура 500 °С близка к температуре электродинамического равновесия в данной системе.

Таким образом, при пропускании электрического тока через ограниченный объем наблюдается изменение коэффициента электродиффузии калия со временем отжига при постоянной температуре, обусловленное конкурирующими действиями электрического поля и диффузии. Затронутые проблемы нуждаются в дальнейшей разработке, как физиков, так и химиков, поскольку изучение механизмов электропроводности и диффузии в стеклах крайне важно для управления и прогнозирования поведения материалов, используемых в электронной технике.

Литература

9. Никольский Б.П., Романков П.Г. Иониты в химической технологии. Л.: Химия, 1982. 416 с.
10. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В. Электропроводность боратно-бариевого стекла C78-5 в процессе образования и роста нанокристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2013. В. 5. С. 120-123.
11. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Шомахов З.В. Массоперенос в свинцово-силикатном стекле C87-2 под воздействием электрического тока // Стекло и керамика. 2016. № 10. С. 29-31.
12. U.M.B. Marconi, A. Puglisi, L. Rondoni and A. Vulpiani. Fluctuation-Dissipation: Response Theory in Statistical Physics. arXiv:0803.0719v1 [cond-mat.stat-mech] 5 Mar 2008. 162 p. <https://arxiv.org/pdf/0803.0719.pdf>

DIFFUSION PROCESSES IN THE C78-5 GLASS IN THE PASSING A CONSTANT ELECTRIC CURRENT

Karmokov A.M., Molokanov O.A.,
Shomakhov Z.V., Lyuyev V.K., Karmokov M.M.

Kabardino-Balkaria State University, Nalchik

The results of an investigation of the electrical conductivity and diffusion of potassium ions in borate-barium glass C78-5 when electric current is passed through a sample are shown. The time dependences of the electrodiffusion coefficients during annealing at constant temperatures with the electric current had been calculated.

Keywords: borate-barium glass, diffusion, potassium ion, electrodiffusion, electrical conductivity

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ
САМООРГАНИЗОВАННЫХ НАНОНЕОДНОРОДНЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ
РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Филимонов А.В.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург

Работа посвящена установлению микроскопической основы физических процессов, протекающих в наноструктурированных функциональных материалах, путем изучения особенностей структуры на атомных и нанометровых масштабах с использованием новых экспериментальных подходов, в том числе дифракции когерентного рентгеновского излучения.

Введение

В последние годы все большее внимание привлекают частично разупорядоченные материалы. Именно к этой группе относятся высокотемпературные сверхпроводники, соединения с колоссальным магнетосопротивлением, сегнетоэлектрики. Перспективы создания новых мультиферроиков также связаны с соединениями, в которых наблюдается фазовое и зарядовое расслоение, приводящее к возникновению структурной неоднородности на мезоскопических масштабах [1].

Нанонеоднородные материалы являются перспективными для широкого круга практических применений. В частности, сегодня почти все пьезо- и сегнетокерамики изготавливаются из смешанных перовскитоподобных материалов, в которых наблюдаются два типа мезоскопического ближнего порядка: композиционный, связанный с самоорганизованным химическим упорядочением, и структурный, связанный с ионными смещениями и возникающий, в частности, при фазовых переходах в таких материалах. Последний может проявляться в формировании полярных нанобластей и нанодоменов. Подобный мезоскопический ближний порядок существует в материалах колоссальным магнетосопротивлением и в мультиферроиках сложного состава.

На сегодняшний день микроскопический механизм процессов, происходящих в указанных выше системах, далеко не полностью изучен и понят. Так, хотя хорошо установлено, что формирование полярных нанобластей (ПНО) в сегнетоэлектриках сложного состава является основой их необычных физических свойств, четкого понимания того, с чем связано возникновение этих областей, и каким образом происходит их дальнейшая трансформация, не до конца выяснено. Недостаточно изучена мезоскопическая структура пленок сегнетоэлектриков релаксоров, что препятствует

их широкому практическому применению. Эти и ряд других пробелов, затрудняющих понимание физических свойств нанонеоднородных материалов, связаны с отсутствием систематической информации об их структуре, в том числе композиционном (включая зарядовое) упорядочении, о пространственном распределении параметра порядка (поляризации, деформации, намагниченности), о влиянии внешних условий (температура, внешнее поле) на эти характеристики.

Цель нашей работы заключается в выявлении микроскопической природы физических процессов в наноструктурированных материалах, приводящих к формированию специфических свойств исследуемых объектов, и установлении связи наблюдаемых свойств с особенностями структуры на атомных и нанометровых масштабах.

В связи с особенностями физико-химических свойств изучаемых наноструктурированных материалов очевидно, что классические методы диагностики твердого тела, в том числе поверхностно - чувствительные, обладают принципиальными ограничениями по размеру диагностируемой области. Одним из путей решения задачи исследования наноструктурированных материалов является переход от эмиссионных методов к методам рассеяния.

До недавнего времени атомная динамика считалась уделом неупругого рассеяния нейтронов (НРН), поскольку оптика позволяет исследовать только длинноволновые колебания при приведенном волновом векторе, равном нулю. Итак, НРН, безусловно, весьма эффективный метод исследования динамики кристаллической решетки, атомной динамики вообще и магнитной динамики в частности, но при этом требуются большие объемы образца, больше $0,1 \text{ см}^3$.

Можно ли найти решение в том случае, если объемы образца существенно меньше? Когда такая задача лет 15 назад была впервые поставлена, и был задан вопрос, а нельзя ли использовать для этого синхротронное излучение (СИ), ситуация оказалась немного абсурдной. Характерная энергия СИ составляет порядка 20 кэВ, а нам требуется разрешение порядка 1 МэВ, т.е. $\Delta E/E$ порядка 10^{-7} . Но решение было найдено - это использование обратной геометрии рассеяния (рис. 1, 2). Конечно, мы вынуждены вырезать очень узкую линию и, казалось бы, терять на этом энергию. Тем не менее, если в случае НРН минимальный объем образца составляет около 100 мм^3 , то в случае НРСИ минимальный объем образца оказывается около 10^{-4} мм^3 , что принципиально делает возможным измерение тонкопленочных образцов в так называемой скользящей геометрии.

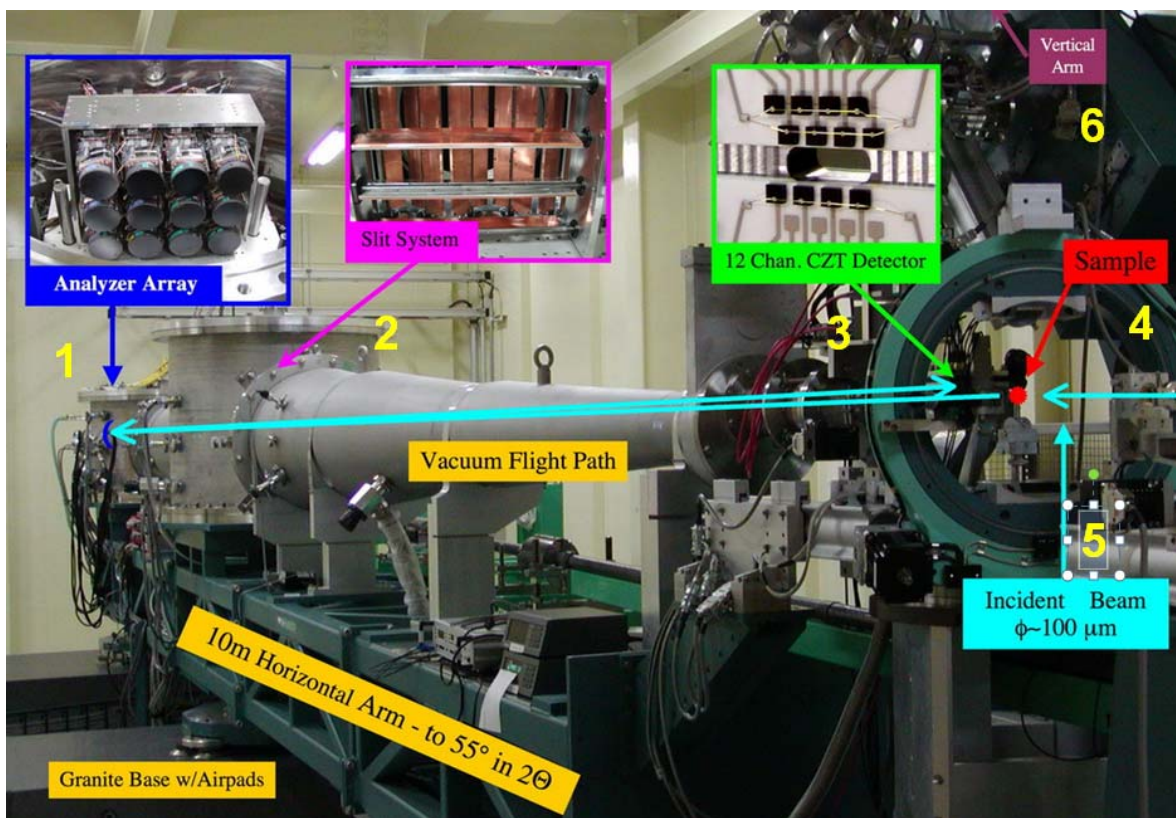


Рис. 1. Спектрометр НРСИ, установленный на линии BL35XU синхротронного источника SPring-8 (Япония)

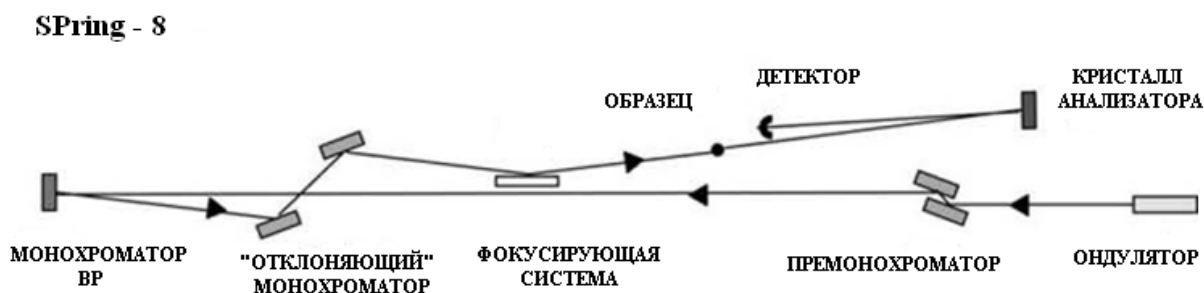


Рис. 2. Схема установки для исследования структуры материала методом неупругого рассеяния СИ [2]

Изучение структуры нанонеоднородных объектов

К сожалению, нейтронные лазеры отсутствуют, а рентгеновские лазеры пока не нашли широкого применения, и в большинстве экспериментов измеряется дифракция излучения с характерной длиной когерентности порядка 10 nm. При этом теряется информация о деталях расположения структурных элементов на больших расстояниях и об особенностях релаксационной динамики на таких расстояниях. Вопрос может быть адекватно решен при применении когерентного излучения. Пучки частично когерентного рентгеновского излучения организованы на большинстве синхротронных источниках третьего поколения. При этом дифракция такого из-

лучения на мезоскопически неоднородном объекте приводит к возникновению системы пятен – спеклов (Speckles), отражающих детали структуры на субмикронных расстояниях.

Синхротронное излучение, источники и методики

Впервые СИ было обнаружено как паразитное излучение, препятствующее нормальной работе ускорителей, поскольку при движении по кольцу происходила потеря энергии. Эта энергия излучалась в виде тормозного излучения из поворотного магнита. Но в дальнейшем было показано, что это излучение может быть эффективно использовано и сегодня разделяют 4 типа источников СИ.

Синхротронное излучение – это магнитотормозное электромагнитное излучение, испускаемое релятивистскими заряженными частицами, когда постоянное магнитное поле заставляет их двигаться по круговым орбитам. Излучать могут и нерелятивистские частицы, движущиеся по круговым или спиральным траекториям – циклотронное излучение. От СИ оно отличается тем, что, подобно тормозному излучению рентгеновской трубки, испускается во все стороны от излучающей частицы, в то время как СИ излучается в направлении движения релятивистской частицы узким пучком (прожекторный эффект). Спектр СИ перекрывает область от жесткого вакуумного ультрафиолетового излучения до жесткого рентгеновского излучения ($100 \text{ эВ} < E < 100 \text{ кэВ}$).

Обычно, когда мы говорим о дифракции, то мы неявно подразумеваем, что сигнал на детекторе есть сумма волн, рассеянных всеми атомами в кристаллах. На самом деле, даже в совершенных кристаллах когерентная дифракция происходит только в областях, размер которых определяется длиной когерентности используемого излучения. Классический эксперимент по рентгеновскому рассеянию: рассматривается дифракция больших пучков на большом количестве когерентных областей. При этом в каждой когерентной области, действительно, мы суммируем волны, а между когерентными областями мы суммируем интенсивности. Т.о. мы оказываемся нечувствительными к фазе пучков, приходящих из различных когерентных областей, и мы оказываемся нечувствительными к расположению каких-либо структурных элементов в различных когерентных областях.

Источники СИ

Синхротрон – это циклический ускоритель заряженных частиц, представляющий собой электровакуумную установку с кольцевой вакуумной камерой, в которой заряженные частицы, подталкиваемые продольными импульсами электрического поля, ускоряются до скоростей, близких к световым, а стоящие у них на пути мощные постоянные магниты своим магнитным полем направляют их движение по замкнутой траектории (рис. 3).

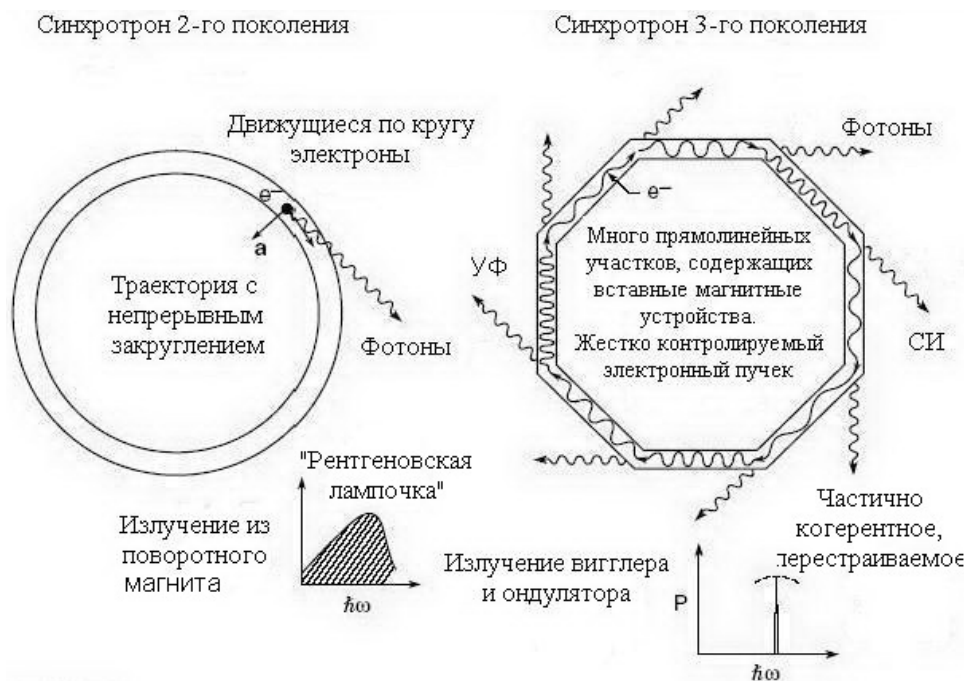


Рис. 3. Устройство синхротрона разных поколений

Источники 1-го поколения (паразитическое СИ)

Синхротроны, на которых проводились первые эксперименты по практическому использованию СИ для рентгеновских дифракционных и спектральных исследований, специально не были предназначены для генерации СИ и строились как ускорители заряженных частиц. СИ в этих приборах являлось паразитным и возникало при повороте пучка поворотными магнитами. Первые эксперименты проведены в 1960 г. на 1.15 ГэВ ускорителе лаборатории Фраскатти (Италия).

Источники 2-го поколения (накопительные кольца)

Накопительное кольцо – специализированный синхротрон, оптимизированный для накопления и длительного удержания пучка ускоренных частиц с целью производства мощного фотонного излучения с высокой стабильностью и однородностью. Другое закрепившееся за этими приборами название – «фабрика фотонов». Эти синхротроны, в отличие от 1-го поколения, могли обеспечивать накопление большого электронного тока в пучке, его высокую стабильность и коллимацию в течение десятков часов, а также имели специально оборудованные каналы для вывода СИ из поворотных магнитов и более совершенную радиационную защиту персонала.

Источники 3-го поколения

Источники 3-го поколения, строительство которых началось в 90-х годах, идеологически мало отличались от накопительных колец 2-го поколения, за исключением большого числа встроенных прямолинейных участков достаточной (около 5 м) длины для встраивания ондуляторов или

вигглеров. В них существенно возросло число каналов вывода СИ. Дополнительная особенность – способность дополнительной инжекции для поддержания тока электронного пучка в накопительном кольце практически без прерывания работы источника СИ, что делает время жизни электронного пучка почти неограниченным. Эти приборы существенно увеличивают такие характеристики СИ как поток и яркость. В таблице 1 приведены сравнительные характеристики различных источников рентгеновского излучения.

Таблица 1. Светосила источника и коллимированный поток для различных нейтронных и рентгеновских источников

Источник	Яркость, $\text{с}^{-1} \text{м}^{-2} \text{стер}^{-1}$	dE/E , %	Расходимость, мрад^2	Пл. потока, $\text{с}^{-1} \text{м}^2$
Нейтроны	10^{15}	2	10×10	10^{11}
Рентгеновская трубка с вращающимся анодом	10^{16}	3	0.5×10	5×10^{10}
СИ: поворотный магнит	10^{24}	0.01	0.1×5	5×10^{17}
СИ: вигглер	10^{26}	0.01	0.1×1	10^{19}
СИ: ондулятор	10^{33}	0.01	0.01×0.1	10^{24}

Источники 4-го поколения (лазеры на свободных электронах)

Лазеры на свободных электронах - линейные ускорители. Излучение в них генерируется тогда, когда пучок релятивистских электронов проходит через ондулятор. Заряженные частицы движутся по синусоиде, отклоняясь то в одну, то в другую сторону от своей траектории и испуская при этом синхротронное излучение. Если излучение оказывается достаточно интенсивным, то электроны начинают с ним взаимодействовать и хаотичное рентгеновское свечение превращается в когерентный лазерный пучок.

Как происходит эксперимент по рассеянию когерентного рентгеновского излучения?

Внешне эксперимент выглядит крайне простым (рис. 4). У нас имеется пучок когерентного рентгеновского излучения, который попадает на образец, рассеивается на нем и дальше попадает на позиционно - чувствительный детектор. Наиболее часто эксперименты проводятся в режиме малоуглового рассеяния, когда мы говорим о неоднородностях просто в плотности амплитуд рассеяния. Но в более сложных экспериментах мы можем проводить такие измерения и на брегговских отражениях. В этом случае мы говорим уже о неоднородности структурных факторов исследуемых объектов. В принципе, возможно исследовать и диффузное рассея-

ние в режиме рассеяния когерентного излучения. В этом случае, мы можем говорить о субмикронном порядке нанодоменов, которые могут иметь характерные размеры единицы или десятки нанометров.

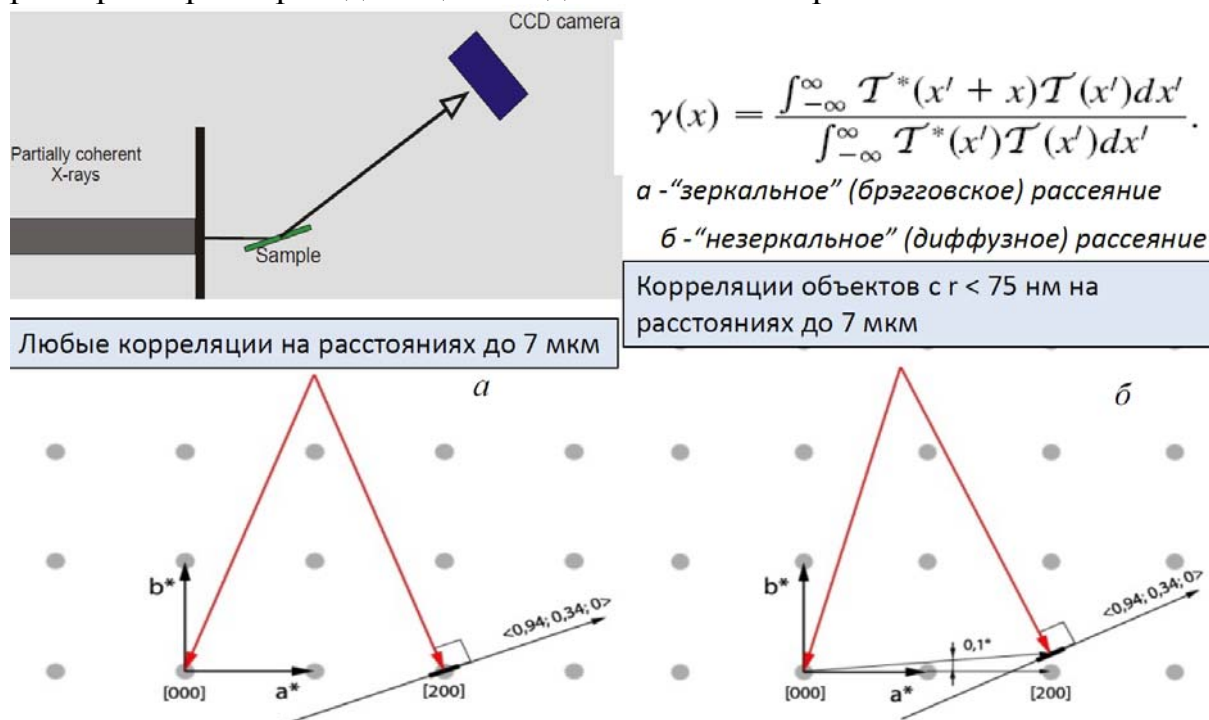


Рис. 4. Схема эксперимента по неупругому рассеянию СИ

Первый эксперимент по попытке поиска таких полярных нанодоменов был сделан примерно 10 лет назад, скорее, он был направлен на поиск нанодоменов.

Исследование одноосного сегнетоэлектрика релаксора – ниобата стронция-бария (SBN)

Для демонстрации дополнительных возможностей, которые открывает использование когерентного рентгеновского излучения, рассмотрим в качестве примера исследование свойств **одноосного сегнетоэлектрика релаксора - $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN).**

Соединения *SBN* представляют интерес как модельный объект для реальных релаксоров, поскольку исследование любых одноосных систем значительно проще, чем систем кубических, в них есть выраженная анизотропия и могут быть построены более адекватные модели. SBN обладает тетрагональной структурой типа вольфрамовой бронзы (рис. 5), в которой имеются каналы двух типов - пентагональные и тетрагональные, и эти каналы могут заполнять различные ионы [3].

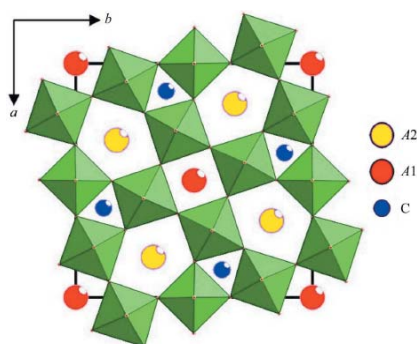


Рис. 5. Схематическое изображение структуры вольфрамовой бронзы. В SBN: A1=Sr; A2=Ba + Sr; C – не заполнены. Источник беспорядка - A2

В качестве примера приведем результаты исследования кристаллов SBN двух разных составов с концентрацией Sr 61 % и 75 %. Первоначально был получен в идентичных условиях набор экспериментальных результатов - картин рассеяния когерентного СИ на образце SBN-61 в зеркальной (брэгговской) геометрии (рис. 6). В эксперименте уже при высокой температуре (в чистой парафазе) наблюдались микронные неоднородности на масштабах порядка 3-4 мкм (рис. 6а). При приближении к температуре перехода (340 К), происходит гомогенизация мезоскопической структуры кристалла. При этом в области неоднородности на расстояниях порядка или больше длины когерентности излучения исчезают (рис. 6б).

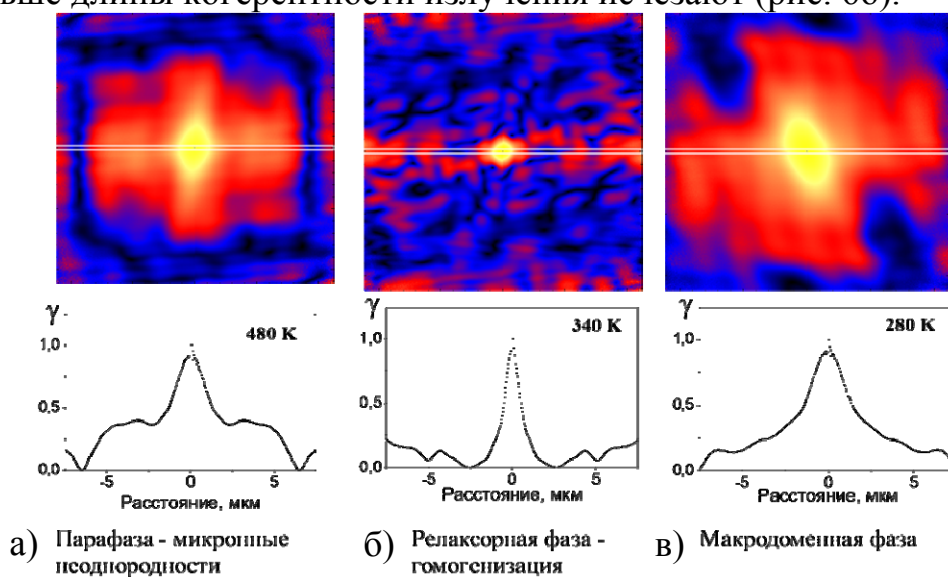


Рис. 6. Результаты обработки температурной эволюции картин рассеяния когерентного СИ на SBN-61 в зеркальной (брэгговской) геометрии. Фурье - образы картин рассеяния и соответствующие профили амплитуд в центральной области, полученные при различных температурах образца

В этой температурной области можно говорить о том, что в образце присутствует либо большая концентрация ПНО, либо развитые флуктуации поляризации. При последующем понижении температуры возникает макродоменная фаза, на что указывает исчезновение особенностей на субмикронных масштабах (рис. 6в). Т.о., данные когерентной дифракции в

брэгговской геометрии не дают однозначного ответа о процессах в релаксорной фазе.

Принципиально новую информацию можно получить, используя метод когерентной дифракции в режиме диффузного рассеяния [4] (рис. 7). В параэлектрической фазе (рис. 7а) наблюдается очень узкий пик в центре, а это означает, что если и есть какой-то ближний порядок, то на очень малых расстояниях. При понижении температуры и переходе в релаксорную фазу (рис. 7б) виден явно выраженный субмикронный порядок в расположении ПНО с характерным размером 10 нм и с характерным расстоянием между этими областями - субмикронного масштаба. При переходе в низкотемпературную макродоменную фазу (рис. 7в) можно говорить о практически полном исчезновении ПНО. Картина почти возвращается к той, которая была в высокотемпературной фазе (рис. 7а). Т.о., именно здесь проявляется экспериментальный факт, что в промежуточной (релаксорной фазе) действительно существуют ПНО. Более того, они образуют регулярную структуру с ближним порядком, аналогичную возникающей в коллоидном растворе.

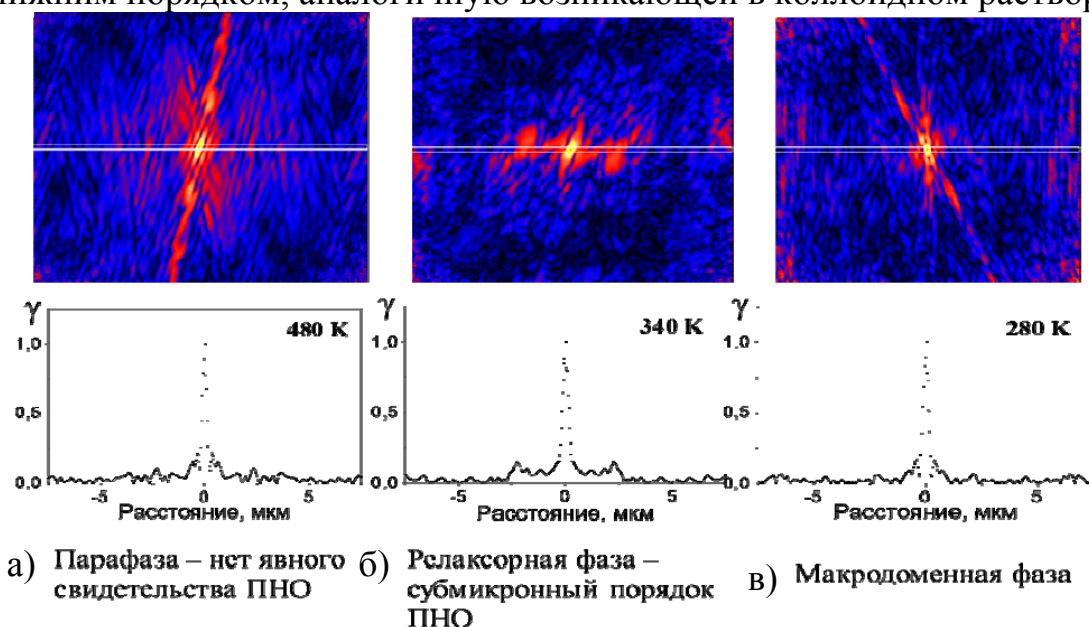


Рис. 7. Результаты обработки температурной эволюции картин рассеяния когерентного СИ на SBN-61 в незеркальной (диффузной) геометрии

Аналогичные измерения выполнены для SBN-75. Очевидны различия между парафазой и низкотемпературной фазой. В парафазе имеются биения, но на размерах больше чем 2 мкм. В низкотемпературной фазе (275 K), проявляется очень четкая структура порядка 1 мкм, и можно однозначно соотнести ее с появлением микро и нанодоменной структуры.

Заключение

В результате исследований брэгговского и диффузного рассеяния когерентного СИ (SPECKL картин) на образцах SBN-61 и SBN-75 установле-

но наличие в обоих образцах уже при температуре, выше температуры перехода, ПНО с расстоянием между центрами до единиц микрон.

Обнаружено, что процесс перехода в низкотемпературную фазу отличается для образцов SBN-61 и SBN-75. SBN-61 демонстрирует более сильные пространственные корреляции на больших расстояниях, что приводит, в конечном итоге, к “окончательному” (в пределах разрешения метода) формированию доменной структуры. Поляризация же в объеме SBN-75 оказывается менее упорядоченной, а исследованная низкотемпературная фаза этого материала может быть охарактеризована как микродоменная фаза или кластерное дипольное стекло.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и образования РФ, проект № 11.5861.2017/БЧ.

Литература

1. Dmowski W. Local Lattice Dynamics and the Origin of the Relaxor Ferroelectric Behavior / W. Dmowski, S. B. Vakhrushev, I.-K. Jeong, M. P. Hehlen, F. Trouw, T. Egami // Physical Review Letters -2008.- Vol. 100, N 13.- p. 137602.
2. Baron A. Q. R. Early commissioning of the SPring-8 beamline for high resolution inelastic X-ray scattering / A.Q.R. Baron, Y. Tanaka, D. Miwa, D. Ishikawa, T. Mochizuki, K. Takeshita, S. Goto, T. Matsushita and T. Ishikawa. // Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A.- 2001.- Vol. 467-468.- pp. 627-630.
3. Черная, Т.С. Атомное строение монокристалла $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и связь состав-структура-свойства в твердых растворах $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ / Черная Т.С. [и др.] // ФТТ. – 2000. – т. 42. - № 9. - С. 1668.
4. Burkovsky R.G. Structural heterogeneity and diffuse scattering in morphotropic lead zirconate-titanate single crystals. / R.G. Burkovsky, S.B. Vakhrushev, A.V. Filimonov et al. // Physical Review Letters. – 2012. – Vol. 109. – p. 097603.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE PECULIARITIES OF SELF-ORGANIZED NANO-UNIFORM FUNCTIONAL MATERIALS BY X-RAY SCATTERING METHODS

A.V. Filimonov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St.-Petersburg,

The work is devoted to establishing the microscopic origin of the physical processes occurring in nanostructured functional materials (for example, the ferroelectric-relaxor $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$), by detailed study of the structural peculiarities at atomic and nanometer scales using new experimental approaches in particular coherent X-ray scattering technique.

СЕКЦИЯ 1
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОМПОЗИТА $\text{Cd}_3\text{As}_2+\text{MnAs}$ (MnAs —44,7 %)Гаджиалиев М.М.¹, Сайпулаева Л.А.¹, Мельникова Н.В.²,Алибеков А.Г.¹, Пирмагомедов З.Ш.¹, Эфендиева Т.Н.¹,Захвалинский В.С.³, Тебеньков А.В.², Суханов Г.В.², Маренкин С.Ф.⁴¹ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала²Уральский федеральный университет, Екатеринбург³Белгородский государственный национальный
исследовательский университет, Белгород⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

С целью исследования барических и температурных фазовых переходов в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2+\text{MnAs}$ (MnAs —44,7 %) изучены электрические и магнитные свойства при различных температурах и давлениях.

Исследование магнитных, электрических и термоэлектрических свойств композитных материалов в широком интервале давлений и температур перспективно как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В настоящей работе экспериментально исследовано наличие барических и температурных фазовых переходов в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2+\text{MnAs}$ (MnAs —44,7 %). С этой целью изучено поведение наиболее чувствительных к фазовым превращениям параметров – электрического сопротивления, магнетосопротивления и термоэдс – в широком интервале давлений и температур.

ВАХ $\text{Cd}_3\text{As}_2+44,7\% \text{ MnAs}$, измеренные при температурах 77–372 К, представлены на рис. 1. Характер кривых при разных температурах один и тот же. ВАХ симметричны относительно нулевого напряжения. При малых напряжениях ВАХ подчиняются закону Ома, при больших величинах электрического поля наблюдаются отклонения проводимости от омической зависимости и появляются аномалии – нарушение линейности. Методика измерения ВАХ исключает влияние джоулева разогрева образца на отклонение ВАХ от омичности при больших полях. При превышении определенной величины порогового напряжения происходит обратимый переход из изолирующего состояния в проводящее, при последующем уменьшении напряжения наблюдается обратный переход. Предположительно причинами нелинейности может быть процесс туннелирования электронов между гранулами и эффект кулоновской блокады.

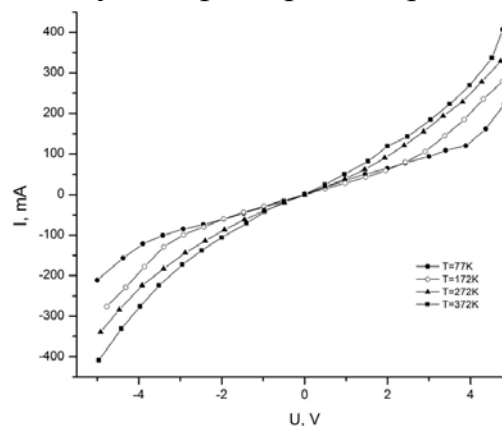


Рис. 1. ВАХ $\text{Cd}_3\text{As}_2+44,7\% \text{ MnAs}$ при различных температурах

Зависимость термоэдс образца $\text{Cd}_3\text{As}_2+\text{MnAs}$ (MnAs –44,7 %) от температуры в интервале 100–500 К представлена на рис. 2. Знак термоэдс отрицателен, что соответствует электронному типу носителей заряда. Как видно из рисунка 2, с ростом температуры термоэдс растет. Отрицательный знак термоэдс соответствует электронному типу носителей заряда. В температурном интервале 300–500 К термоэдс увеличивается с большей скоростью, чем в интервале 100–300 К. Характер дальнейшего увеличения термоэдс в области от 370 до 500 К определяется либо возможной сменой механизма проводимости, в частности, переходом к прыжковому типу, либо изменением особенностей механизма рассеяния электронов проводимости на границе между немагнитными и, теперь уже не ферромагнитными, а парамагнитными областями MnAs в гранулированной структуре.

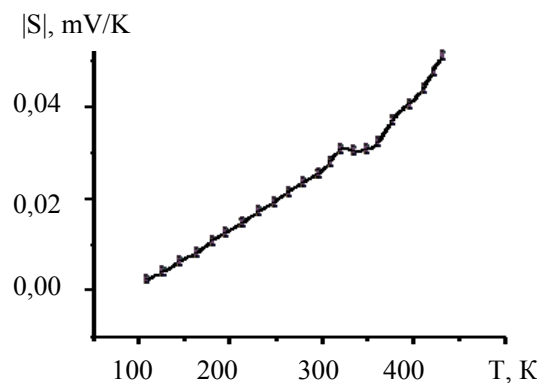


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс при атмосферном давлении

Ранее [1] в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2+44,7\% \text{ MnAs}$ обнаружен структурный фазовый переход при $P \approx 4,4$ ГПа. Барические зависимости электросопротивления, измеренные при давлениях от 15 до 50 ГПа представлены на рис. 3. При увеличении давления от 15 до 24 ГПа сопротивление резко падает. Начиная с $P \approx 33$ ГПа, оно меняется очень медленно. Проведенный анализ зависимости времен релаксации электросопротивления от давления позволил установить, что в интервале 30–33 ГПа наблюдается значительное увеличение времени релаксации электросопротивления, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом. При оценке времен релаксации электросопротивления под давлением наблюдали следующую закономерность: при фиксированных значениях давления зависимость электросопротивления от времени аппроксимируется двойной экспонентой $R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$. Можно предположить, что меньшее время $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$, соответствует релаксационным процессам, связанным с изменением концентрации носителей, ширины запрещенной зоны, большее время $t_{\max} = \max\{t_1, t_2\}$ – характеризует процессы, связанные с релаксацией кристаллической решетки. Наибольшие времена релаксации электросопротивления зафиксированы в области давлений 30–33 ГПа (рис. 4).

При атмосферном давлении электрические и магнитные свойства композита в основном определяются поведением нанокластеров MnAs [2], как и в случае композита $\text{Cd}_3\text{As}_2+\text{MnAs}$ (52,7 мас. % MnAs). В условиях высоких давлений значительную роль также могут играть и изменение расстояний между гранулами, и возможные проявления особенностей структурных характеристик и свойств матрицы композита. Аналогичное поведение электросопротивления в области комнатных температур при

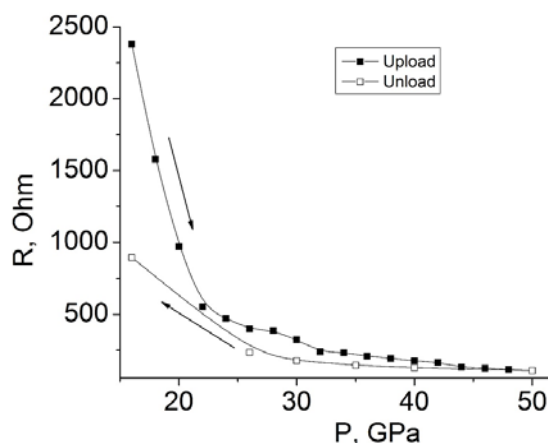


Рис. 3. Барические зависимости электросопротивления образца $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44,7\% \text{ MnAs}$

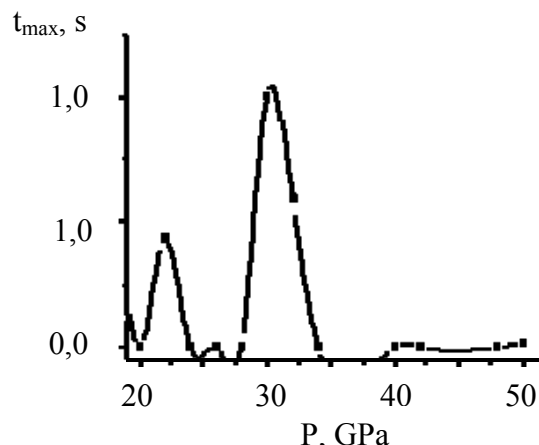


Рис. 4. Барические зависимости относительной величины времени релаксации

постепенном увеличении давления наблюдали в монокристаллическом Cd_3As_2 [3]. Поведение электросопротивления нашего образца с ростом давления от 15 ГПа до 50 ГПа связано, в первую очередь, с изменениями характеристик электронной подсистемы Cd_3As_2 , с учетом устойчивости моноклинной кристаллической фазы Cd_3As_2 вплоть до 50 ГПа [3].

Таким образом, при $P \approx 4,4$ ГПа наблюдается структурный фазовый переход. При давлениях 30–33 ГПа может иметь место фазовый переход, связанный с особенностями матрицы композита.

Магнетосопротивление $(R-R_0)/R_0$ в зависимости от величины магнитного поля при разных давлениях в композите представлено на рис. 5. Здесь R и R_0 – сопротивление образца в магнитном поле H и в нулевом магнитном поле, соответственно. При $H=1$ кЭ магнетосопротивление положительно и с ростом давления оно растет, достигая своего максимума при $P=4$ ГПа.

При дальнейшем увеличении давления магнетосопротивление падает и при $H=2$ кЭ, $P \approx 4,75$ ГПа появляется область с отрицательным значением магнетосопротивления (ОМС). При $H=3$ кЭ и $P \approx 7,8$ ГПа ОМС максимальна.

Наиболее приемлемое объяснение механизма возникновения ОМС было дано Тоязавой [4]. Согласно [4] ОМС обусловлено уменьшением рас-

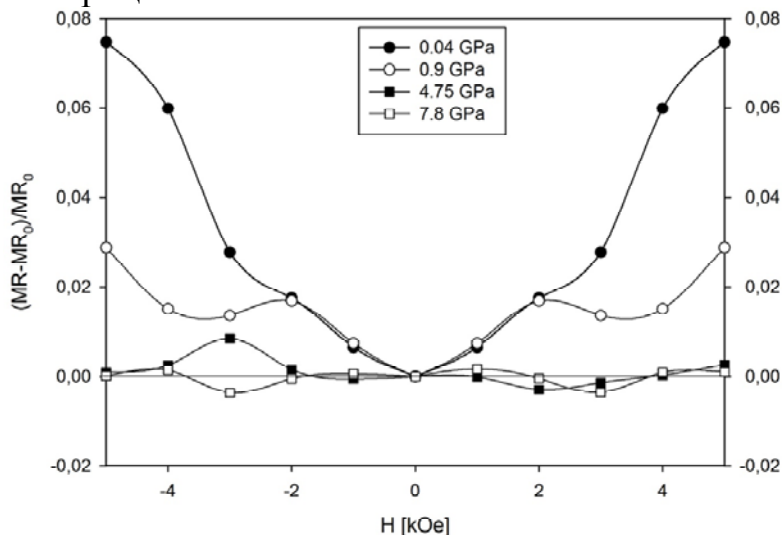


Рис. 5. Магнитополевые зависимости магнетосопротивления при фиксированных давлениях 0,04÷7,8 ГПа

сеяния носителей тока с переворотом спина на магнитных моментах локализованных электронов вследствие расщепления примесных уровней в магнитном поле. В работе [2] представлен механизм возникновения ОМС для ферромагнитных наноструктур. В нашем случае приложение давления усиливает влияние магнитного поля, что приводит к возникновению ОМС, индуцированного давлением.

Литература

1. А.Г. Алибеков, А. Ю. Моллаев, Л. А. Сайпулаева, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко. Неорганические материалы. Том 52, № 4, с. 402–405 (2016).
2. Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Федорченко И.В., Труханов С.В., Шёлковая Т.В. ЖНХ, 59 (4), 511 (2014).
3. Lanpo He, YatingJia, Sijia Zhang, Xiaochen Hong, Changqing Jin, Shiyan Li. Quantum Materials, 1, 16014 (2016).
4. Toyozawa Y. J. phys. Soc. Japan, 17 (6), 986 (1962).

MAGNETIC, ELECTRIC AND THERMOELECTRIC
 PROPERTIES OF $\text{Cd}_3\text{As}_2+\text{MnAs}$ (MnAs - 44.7 %) COMPOSITE
 Gajjaliev M.M.¹, Saypulaeva L.A.¹, Melnikova N.V.², Alibekov A.G.¹,
 Pirmagomedov Z.Sh.¹, Efendieva T.N.¹, Zakhvalinsky V.S.³,
 Tebenkov A.V.², Sukhanov G.V.², Marenkin S.V.⁴

¹Amirkhanov Institute of Physics, DSC of RAS, Makhachkala

²Ural Federal University, Institute for natural sciences, Yekaterinburg

³Belgorod State National Research University, Belgorod

⁴Kurnakov Institute of Common and Inorganic Chemistry, Moscow

The electrical and magnetic properties have been studied for $\text{Cd}_3\text{As}_2+\text{MnAs}$ (MnAs - 44.7%) composite at different temperatures and pressures to investigate baric and temperature phase transition.

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ТРИ-(8-ОКСИХИНОЛЯТА) ИНДИЯАккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва

Построена диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для три-(8-оксихинолята) индия в интервале температур 300–650 К и давлений пара 8-оксихинолина 10^{-3} – 10^5 Па. На диаграмме определены области гомогенности различных полиморфных модификаций три-(8-оксихинолята) индия.

Согласно законам классической химической термодинамики, для высокочистых кристаллических фаз сложного химического состава при температурах выше 0 К в результате колебаний атомов в узлах кристаллической решетки термодинамически неизбежно образование равновесных «точечных» дефектов на основе собственных компонентов – дефектов нестехиометрии [1]. Предельная концентрация таких дефектов определяется границами области гомогенности кристаллической фазы вещества. Хотя известные области гомогенности для большинства неорганических химических соединений имеет небольшую ширину по составу (от 10^{-1} до 10^{-3} мол. %), функциональные структурно-чувствительные свойства (люминесценция, подвижность свободных носителей зарядов, химическая реакционная способность, коэффициенты диффузии и т. п.) кристаллической фазы в этом диапазоне составов могут изменяться на порядки величин [2].

Исследование явления нестехиометрии стало актуальным в технологии сложных неорганических полупроводников, когда были получены вещества с суммарной концентрацией примесей ниже 10^{-3} мас. %, и структурно-чувствительные свойства материалов стали в большей мере зависеть от концентраций дефектов нестехиометрии, чем от концентраций легирующих примесей [3]. Именно такая ситуация к настоящему времени складывается в технологии органических полупроводников.

Основой для выбора условий синтеза кристаллических препаратов с заданным отклонением от стехиометрии является p – T – x диаграмма. Способы исследования этих диаграмм подробно описаны в [4, 5]. Однако до настоящего времени эти способы не нашли применения при исследовании кристаллических органических соединений и, в частности, металлоорганических координационных соединений (МКС), так как считалось, что эти фазы являются молекулярными кристаллами строго фиксированного состава.

Известно, что молекулярным кристаллам, как и любым другим кристаллам, свойственна периодичность в расположении частиц, составляющих кристаллическую решетку, и на них должны распространяться термо-

динамические закономерности, которые характерны для кристаллов неорганических соединений [6]. Поэтому целесообразно при исследовании полупроводниковых МКС применять подходы, используемые при изучении неорганических полупроводниковых кристаллов. В связи с вышесказанным, для создания научно обоснованных технологий высокочистых органических полупроводниковых кристаллических материалов необходима информация фундаментального характера о p_i - T - x диаграммах МКС. И вполне логично начать работы с исследования p_i - T фазовых диаграмм МКС, так как получение информации о составе сосуществующих фаз сопряжено с дополнительными трудностями, преодолевать которые без надежных данных о p_i - T фазовой диаграмме безответственно.

Ранее нами была экспериментально построена p_i - T фазовая диаграмма три-(8-оксихинолята) галлия (GaQ_3) [7], на которой определены области существования полиморфных модификаций GaQ_3 , и показана возможность контролируемого управления структурно-чувствительными характеристиками кристаллической фазы путем изменения условий синтеза. Настоящая работа посвящена получению информации о p_i - T фазовой диаграмме структурного аналога GaQ_3 – три-(8-оксихинолята) индия (InQ_3).

Построение $p_{8\text{-Hq}}\text{-}T$ диаграммы InQ_3 проводили в результате анализа изменений спектрально-люминесцентных характеристик при отжиге препаратов InQ_3 в контролируемой парогазовой атмосфере по методике, описанной в [7]. Схема проведения исследований приведена на рис. 1.

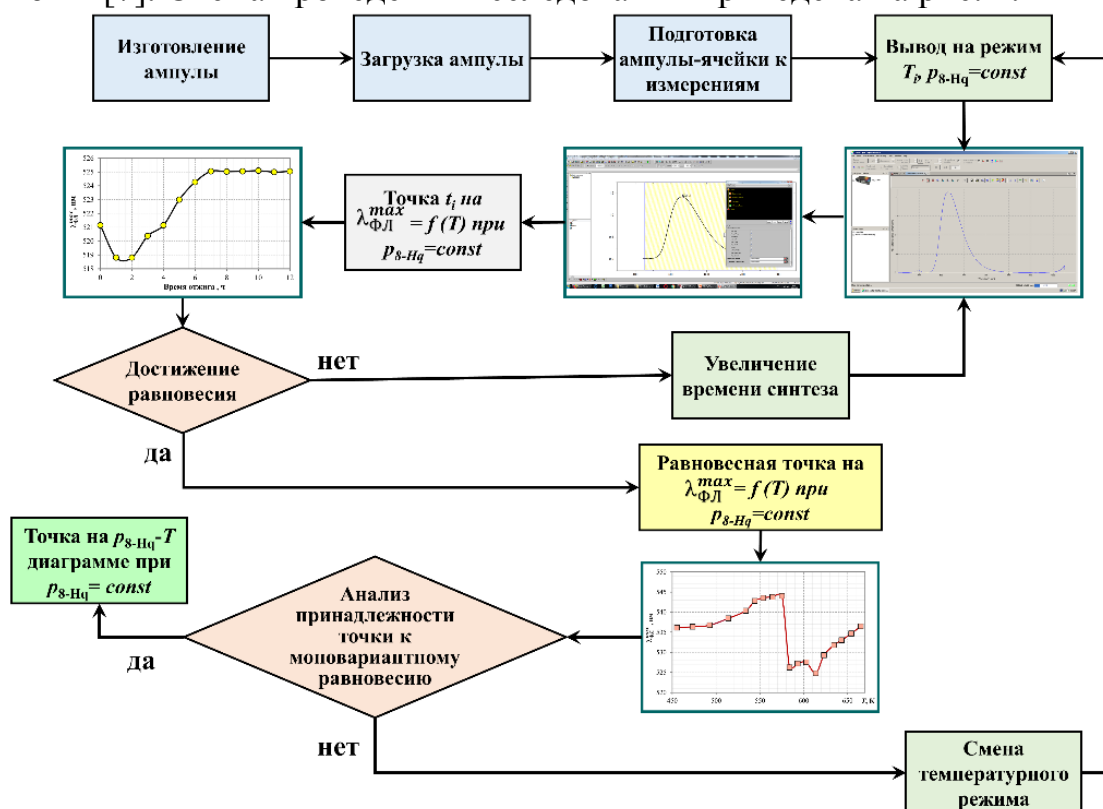


Рис. 1. Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на p_i - T диаграмме InQ_3

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) высокочистого (99,9953 мас. %, МС-ИСП, *NexION 300D, Perkin Elmer, USA*) Inq_3 измеряли при сканировании температуры Inq_3 в интервале 300–650 К и давлении пара 8-Нq в интервале 10^{-3} – 10^5 Па. О достижении равновесного состояния в условиях бивариантного равновесия $S_{i-\text{Inq}_3}V$ судили по неизменности спектральных характеристик ФЛ: положений $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ (рис. 2) и FWHM при выдержке в течение от 1 до 50 часов.

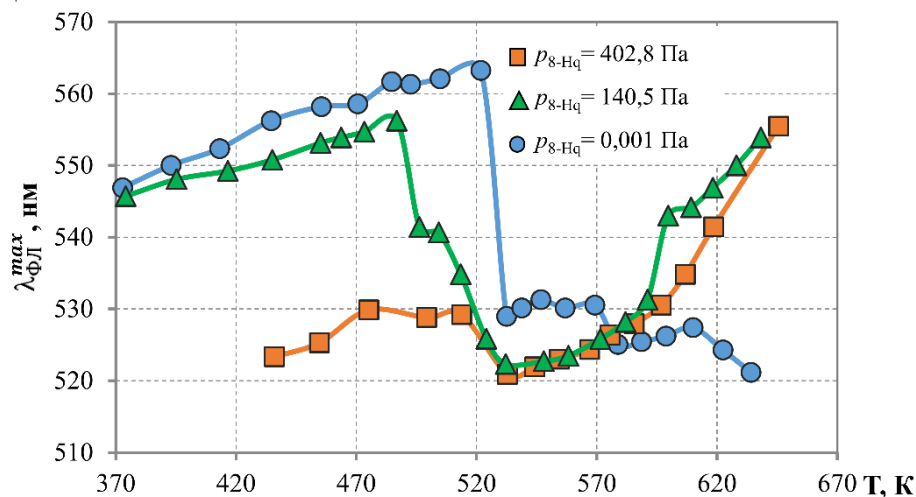


Рис. 2. Зависимость длины волны максимума ФЛ препаратов Inq_3 от температуры отжига при различных парциальных давлениях 8-Нq

Скачкообразные изменения в зависимостях, измеренных при различных фиксированных $p_{8-\text{Hq}}$, свидетельствовали о прохождении через точку моновариантного равновесия $S_{i-\text{Inq}_3}S_{j-\text{Inq}_3}V$. Полученные координаты точек $(T, p_{8-\text{Hq}})$ для моновариантных равновесий позволили определить границы областей гомогенности различных полиморфных модификаций на $p_{8-\text{Hq}}-T$ диаграмме три-(8-оксихинолята) индия (рис. 3).

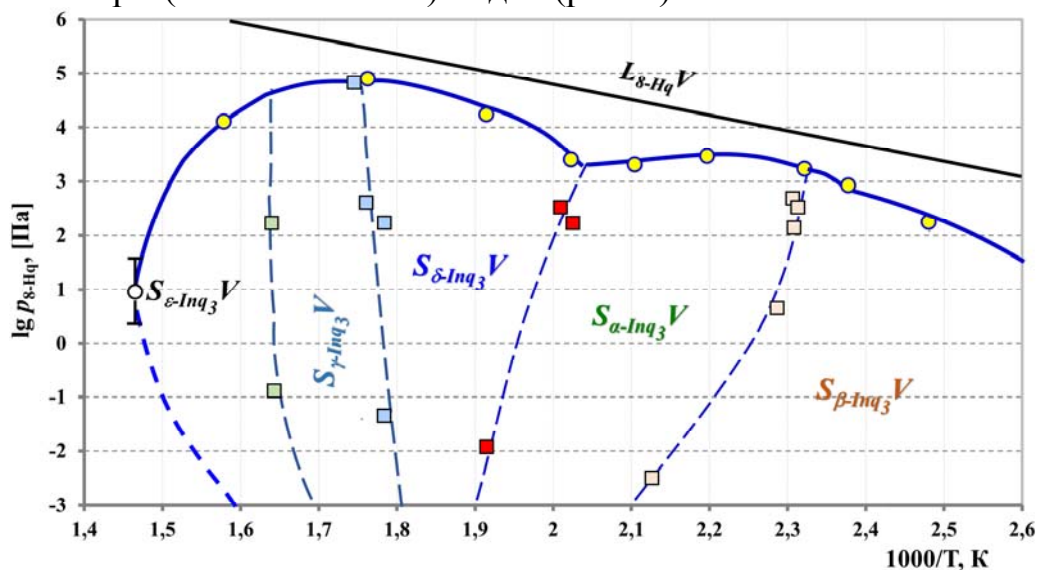


Рис. 3. $p_{8-\text{Hq}}-T$ диаграмма три-(8-оксихинолята) индия: ● — трехфазное равновесие $S_{i-\text{Inq}_3}LV$; ■ — трехфазное равновесие вида $S_{i-\text{Inq}_3}S_{j-\text{Inq}_3}V$; ● — максимальная температура плавления [8]

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам СП-2635.2018.1.

Литература

1. Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высшая школа, 1998. 352 с.
2. Zlomanov V. P. Nonstoichiometry and reactivity of inorganic compound // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2000. V. 45. Supp. 3. P. S292-S311.
3. Леонович Б. Н. Разработка физико-химических основ технологий получения монокристаллов и поликристаллических пленок широкозонных полупроводниковых соединений группы A2B6 с управляемыми свойствами: дис. ... докт. физ.-мат. наук. М., 2010. С. 460.
4. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
5. West A. R. Solid State Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 2013. 584 p.
6. Зломанов В. П., Фазовые равновесия. Химия дефектов в кристалле. М.: МГУ, 2011. 114 с.
7. Avetissov I. Ch, Akkuzina A., Kozlova N., Avetisov R. To the homogeneity range of tris-(8-hydroxyquinoline) gallium // CrystEngComm. 2018. V. 20. No. 7. P. 930–936.
8. El-Menawy E. M. Optical properties of amorphous and crystalline tris (8-hydroxyquinoline) indium films // J.Alloys.Comp. 2016. V. 683. P. 393-398.

THE HOMOGENEITY RANGE OF CRYSTALLINE TRIS(8-HYDROXYQUINOLINATO) INDIUM

Akkuzina A.A., Kozlova N.N., Avetisov R.I., Avetissov I.C.

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

The partial 8-hydroxyquinoline vapor pressure–temperature diagram has been constructed for tris(8-hydroxyquinoline)indium in the temperature range 300–650 K and 8-hydroxyquinoline vapor pressures 10^{-3} – 10^5 Pa. The homogeneity ranges of different tris(8-hydroxyquinoline)indium polymorphs have been determined.

СТРУКТУРА НАНОПОВЕРХНОСТИ Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 НА ФОЛЬГЕ $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$

Маммадова И.Т.¹, Абдуллаев Н.М.¹,
Гасанов М.А.¹, Кахраманов С.Ш.², Халилова К.Г.¹

¹Институт Физики им Г.М.Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку

²Азербайджанский Технический Университет, Баку

nadirabdulla@mail.ru

На поверхность фольги из Bi_2Te_3 толщиной 500 нм методом термического осаждения получен слой Sb_2Te_3 толщиной ~40 нм. Исследованы процессы ориентированного роста пленок $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ при гомоэпитаксии когда материал пленки и подложки Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 одинаковой кристаллической структуры. Показано, что частицы наноостровков в $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ на фольге могут являться естественными центрами для новых напыляемых пленок и оказывают существенное влияние на формировании их ориентации.

Введение

Зарождение пленок на монокристаллических подложках (в виде фольги) происходит преимущественно на активных центрах их поверхности [1]. Активными центрами могут являться точечные поры, дислокации и наноостровки (НО). Повышенный интерес проявляется к исследованию влияния созданных центров кристаллизации на формирование структуры пленок с целью получения пленок с заданными структурой и свойствами. Ранее в качестве искусственных центров кристаллизации (ИЦК) в [2, 3] использовались мельчайшие частицы металлов, возникающие на начальных стадиях роста пленок; было установлено, что ИЦК способствуют получению сплошных пленок на более ранних стадиях роста, понижению температуры их эпитаксиального роста [3]. В качестве ИЦК могут быть использованы как предварительно осажденные мельчайшие частицы материала напыляемой пленки, так и других материалов из различных полупроводников.

Нами использовались фольги $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ толщиной 500 нм, на которые напылялись Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 (~40 нм). существенное влияние которых оказывают на формирование морфологии и структуру пленок того же материала.

Механизм воздействия ИЦК на формирование текстуры и ориентацию получаемых сплошных пленок было представлено следующим образом [1]: Возникшее на начальных стадиях кристаллизации пленок зародыши новой фазы являются стоками адатомов, в результате чего вокруг них образуется расширяющаяся со временем, обедненная адатомами зона, внутри которой пересыщение адатомов значительно ниже критического и вероятность возникновения новых зародышей мала. Частицы островковых пленок, осажденных на поверхности монокристаллических подложек, также являются стоками для адатомов, уменьшающими вероятность возник-

новения зародышей сплошной пленки между ИЦК. Адатомы, присоединившись к ИЦК, образуют новую фазу, имеющую ориентацию ИЦК.

На основе развитых моделей образования дислокационных и фрагментированной дислокационных структур можно выявить соответствующие им деформационные рельефы поверхности в тонкой фольге $A^V_2B^{VI}_3$ [4–6]:

- характер изменения рентген-дифрактометрических рефлексов (РД);
- характер рельефа с наноостровковым видом;
- соответствие экспериментально полученных структурных фрагментов результатам моделирования.

Эксперимент и обсуждения

Результаты моделирования проведенные в [4] сопоставлены с данными по исследованию поверхностных деформационных рельефов с помощью микроскопов высокой чувствительности: ACM-BRUKER Nano N8 Neos. РД исследования проводились на дифрактометре фирмы PhilipsPanalitycal (XRD).

Тонкие фольги для атомного силового микроскопа (АСМ) готовили путем последовательного расщепления образцов при помощи липкой ленты- скотча. Этот метод не вносит дополнительных дефектов, что подтверждалось повторными РД на которых иногда наблюдалась даже более совершенная форма отражений.

Свойства такой фольги изучались нами впервые. Были изучены РД на объемных монокристаллах (рис. 1). Сравнительный анализ показал, что рефлексы во всех образцах одинаковы, что говорит о совершенстве форм отражений. Структура всех образцов совершенная.

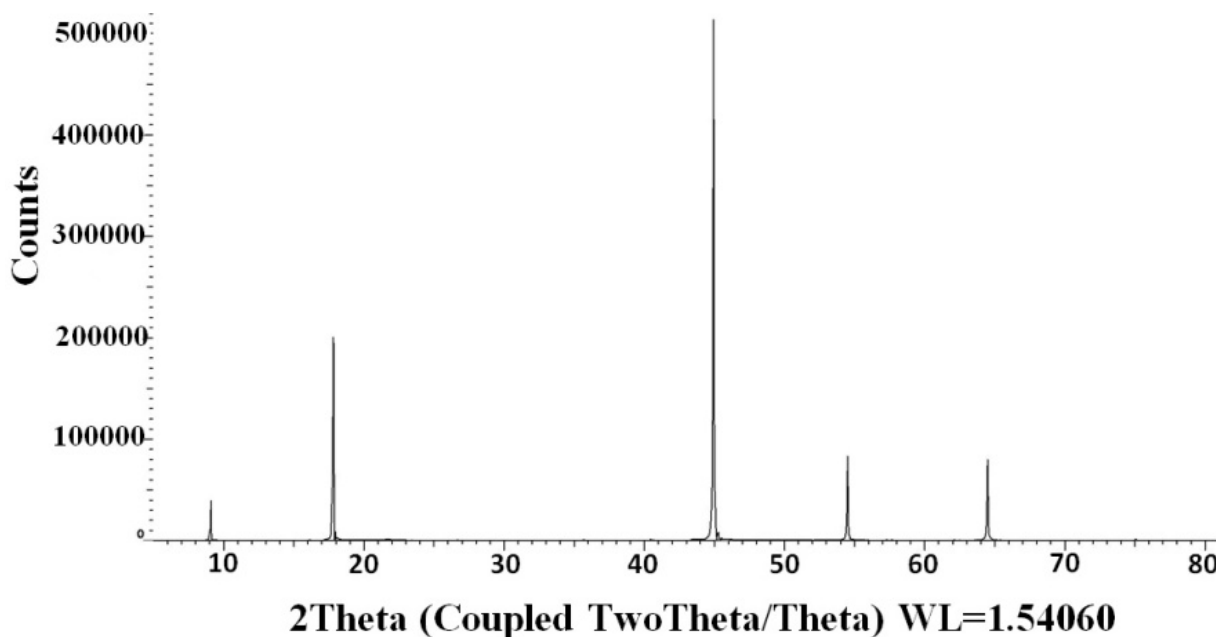


Рис. 1. Рентген-дифрактометрические снимки для монокристалла Bi_2Te_3

Такой метод удачно применялся для получения РД соединений ди-халькогенидов TiX_2 ($X=S, Se, Te$) [7].

Микродифракции, полученные с плоскости фольги исследуемых соединений, отвечали базисной плоскости (0001), а межплоскостные расстояния, вычисляемые по рефлексам на электронограммах, и соответственно параметры электронной ячейки хорошо совпадали с известными РД [8].

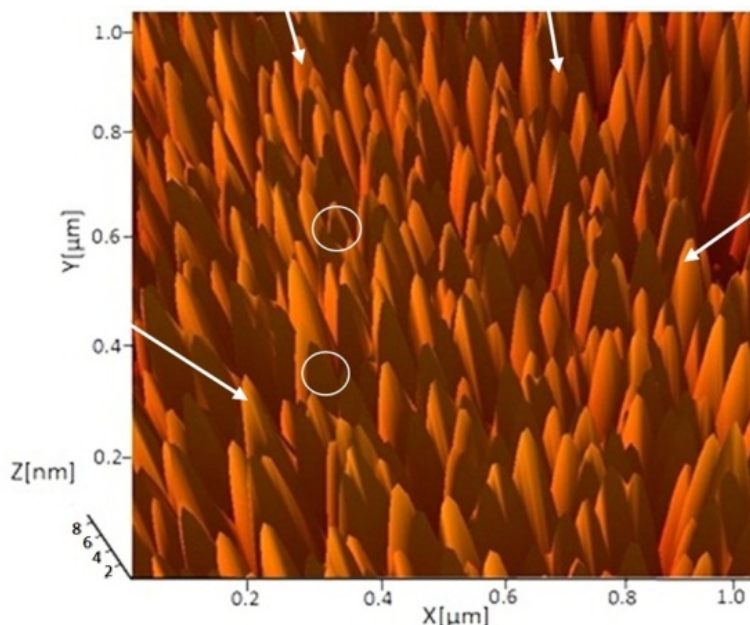


Рис. 2. Первоначальная поверхность фольги Bi_2Te_3 на которую далее напылялось вещество из поликристаллического теллурида висмута, морфология которой представлена на рис. 3

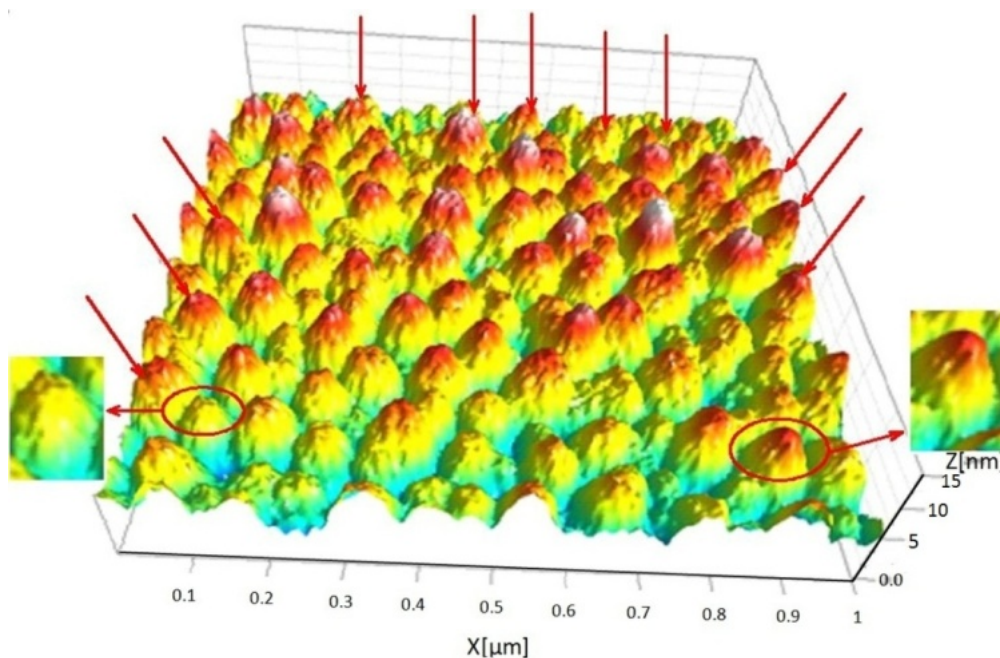


Рис. 3. АСМ-изображение в 3D-масштабе тонкой фольги Bi_2Te_3 . Обозначения: справа и слева выделены НО, они отмечены стрелками на поверхности (0001)

На поверхности четко видны регулярно сформированные nanoостровки; на поверхности размером $1\text{ }\mu\text{m}^2$ сформированы приблизительно 145 nanoостровков. Как видим на рис. 3 слева и справа выделены единичные фрагменты.

На рис.4 видны сформированные HO и нанопоры. Их ориентация, их ориентация подобна пленкам фольги Bi_2Te_3 об этом свидетельствуют выделенные слева и справа единичные нановыделения.

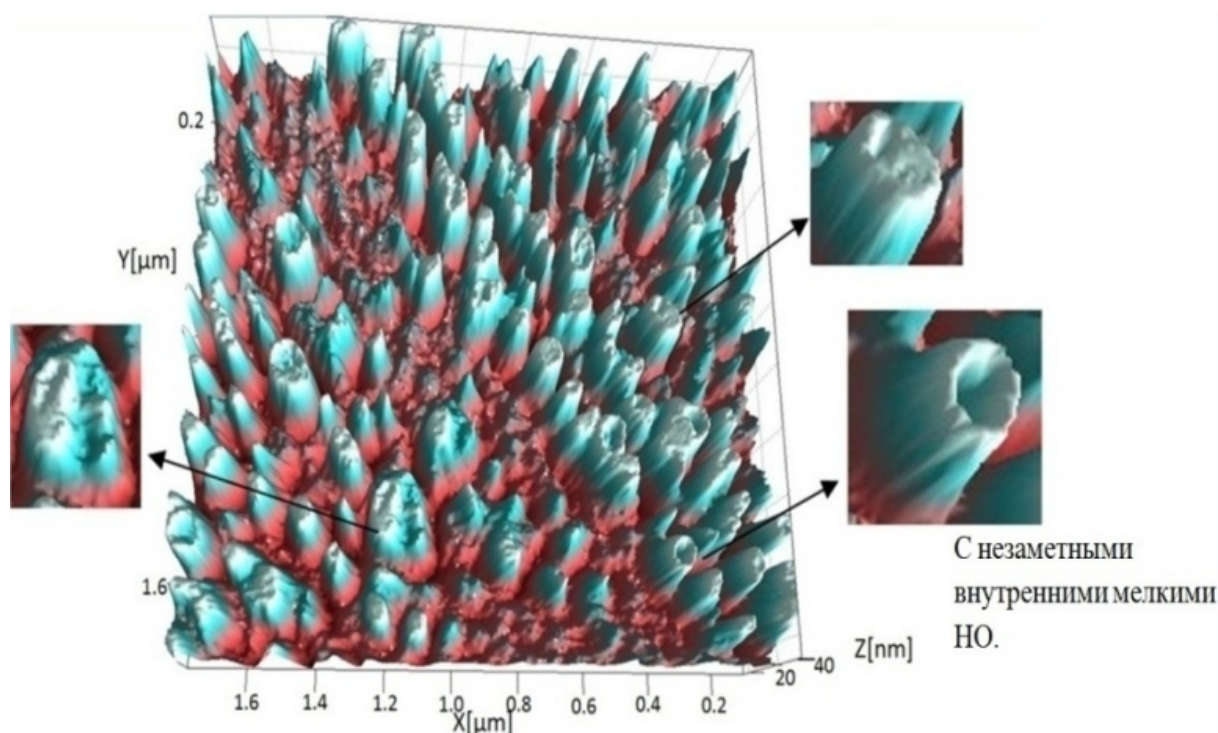


Рис. 4. АСМ-изображение в 3D-масштабе теллурида сурьмы напыленной на поверхность Bi_2Te_3 . Обозначения — выделены следующие участки поверхности: поры, поры внутри которых остались HO Bi_2Te_3 (справа наверху), поверхность Sb_2Te_3 внутри которых остались HO Bi_2Te_3 и, наконец, nanoобразования Sb_2Te_3 , выросшие из HO Bi_2Te_3

На рисунке 5 даны поверхностные HO (места выходов дислокаций), они соответствуют теоретически рассчитанным рельефам данных [9–11].

Локализация деформации является результатом неоднородного распределения дислокаций в кристалле; поверхностный деформационный рельеф отражает характер этого распределения.

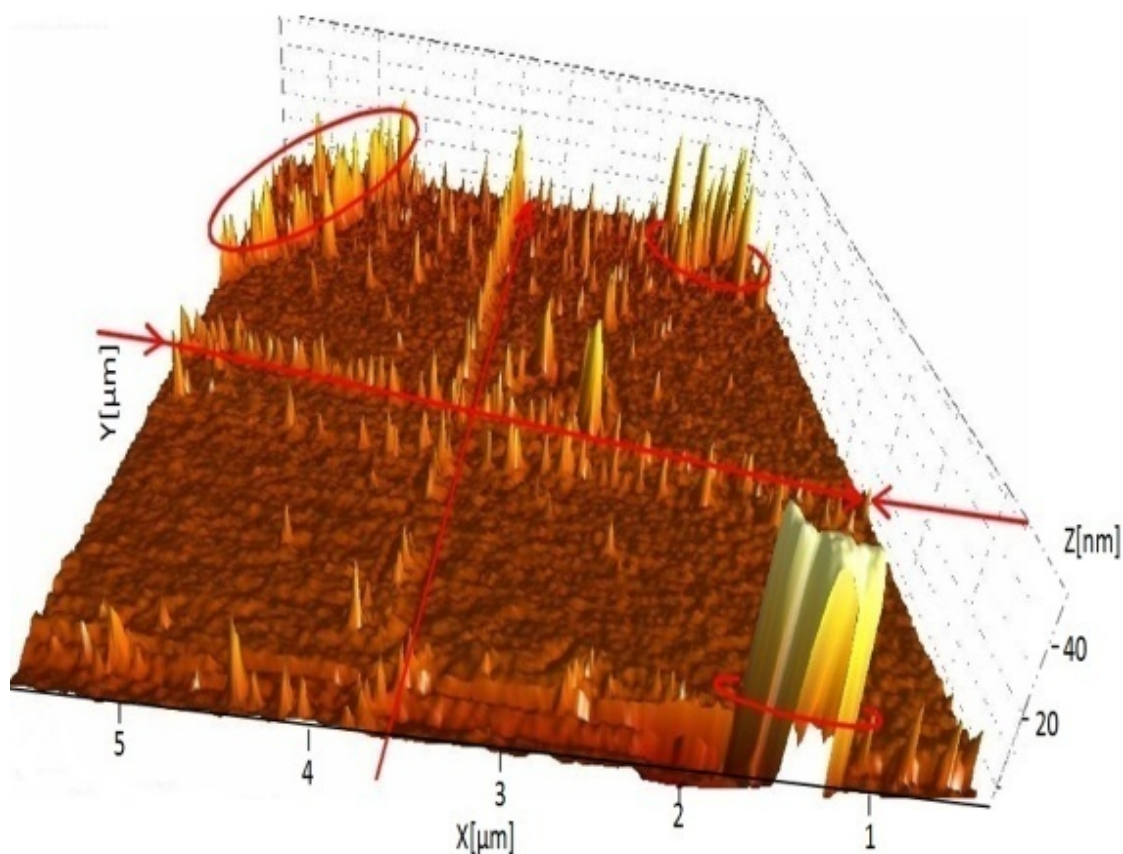


Рис. 5. АСМ-изображения в 3D-масштабе тонкой фольги из Bi_2Te_3

Выводы

Отсутствие изменений в РД рефлексах в объемных монокристаллах и тонких фольгах $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ свидетельствует о процессах локализации деформаций в упругой области. О чем свидетельствуют РД рефлексы. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что с помощью ранних центров кристаллизации можно управлять процессами формирования структуры и ориентации наноразмерных структур.

Литература

1. В.Е. Обухов, Э.И. Точицкий, П.К. Жеребило. Влияние островковых металлических пленок на процессы кристаллизации сплошных пленок Кристаллография, Том 24, в. 5, 1979, с. 1023-1027.
2. В.Е. Обухов, Э.И. Точицкий, Н.К. Жеребило. Докл., АН БССР, 20, 1083, 1976
3. В.Е. Обухов, Э.И. Точицкий, Н.К. Жеребило. Физ. твердого тела, 19, 978, 1977.
4. Г.А. Малыгин // Моделирование деформационного рельефа поверхности пластически деформируемого кристалла, ФТТ, т. 49, в. 8, с. 1392-1397 (2007).
5. Г.А. Малыгин // ФТТ, т. 43, 882, (2001).
6. Q. Liu, X. Huang, D.J. Lloyd, N. Hansen. Acta Mater. 50, 3789 (2002).

7. Е.Г. Галиева, О.В. Антонова, П.Е. Панфилов, А.Н. Титов // Особенности дислокационной структуры слоистых дихалькогенидов титана TiX_2 ($X=S, Se, Te$), ФТТ, 2011, т. 53, в. 5, с. 984-992.
8. K.Sh. Gahramanov, E.R. Aliyeva, I.T. Mamedova, S.Sh. Gahramanov, N.M. Abdullayev. Cellular structure in Bi_2Te_3 thin foils. Azerbaijan Journal of Physics, vol. XXII №4, section: En, 2017, pp. 16-18.
9. Г.А. Малыгин. УФН 169, 979 (1999).
10. Г.А. Малыгин. ФТТ 48, 651 (2006).
11. Г.А. Малыгин. ФТТ 43, 251 (2001).

STRUCTURE OF THE Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3
NANOSURFACE ON A $A^V_2B^{VI}_3$ THIN FOIL

I.T. Mamedova¹, N.M. Abdullayev¹,
M.A. Hasanov¹, S.Sh. Gahramanov², K.G. Xalilova¹

¹Institute of Physics of GM Abdullaev NAS of Azerbaijan, Baku

²Azerbaijani Technical University, Baku

A layer of Sb_2Te_3 with a thickness of ~ 40 nm was deposited by thermal evaporation on the Bi_2Te_3 foil surface of a 500-nm thickness. The processes of oriented growth of $A^V_2B^{VI}_3$ films under homoepitaxy when the film and substrate materials of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 are identical crystalline structures are studied. It is shown that particles of nanoislands in $A^V_2B^{VI}_3$ on foils can be natural growth centers for new deposited films and have a significant influence on the formation of their orientation.

РОССИЙСКИЙ ВКЛАД В ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛА: ИЗУЧЕНИЕ
ВЯЗКОСТИ И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ОТЖИГА-ЗАКАЛКИ СТЕКЛА

Старцев Ю.К.

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный
университет гражданской авиации, Санкт-Петербург

Неоправданно мало написано о работах российских ученых, представляющих ощутимый вклад в развитие стекольной науки и технологии. Автор предпринял попытку анализа некоторой части той литературы по важнейшему из свойств стекла, вязкости, которая была опубликована на русском языке за первые примерно 40 лет прошлого столетия. Ниже приведен анализ того, в чем именно состоит вклад российских исследователей в изучение вязкости стекол и расплавов и моделирование процессов отжига и закалки изделий, включающих стекло.

Русское творчество в технике замалчивается даже в специальных историко-технических изданиях. Зарубежные журналы, ежегодники и сборники по истории науки и техники содержат богатейшие материалы по любой тематике и сохраняют полное молчание о русском творчестве в технике. Демонстрируя бесчисленное множество великих и малых достижений технической мысли, мировые музеи истории техники — «Научный музей» в Южном Кенсингтоне в Лондоне, «Национальное хранилище искусств и ремесел» в Париже, «Технический музей» в Вене и т. д. — также полностью обходят молчанием творчество русского народа в технике.

О ежегодниках «Материалы по истории техники и индустрии», издававшихся Союзом германских инженеров, о журналах типа «Исторических листов по технике, индустрии и ремеслу», публиковавшихся в Германии, и говорить не приходится, так же как и о германских историко-технических музеях.

По существу также, за ничтожными исключениями, о русском творчестве в технике нет и речи в многочисленных исследованиях отдельных иностранных авторов, на всех языках и во многих странах немало писавших по истории техники со времени появления первых печатных изданий. Известно немало зарубежных биографических сборников и словарей деятелей истории науки и техники, но и в них почти отсутствуют материалы о русских новаторах. Также напрасно было бы искать сведения о русском творчестве в технике в таких общераспространенных справочниках, как «Британская энциклопедия», «Американская энциклопедия» и другие, опубликованные в различных странах.

Работы Ф. Даннемана [1] и Ф. Розенбергера [2] и другие труды по истории естествознания, физики и электротехники, изданные за рубежом, как

правило, не содержат даже упоминаний имен русских деятелей и искажают тем самым весь ход истории развития рассматриваемых отраслей знания.

Справедливости ради, отметим здесь, что А.Ф. Капустинский в [3] приводит много высказываний выдающихся зарубежных ученых о первенстве русских химиков в значительном числе открытий. Мировое признание четко выражено и в учебниках. Так, например, автор показал, что «в распространенном в американских вузах большом курсе Снида и Майнерза, вышедшем в 1943 году четвертым изданием, говорится не только о значении Ломоносова в химии, но и подчеркнуто, что Лавуазье лишь продолжал его работы по теории горения».

Ниже приведен анализ того, каков вклад российских исследователей в изучение вязкости стекол и расплавов и моделирование процессов отжига и закалки изделий, включающих стекло.

Теперь уже ни у кого не вызывает сомнений, что вязкость расплава является важнейшей макроскопической величиной, характеризующей процесс стеклования. В некоторых областях температур, называемых температурами стеклования (T_g), вязкость достигает чрезвычайно большой величины ($\gg 10^{13}$ П). При этом возникают значительные трудности в измерении очень малых скоростей течения стекол, что требует от исследователя терпения и внимания. Молекулы «не успевают» расположиться правильным образом и принять участие в процессе течения. При этом «замораживается» состояние, успевшее достичь состояния, близкого к равновесию при температуре измерения. Значительное увеличение вязкости при снижении температуры расплава с молекулярной точки зрения означает не что иное, как увеличение влияния межмолекулярных сил. Оно происходит благодаря уменьшению средней энергии теплового движения молекул. При некотором соотношении между энергиями теплового движения и взаимодействия молекул расплав застывает в виде стекла.

С технологической точки зрения вязкость является наиболее важным физико-химическим свойством стеклообразующего расплава. Если бы имелись соответствующие приборы для измерения вязкости непосредственно при варке или в какой-либо другой момент технологического процесса, то можно бы было обойтись без контроля температуры и весь технологический процесс варки и формовки вести только по величине вязкости. Отличной иллюстрацией сказанного могут служить численные данные, получаемые современной вискозиметрией. Эти данные в подавляющем большинстве получают уже после того, как для того или иного стекла установлен технологический процесс, и, таким образом, эти измерения являются, так сказать, фиксацией уже состоявшегося и оказавшегося наиболее удобным процесса.

Первые измерения вязкости расплавов при температурах, превосходящих 1000 °С, были выполнены только в двадцатых годах прошлого столетия, но уже к 1930^{бм} годам появилось более сотни работ по вискозимет-

рии при высоких температурах [4] (шлаки, металлы, стекла, горные породы и т. д.). Первые работы по вязкости стекол при температурах около 1500 опубликовали Уошберн и Шельтон [5] в 1920 году и Инглиш [6] в 1924 году. Отрадно отметить, что именно к этому времени относится начало полных и систематических исследований вязкости шлаков и стекол в различных лабораториях нашей страны [7].

П.Э. Франк начал измерять вязкость в расплавленном состоянии [8], затем в эту работу включился К.С. Евстропьев с сотрудниками [9]. Они разработали новый метод и расширили диапазон измерений в область отжига. Постановка этих работ в то время трактовалась самой жизнью, так как их результаты позволяли улучшить качество стекла, стабилизировать воспроизводимость оптических констант стекла, увеличить выход годного стекла, упорядочить и нормализовать процесс варки.

Оригинальный вариант конструкции такого рода приборов разработал К.Г. Куманин [10] для непосредственного измерения вязкости стекло-массы в ваннах стекловаренных печей. С другой стороны, для лабораторных испытаний вязкости стекла К.Г. Куманин сконструировал особый тип прибора с вращающимся цилиндром, с автоматической записью кривой температурной зависимости вязкости.

В первой трети прошлого века отношение к температурной зависимости вязкости высоковязких стеклующихся расплавов делило специалистов на две группы. Одна из них считала, что при температуре, отвечающей вязкости в 10^{13} П и более низкой, стекло теряет способность к деформации и приобретает все свойства хрупкого тела, тогда как при температуре более высокой и, следовательно, при вязкости меньшей 10^{13} П, стекло находится в жидком состоянии. Это было связано с тем, что в области температур, при которых такая вязкость достигается, для ряда свойств стекла наблюдался некоторый скачок в монотонном ходе изменения ряда физико-химических свойств. Такой подход получил название теории мгновенного затвердевания.

Долгое время эта теория широко применялась в стекольной технологии, т.к. при этом значительно упрощались все расчеты, связанные с отжигом и закалкой стекла, поскольку исключались изменения свойств во времени. Простота представлений, лежащих в основе теории мгновенного затвердевания, на несколько десятилетий определила ее распространение и особенную популярность среди технологов стекольной промышленности. В частности, широкое распространение эта теория получила при расчете режимов закалки стеклоизделий простой формы. Даже после появления в середине XX века релаксационной модели стеклования применение теории мгновенного затвердевания в технологии стекла не уменьшилось.

В другой, значительно более многочисленной, группе переход от расплава к стеклу при охлаждении или от стекла к его расплаву при нагревании рассматривался как непрерывный процесс, в ходе которого свойства стекла изменяются «аномальным» образом и аналога которого нет ни в од-

ном из конденсированных состояний. Это обстоятельство даже породило стремление ряда исследователей определить стеклообразное состояние как четвертое агрегатное состояние вещества.

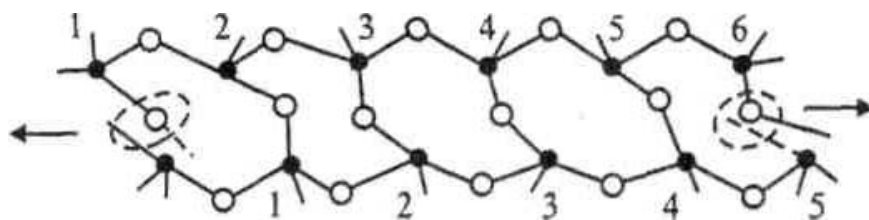
Однако, прецизионные измерения вязкости в работах Лилли и Литтона [11–12] показали, что значительная часть «аномалий» в поведении стекла в интервале «замораживания» объясняется, по-видимому, **«недостатком терпения авторов»**, так как достижение равновесия (для стеклообразного состояния) при температурах T_g и ниже происходит чрезвычайно медленно. Именно такое понимание процесса стеклования можно обнаружить и в высказываниях Гребенщикова, Кобеко, Куманина, Френкеля и ряда других, выступавших на конференции по стеклообразному состоянию, организованной в Ленинграде [13].

Наличие двух противоположных, но принципиально возможных путей к пониманию жидкого состояния нашло себе отражение и в попытках разрешения проблемы вязкости высоковязких жидкостей.

В 1926 году Я.И. Френкель начал развивать представления о жидкости как о непрерывных процессах перестройки ее структуры, завершившиеся публикацией кинетической теории жидкостей [14]. В ее основу были положены представления о сходстве жидкостей, при температурах, близких к температуре кристаллизации, со свойствами соответствующих твердых тел. Исходя из этих представлений, Френкелю удалось построить количественную теорию вязкости жидкостей и расплавов, позволяющую объяснить наблюдаемые на опыте зависимости вязкости от температуры и давления. Позже ему удалось развить эту теорию дальше, правда несколько формальным образом, в сторону молекулярно-кинетического объяснения механических, электрических и отчасти оптических свойств жидкостей, связанных с разного рода релаксационными явлениями.

Более углубленное описание свойств аморфных тел требует привлечения их кинетических, релаксационных характеристик. Физические основы соответствующих представлений, как известно, были сформулированы позже П.П. Кобеко в его монографии [15]. Они нашли свое всестороннее экспериментальное подтверждение в работах его учеников, а свою математическую трактовку уже после Второй Мировой войны в работах М.В. Волькенштейна и О.Б. Птицына и ряда других, кто развил и довел до практических расчетов релаксационную модель стеклования.

Энергия активации вязкого течения обычно меньше энергии химической связи. Чтобы объяснить данный экспериментальный факт, Р.Л. Мюллер предложил механизм вязкого течения, основанный на активированном переключении мостиковых связей:



Согласно его концепции, сформулированной позже по независимым от него обстоятельствам: «...при высоких температурах в твердом состоянии и, по-видимому, в жидком состоянии должны протекать не полные обрывы связей, а такие процессы трансформации химических связей значительно более сложного характера, которые требуют более низких энергий активации, нежели энергия полного разрыва валентной химической связи типа В—О и Si—О» [16]. Таким образом, именно переключения связей, а не прыжки атомов (молекул) по дыркам, обеспечивают собственно перемещение одного слоя относительно другого.

Столь наглядное представление о процессе вязкого течения стекла наводило на мысль об аналогии его с процессом релаксации напряжений и деформаций, так или иначе возникающих в стекле при его формировании и последующей термообработке. Задачей большинства видов термообработки стекла и изделий из него или включающих стекло является отжиг.

Отжигом называют термическую обработку стекла, имеющую целью формирование заданного уровня внутренних напряжений в стеклянном изделии. Такое определение процедуры отжига включает в себя и все те процессы, в результате которых прочность стеклянного изделия многократно возрастает. Эти процессы часто называют закалкой, но в принципиальном плане они мало чем отличаются от отжига.

Уже в 30^{ые} годы XX века отжиг рассматривали как сложный комплекс явлений (см., например, [17–19]), обусловленных различными факторами, влияющими на возникновение (а, следовательно, и на исчезновение) напряжений. Главным из этих факторов является вязкость и скорость ее изменения с температурой. Столь же важными являются теплофизические свойства стекла и окружающего пространства [20]: собственная кондуктивная и радиационная теплопроводность стекла и теплоотдача и поглощение тепла окружающими стекло поверхностями (внешняя теплопроводность). Разумеется, при прочих равных условиях необходимо учитывать термическое расширение и механические свойства стекла, а также форму и размеры изделия.

Чтобы уяснить себе всю сложность явлений при отжиге, следует принять во внимание, что область отжига близко соприкасается с областью изменения внутреннего строения стекла, интервалом стеклования. Не останавливаясь в данном случае на роли и значении каждого из перечисленных факторов, приведем лишь те из них, которые являются решающими с точки зрения отжига. Это — вязкость стекла и его температурный градиент, то есть скорость падения температуры от внутренних слоев стекла к наружным.

Рядом исследований температурных зависимостей вязкости стеклообразующих расплавов было установлено (см., например, [21]), что в наиболее ответственном интервале температур снижение температуры на 8—10 вызывает удвоение величины вязкости стекла; следовательно, вязкость чрезвычайно сильно изменяется при охлаждении стекла во время его перехода из состояния расплава в твердое состояние.

Лазаревым и Лиознянской было показано [22], что при быстром охлаждении стекла от высокой температуры в нем возникают напряжения сжатия на поверхности и растяжения в центре. Подобное стекло находится в неустойчивом состоянии и разрушается, если напряжения растяжения превысят величины прочности стекла.

Если при охлаждении температурный градиент по толщине стеклянного изделия окажется слишком большим, возможно возникновение весьма сильных временных напряжений, могущих привести к немедленному растрескиванию изделия. Однако, если температуру начала резкого охлаждения выбрать достаточно высокой (выше верхней границы интервала стеклования), то к моменту прохождения температурного интервала формирования напряжений в стенке изделия установится регулярный режим охлаждения, что приведет к резкому снижению временных напряжений. Такой режим создаст в изделии значительные остаточные напряжения, вследствие чего его механическая прочность возрастет многократно (в 20—40 раз). Этот процесс называют закалкой стекла [23], а для увеличения скорости охлаждения применяют интенсивный обдув воздухом (воздушная закалка), или жидкостями с высокой охлаждающей способностью, а иногда и расплавами металлов (жидкостная закалка).

В отличие от разрушения, вызванного возникновением чрезмерных временных напряжений, чрезмерные остаточные напряжения могут вызывать не только немедленное разрушение изделия, но и разрушение после некоторого, иногда очень значительного, времени.

Таким образом, изделия, обладающие чрезмерными остаточными напряжениями, представляют собой неустойчивую систему с неопределенно продолжительным сроком службы. Для получения прочного стеклянного изделия оно после выработки, как правило, подвергают отжигу.

Режим отжига оптического стекла был впервые разработан и четко сформулирован Адамсом и Вильямсоном [24-25]: их основополагающие работы, выполненные в самом начале двадцатых годов прошлого века, оказались поистине революционными для всей последующей техники расчетов в области отжига и закалки стекол. Разумеется, радиационный теплообмен расплава с окружающей средой рассчитывался лишь приблизительно, а при расчете изменения напряжений не учитывалась релаксация структуры стекла, но в целом все основные процессы в этих работах уже нашли свое место. При всех своих достоинствах, этот режим, как показала многолетняя практика отжига, является очень специфическим и годится

лишь для сравнительно малых изделий и в том случае, когда не требуется оптической однородности отжигаемого стекла [26-27].

Кроме того, расхождение между теорией отжига, разработанной Адамсом и Вильямсоном, и ее практическим применением объясняется тем, что, во-первых, теория исходит из идеальных условий отжига, т. е. при отсутствии начального градиента температуры в печах отжига, что в действительности не имеет места; во-вторых, теория была разработана для двумерных случаев отжига некоторых бесконечных; в-третьих, в этой теории совершенно не рассматривают влияние режима отжига на оптические неоднородности в отжигаемом изделии, ограничиваясь лишь влиянием релаксации напряжений в области отжига на величину остаточных напряжений.

К началу этого столетия совершенствование релаксационной модели стеклования привело к успехам численного моделирования термических и химических процессов в стеклах. Примеры решения некоторых практических задач расчета напряжений в спаях стекол с другими материалами, в том числе с другими стеклами, упрочнения стекла и оценки долговечности упрочненных изделий, а также формирования заданных распределений физических свойств по сечению модифицированных ионным обменом слоев приведены в [28].

Литература

1. Даннеман Ф. История естествознания, т. I—III. М—Л., 1935—1938.
2. Розенбергер Ф. История физики, ч I—II, ч. III, вып. 1—2, М. — Л., 1934—1936.
3. Капустинский А.Ф. Роль русской химии в развитии мировой науки. Вестник АН СССР, 1946, № 4, стр. 13—24.
4. Воларович М.П., Толстой Д.М.. Исследование внутреннего трения двойной системы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{B}_2\text{O}_3$ в расплавленном состоянии. Изв. АН СССР, 1930. № 9, с. 897-904; Воларович М.П., Толстой Д.М.. Исследование вязкости двойной системы $\text{NaPO}_3 - \text{NaBO}_3$ в расплавленном состоянии ДАН СССР. 1932. № 11, с. 269-272; Воларович М.П. Исследование вязкости при высоких температурах как метод физико-химического анализа — Изв. сектора физ.-хим. анализа Акад. Наук, 1936. № 8, с. 125; Воларович М.П., Леонтьева А.. — ЖФХ. 1936. Т. 8, С. 335.
5. Washburn E.W., Schelton G.R., — J. Amer. Ceram. Soc, 1920. Vol. 3, p. 375.
6. English S., J. Soc. Glass Techn., 1924. Vol. 8, p. 205; он же. 1925. Vol. 9, p. 83.
7. Соломин Н.В. Применение закиси марганца при варке стекла. Керамика и стекло. 1932. № 3, с. 28 – 30; Соломин Н. В.. — Сб. физ.-химич. свойства стекла, Гизлегпром, 1934, стр. 33; Жуковский Г.Ю., Черняк М.П., Житомирская Э.З.. Вязкость плавящихся горных пород Керамика и стекло. 1936. № 1(131), с. 22-27; Китайгородский И.И., Черняк М.Г., Асланова М.С. Опыт производства стеклянной ваты из расплава стекломассы Керамика и стекло. 1938. № 4 (158), с. 23 - 32.

8. Франк П.Э. — Журн. Опт. мех. пром. 1935, № 2, с. 9; он же. там же. 1935, № 8, с. 10; Франк П.Э., Куртц Л.Ю. Вискозиметр для расплавленных силикатов. ОМП 1935. № 9, с. 14.
9. Евстропьев К.С. — Изв. Акад. Наук СССР, Сер. физ., 1937, № 3, с. 358; Евстропьев К.С., Горальник А.С. Вискозиметр ГОИ для расплавленных солей и шлаков — «Заводская лаборатория», 1937, № 5, с. 591—594.
10. Куманин К.Г. К вопросу о применении вискозиметра в производственной ванной печи «Стекольная промышленность», 1939, № 1, с. 19; Куманин К.Г., Немировская Р.Л., Красиков Г.П. Динамический метод исследования вязкости расплавленных стекол Тр. 2^{го} Совещ. по exper. минералогии и петрографии. М.—Л., 1937, с. 299-311; Куманин К.Г., Фиженко В.В., Зеличенко Б.Я. О вязкости промышленных стекол В сб. «Вязкость жидкостей и коллоидных растворов», вып. 1. М.—Л., 1941, с. 327—339.
11. Lillie H.R. Viscosity–Time–Temperature Relations in Glass at Annealing Temperatures — J. Amer. Ceram. Soc., 1933. Vol. 16, p. 619–631.
12. Littleton J.T., Roberts E.H. A method for determining the annealing temperature of glass J. Opt. Soc. Amer. 1920. Vol. 4. No 4. P. 224 – 229; Littleton J.T. Glass soft temperature measurement technique J. Am. Ceram. Soc., 1927. Vol. 10. No 4, p. 259–263.
13. Первое совещание на тему „Стеклообразное состояние" под эгидой Всесоюзного Химического Общества им. Д.И. Менделеева организовал Ленинградский государственный университет в Большой химической аудитории 9-го, 10-го и 11-го ноября 1939 г. В Программе совещания были следующие доклады: И.В. Гребенщикова «Структура стекла по работам Государственного Оптического Института», А.А. Лебедева «Строение стекла по данным рентгеноструктурного анализа исследования оптических свойств стекла», Я.И. Френкеля «О механических свойствах стекла», А.П. Александрова «Полимерные стекла», О.К. Ботвинкина «О стеклообразном состоянии», К.С. Евстропьева «Структура расплавленных стекол по данным вязкости и электропроводности», П.П. Кобеко «Историческая и релаксационная проводимость в аморфных телах», К.Г. Куманина «Строение и свойства стекол с точки зрения правила фаз» и Р.Л. Мюллера «Строение твердых стекол по данным электропроводности и скорости растворения их». Все заседания начались в 19 час. 30 мин.
14. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. — М.; Л.: 1945. — 424 с.
15. Кобеко П.П. Аморфное состояние. Физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел. М.-Л. 1952. 432 с.
16. Мюллер Р.Л. Природа энергии активации и экспериментальные данные текучести тугоплавких стеклообразующих веществ ЖПХ. 1955. Т. 28. № 4. С. 363—371.
17. Лиознянская С.Г., Иофе С.И. Отжиг промышленных стекол. М.-Л. 1935.

18. Отжиг промышленных стекол. Сб. пер. под ред. проф. Г.Ю. Жуковского. М. 1935.
19. Данюшевский Е.Э. Теоретический расчет тонкого отжига астрономических дисков. В сб. Тр. Ленинградского завода оптического стекла. Сб. раб. научно-исслед. отд. Вып. I. Л.-М. 1939.
20. Вильнер Д. Е., Ильина О. В. Теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость стекол. Л.-М., Труды ЛенЗОС. Оборонгиз. 1939. Вып. 1, с. 146—160.
21. Зак А.П. Исследование вязкости и расширения стекла в области размягчения – ЖПФ. 1929. Т. 7. № 2. С. 13-25.
22. Лазарев П.П. О структуре закаленных стекол – ДАН СССР. 1927. Т. А6. С. 91-92.
23. Лазарев П.П., Лиознянская С.Г. О структуре закаленных стекол – ЖПФ. 1929. Т. 6. № 1. С. 111-114.
24. Williamson E.D., Adams L.H. Temperature distribution in solid during heating and cooling — Phys. Rev. 1919. Vol. 14, ser. II, p. 99—115.
25. Adams L H., Williamson E.D. The annealing of glasses. —J. Franklin Ins. 1920, 11—12, p. 597.
26. Стожаров А.И. Изменение показателя преломления стекла при высоких температурах в связи с вопросом об обжиге оптического стекла. Труды ГОИ. 1928. Т. IV. Вып. 39, с. 1—35.
27. Бокин П.Я. Изменение дисперсии оптического стекла в зависимости от его термической обработки. — ОМП, 1937, № 12, с. 4—6.
28. Старцев Ю. К. Релаксационные явления в стеклах в интервале стеклования при отжиге, ионном обмене стекла с расплавом соли и в спаях: Дисс. д. физ.-мат. н.- Санкт-Петербург, 2001.- 301 с.

THE RUSSIAN CONTRIBUTION TO THE STUDY OF GLASS: THE STUDY OF VISCOSITY AND SOLUTION OF ANNEALING & TEMPERING TASKS

Yury Startsev

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

The author has attempted to analyze some of the literature on critical of glass properties, viscosity, which was published in the Russian language for the first 40 years of the last century. The following is an analysis of what is the contribution of Russian researchers in the study of viscosity of glasses and melts and modeling of stresses in glass at its annealing and tempering.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ВЫСОКОПЛАСТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ GeTe-Co₂Se

Магеррамов А.А., Кахраманов К.Ш.

Институт физики им. акад. Г.Б. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку
aydinm842@yandex.ru

Проведено комплексное исследование эвтектики системы GeTe – Co₂Ge позволившее выявить способ создания условий для одновременного эффективного рассеяния фононов и электронной связи между фазами в данной эвтектике, на основе чего были реализованы физико-химические основы сопряжения положительной ветви термоэлемента (при использовании p-GeTe). При использовании эвтектики полупроводник – металл в качестве промежуточного звена между GeTe и Co, благодаря переходу эвтектики в пластичное состояние при сравнительно низкой температуре, уровень механических напряжений развивающихся в ТЭ при нагревах и охлаждении значительно снижен.

Проблема повышения эффективности термоэлектрических материалов, стоит давно и развивается, главным образом, путем нахождения различных твердых растворов на основе полупроводниковых материалов. В этом направлении достигнуты большие успехи: созданы физические основы термоэлектричества, получены высокоэффективные кристаллы на основе наноструктурирования и интеркалирования [1–5]. Разработанные на этой основе преобразователи для электрогенерирования и твердотельного охлаждения нашли широкое применение в науке и технике. Как известно, в качестве материалов для среднетемпературных термоэлементов (ТЭ) используются соединения $A^{IV}B^{VI}$, а для низкотемпературных - $A_2^VB_3^{VI}$ и их твердые растворы [3–6].

Для улучшения характеристик ТЭ и приближения их параметров к расчетным требуется создать надежное сопряжение, т.е. необходимо обеспечить химическую, механическую и электрическую совместимость контактных и рабочих материалов [7–8]. При сопряжении ТЭ токопроводящими материалами используются металлы из переходной группы Ni, Co и Fe, имеющих большие температуры плавления и высокие значения электро- и теплопроводности.

Различие коэффициентов линейного расширения и большая хрупкость материалов, составляющих ТЭ, обуславливают сильное проявление эффекта обратного упругого последействия как непосредственно после их создания, так и в процессе работы при температурах горячего спая 400–500 К, что приводит к растрескиванию его тела и полному разрушению.

В связи с вышеизложенным нами была показана возможность использования эвтектического сплава системы GeTe - Co₂Ge в качестве со-

пряжения слоев в ТЭ. Для этого необходимо было провести комплексные исследования в широком интервале температур по изучению термоэлектрических, механических и тепловых свойств эвтектик, их адгезионной способности и по отношению к полупроводнику и металлу [8].

Изложение начнем с обзора свойств GeTe. GeTe и Sb_2Te_3 принадлежат к классу псевдобинарных сплавов $(\text{GeTe})_m - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$, которые получили название материалов с изменяемым фазовым состоянием из-за способности переходить из кристаллического состояния в аморфное (PCM). PCM в настоящее время используются для изготовления различных видов оптической перезаписываемой памяти. Высоко оцениваются потенциальные возможности создания на основе PCM энергозависимой электронной памяти [9].

Рассмотрим роль наноструктурирования в переходных слоях ТЭ. В [10] определены пределы роста параметров добротности Z и мощности W термоэлектрических материалов (ТЭМ) при наноструктурировании. Показано, что параметры Z и W наноструктур (НС) изменяются за счет переходов $\lambda_{ph} \rightarrow \alpha$ и $\lambda_e \rightarrow \alpha$ в ТЭМ (α – межатомное расстояние, λ_{ph} и λ_e – средняя длина свободного пробега фононов и электронов в образцах).

Обнаружено, что в интервале $1 \sim \lambda_{ph}/\alpha < \lambda_e/\alpha < 2 \div 3$ переход $\lambda_e \rightarrow \alpha$ может быть использован для одновременного увеличения Z и W термоэлектрических материалов (ТМ). Установлено, что наноструктурированные термоэлектрические материалы могут эффективно работать в режиме максимальной мощности в силовых термоэлектрических преобразователях энергии [10]. Рассогласование параметров Z и W в ТЭМ по оптимальной концентрации носителей тока, повышение электрических и тепловых сопротивлений контактов, а также развитие диффузионной неустойчивости приводит к нежелательным процессам, а так же добавляет диффузионные явления в переходах металл – полупроводник.

Цель работы является создание высокопластических переходов для ветвей ТЭ (ВТЭ) на основе GeTe-эвтектики GeTe- Co_2Ge -Co, удовлетворяющих физико-химическим основам сопряжения ТЭ [7–8].

Причины очень быстрого роста пластичности эвтектических сплавах и в других подобных системах весьма многообразны и связаны в основном с изменением электронного строения атомов вблизи межфазной поверхности [8].

Если значения прочности и предела текучести занимают промежуточное положение между составляющими ее компонентами, то для пластичности это не наблюдается. С ростом температуры пластичность круто растет и уже при $T > 450$ К переходит в сверхпластичное состояние (рис.).

Рассмотрены термоэлектрические свойства следующего эвтектического сплава GeTe- Co_2Ge . При этом изучались термо-э.д.с., электропроводность, теплопроводность и их температурные зависимости. измерения проводились на направленно-ориентированных образцах.

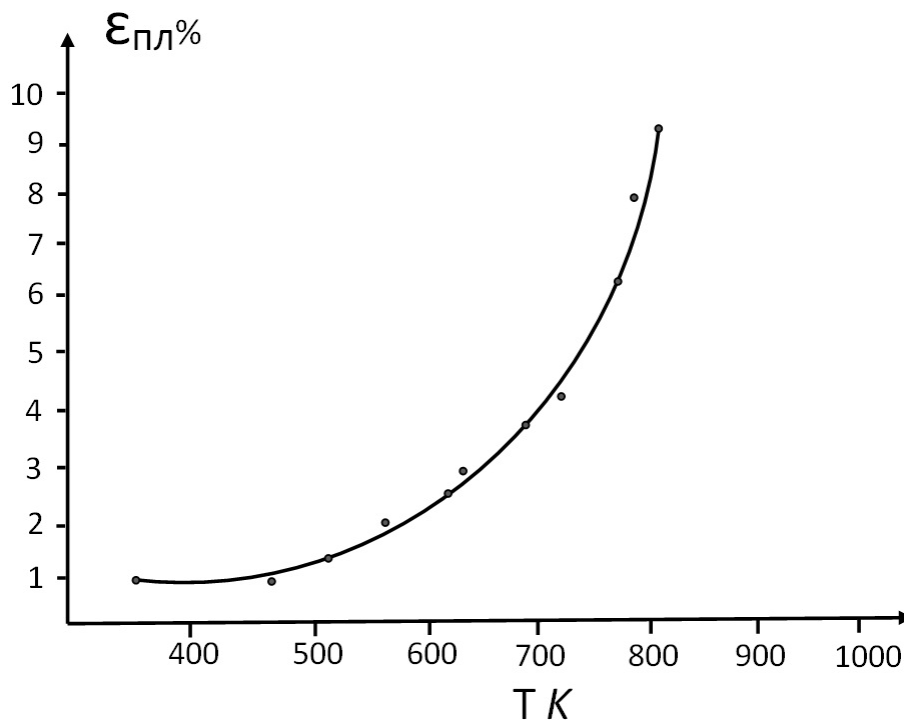


Рис. Температурная зависимость пластичности $\epsilon_{пл}$ %. эвтектики GeTe-Co₂Ge

Поскольку образцы были двухфазными, измерялась обобщенные электропроводность σ , термо-э.д.с. α и теплопроводность k . Имея высокие значения σ и $Z_{ср} = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ при температурах 600–950 К эвтектика сплава GeTe-Co₂Ge вносит дополнительный вклад в КПД ТЭ. Знак термо-э.д.с. для эвтектики GeTe-Co₂Ge - положительный. Это очень важно, поскольку эта эвтектика использована для сопряжения ТЭ. Эвтектика GeTe-Co₂Ge сохраняет свои высокие значения электропроводности во всем температурном интервале 600–900 К, а ее термо-э.д.с. практически не меняется.

Стремление атомов компонентов эвтектики на границе между фазами к взаимодействию сопровождается срастанием кристаллических решеток разных фаз по наиболее выгодным кристаллографическим плоскостям.

Это обуславливает ориентированное и размерное соответствие в расположении атомов различных фаз в приграничном слое, высокую регулярность и мелкозернистость структуры эвтектики, механическую прочность и жаростойкость межфазной границы.

Полукогерентность границы раздела фаз, вызванная несоответствием кристаллических решеток, обеспечивает высоконапряженное состояние эвтектического сплава и пересыщение его вакансиями и дислокациями, что в совокупности с уменьшением энергии связи валентных электронов внутри каждой фазы является причиной проявления в эвтектике эффекта сверхпластичности.

На основе комплексного исследования электронного строения, физико-химических, термоэлектрических, тепловых и механических свойств эвтектических сплавов системы Co-Ge-Te был предложен принцип сопря-

жения ветвей термоэлементов, заключающийся в использовании между полупроводником и механическим токопроводом промежуточной прослойки их эвтектики, что позволяет исключить в приконтактной области термоэлементов химическое взаимодействие, обеспечить между соединяемыми материалами механически прочный контакт с малыми тепловыми и электрическими потерями и снизить механические напряжения, возникающие в термоэлементе в процессе его работы при $T_r = 600$ К.

Анализируя экспериментальные данные можно сделать следующие выводы:

1. В двухфазной части диаграммы GeTe - Co₂Ge зависимости состав-свойство для прочности, твердости, предела текучести при сжатии, коэффициента термического расширения и термоэлектрических параметров наблюдается прямолинейная зависимость, сохраняющаяся в интервале температур 300-800К;

2. Экспериментально обнаружено, что в эвтектике системы GeTe - Co₂Ge при повышении температуры выше 350 К наблюдается резкое увеличение $\epsilon_{пл}$ %. При более высоких температурах эвтектика переходит в сверхпластичное состояние;

3. Стремление атомов компонентов эвтектики к химическому взаимодействию сопровождается срастанием кристаллических решеток разных фаз по наиболее выгодным кристаллографическим направлениям. Это в свою очередь, является причиной высоко регулярной и мелкодисперсной структуры эвтектики, а также высокой механической прочностью межфазной границы;

4. Ослабление химической связи внутри кристалликов каждой фазы, высоконапряженное состояние эвтектического пресыщения его вакансиями и дислокациями обуславливает высокую диффузионную подвижность атомов и является причиной эффекта сверхпластичности.

Литература

1. Ф.К. Алескерев, С.Ш. Кахраманов, К.Ш. Кахраманов. // Сб. Термоэлектрики и их применение, 2015, Санкт-Петербург.
2. Ф.К. Алескерев, К.Ш. Кахраманов, С.Ш. Кахраманов. // Неорган. материалы, 2012, т. 48, № 5, стр. 1-6.
3. Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова // ФТТ, 2009, т. 51, вып.4, стр. 706-708.
4. С.Ш. Кахраманов, Ф.К. Алескерев, К.Ш. Кахраманов, С.А. Насибова, С.Б. Багиров // Массоперенос в слоистых кристаллах типа $A_2^V B_3^{VI}$ <примесь> Сб. Термоэлектрики и их применение, 2014, стр. 1-6.
5. Ф.К. Алескерев, С.Ш. Кахраманов. // Металлофизика. Новейшие Технологии (Украина), 2008, т. 30, № 11, стр. 1465-1477.

6. Ф.К. Алескеров, С.Б. Багиров, С.Ш. Кахраманов, Г. Кавей. Термоэлементы для электрогенераторов на основе халькогенидов висмута и сурьмы с межслоевыми наноструктурами. // Transactions of Azerbaijan National Academy of Sciences: Series of physical-mathematical and technical sciences. Physics and Astronomy. 2010, № 5, p. 52-55.
7. К.Ш. Кахраманов, М.И. Заргарова, А.А. Магеррамов. Исследование взаимодействия в тройной системе Co-Ge-Te. // Известия АН СССР, серия Неорганические материалы, 1981, т. 17, №1, стр. 43-47.
8. К.Ш. Кахраманов, Дидык В.В. Исследование природы межфазового взаимодействия в эвтектике. // Металлофизика. Изд. "Наукова Думка", 1981, №2, т. 3, стр. 31-39.
9. В.Г. Орлов, Г.С. Сергеев. Особенности распределения электронной плотности в теллуриде сурьмы Sb_2Te_3 . // Физика твердого тела, 2017, т. 59, вып. 7, стр. 1278-1285.
10. М.А. Коржуев. Термоэлектрические наноструктуры. За и против. // Термоэлектричество, 2013, № 5, стр. 11-24..

A complex study of the eutectic of the GeTe-Co₂Ge system made it possible to reveal a method for creating conditions for simultaneous effective scattering of phonons and electronic coupling between phases in a given eutectic, on the basis of which physico-chemical bases of conjugation of the positive branch of the thermoelement were realized (using p-GeTe). When using the semiconductor-metal eutectic as an intermediate between GeTe and Co, due to the transition of the eutectic to a plastic state at a relatively low temperature, the level of mechanical stresses developing in TEs during heating and cooling is significantly reduced.

ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ ФОТОРЕЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

Мирошникова И.Н.^{1,2}, Мирошников Б.Н.^{1,2},
Зенова Е.В.^{1,2}, Пресняков М.Ю.³

¹Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (ИНМЭ РАН), Москва

³Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт», Москва

Цель данной работы – показать роль времени жизни носителей и объяснить причины различия параметров ФР на основе PbS и PbSe.

Фоторезисторы (ФР) из халькогенидов свинца (PbS, PbSe, PbTe) применяются в импульсных оптико-электронных системах (ОЭС) инфракрасного диапазона (1–5 мкм) с тридцатых годов XX века. Первые ФР пытались получить, используя монокристаллические или эпитаксиальные слои [1], однако разработчики ОЭС столкнулись с двумя проблемами: для увеличения сигнала необходимы были слои с низкой темновой концентрацией носителей (желательно менее 10^{16} см^{-3}), но технология получения чистых слоев оказалась слишком дорогостоящей. Вторая проблема – время жизни носителей: для увеличения чувствительности необходимо увеличивать время жизни, но в предельно чистых кристаллах PbS τ не превышало 10 мкс.

Особенностью импульсных ОЭС является тот факт, что основным критерием качества ФР является не приращение проводимости под действием излучения ($\Delta\sigma$, пропорциональной τ), а отношение $\Delta\sigma/\sigma_0$, отнесенное к эффективному значению мощности излучения при фиксированной частоте модуляции $\Phi_{\text{Э}}$, где σ_0 – темновая проводимость ФЧЭ. Поэтому при одновременном изменении τ и σ_0 их отношение остается постоянным.

Считалось, что в основном процессы рекомбинации неравновесных носителей, создаваемых ИК излучением, происходят по Оже-процессу: $\tau \cdot p^2 = (2...3) \cdot 10^{27} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}$ для PbS и $\tau \cdot n^2 = 4 \cdot 10^{27} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}$ для PbSe [2].

Время жизни носителей в ряде массивных кристаллических образцов PbS было измерено Моссом [3], который получил значения для времени жизни в интервале от $6 \cdot 10^{-10}$ до $6 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. В начале 50-х гг. Смиттом [4] было показано, что время жизни одного из видов носителей (электронов или дырок) может быть увеличено, если носители другого типа будут локализованы, захвачены внутри твердого тела или не его поверхности, после чего Роуз [5] ввел понятие «уровней прилипания». Создание системы, состоящей из мелких кристаллитов, у которых соотношение поверхности к объему гораздо выше, чем у единого монокристалла, оказалось хорошей идеей, поэтому в настоящее время имеется большое количество технологий изготовления ФР на основе PbS и PbSe, основанных на вакуумном напылении и химическом осаждении слоев [6, 7].

Анализ параметров ФР на основе халькогенидов свинца (табл. 1, 2), показывает следующие закономерности: несмотря на разницу в значениях ширины запрещенной зоны (при комнатной температуре $E_{gPbS}=0,4$ эВ, $E_{gPbSe}=0,25$ эВ), значения вольтовой чувствительности достаточно близки, но эффективные значения постоянной релаксации фотопроводимости отличаются в 20 раз.

Таблица 1. Неохлаждаемые ФР на основе PbS

Тип	$\Delta\lambda$, мкм	$\lambda_{\max}$, мкм	R_T , МОм	S_V , В·Вт ⁻¹	$\tau_{эфф}$, мкс
ФР-193	1,0-3,9	2,2-2,8	2	≥ 2000	≤ 300
ФР-202	0,5-3			≥ 600	≤ 400
ФР-СС-138	1,8-3,2	2,2	$\leq 1,5$	≥ 1700	≤ 230

Таблица 2. Неохлаждаемые ФР на основе PbSe

Тип	$\Delta\lambda$, мкм	$\lambda_{\max}$, мкм	R_T , МОм	S_V , В·Вт ⁻¹	$\tau_{эфф}$, мкс
ФР-127	2,6-4,8	3,6-3,8	0,2-3,5	≥ 3000	≤ 15
ФР-188	1,8-4,4	3-4	≥ 1	≥ 600	≤ 15

В силу малого значения подвижности носителей в поликристаллических пленках ($1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ согласно [8]), отношение $\Delta\sigma/\sigma_0$ можно заменить отношением τ/p_0 , где p_0 – темновая концентрация носителей заряда.

Стремление разработчиков увеличить время жизни носителей заряда и уменьшить темновую проводимость привели к разработке процесса «очувствления» ФЧЭ: для структур на основе PbS с этой целью проводилось внедрение кислорода в поликристаллическую пленку [9] (высокотемпературный отжиг в случае физического осаждения или добавление аддитивов в процессе химического осаждения), для структур на основе PbSe использовались кислород, сера, селен и галогены [10].

На процесс проводимости в поликристаллических слоях халькогенидов свинца большое влияние оказывают межзеренные барьеры, а также структура и размер зерен, поэтому исследование морфологии ФЧЭ имеет особое значение. На рисунках 1 и 2 представлены микрофотографии сечения фоточувствительных элементов (ФЧЭ) на основе PbS (рисунок 1) и PbSe (рисунок 2), полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР - STEM/ТЕМ Titan 80-300). На фотографиях светлые тона относятся к легким элементам (в первую очередь – кислороду), темный цвет показывает атомы с большими номерами (сера, селен, свинец и йод). Известно [11], что йод, играющий роль катализатора, обеспечивает высокую чувствительность ФЧЭ на основе PbSe за счет проникновения кислорода вглубь зерна, изначально имеющего n -тип проводимости.

В отличие от ФЧЭ на основе PbSe, у ФЧЭ на основе PbS явно видны кислородосодержащие примеси – КСП (термин, взятый нами из [9]) на границах кристаллитов. Введение кислорода в структуру PbS приводит к формированию в запрещенной зоне состояний акцепторного типа, что в свою

очередь приводит к возрастанию времени жизни дырок до 600 мкс (смене типа проводимости с n - на p), увеличению темновой проводимости σ_0 .

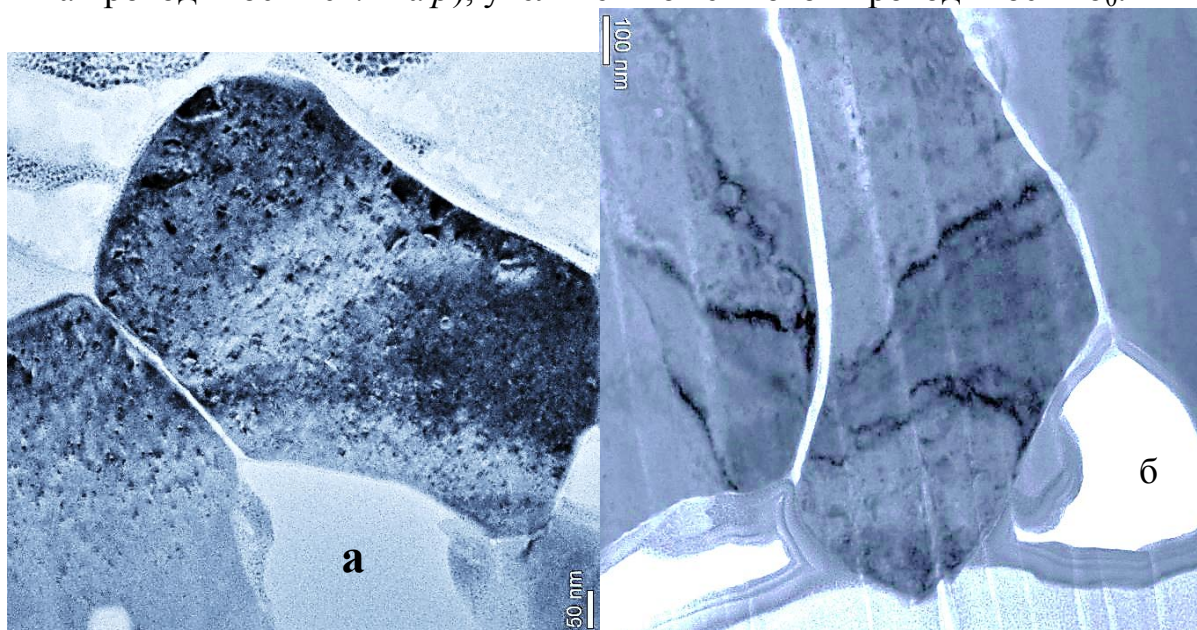
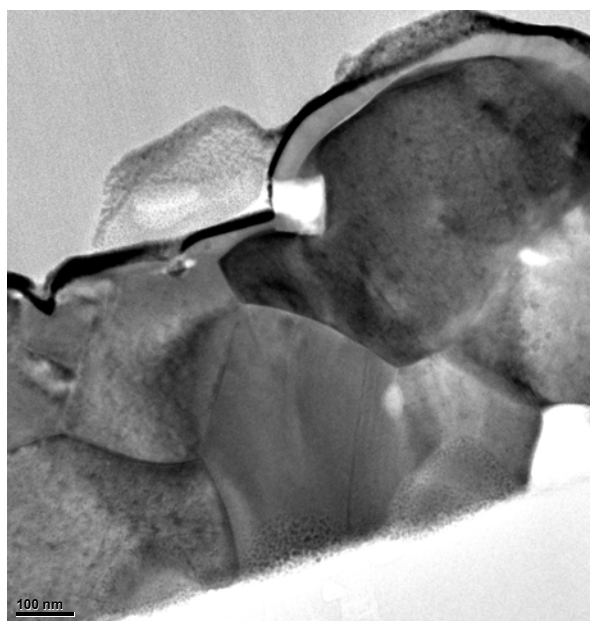


Рисунок 1 – Микрофотографии сечения физически осажденного (а) и химически осажденного ФЧЭ на основе PbS, полученных при помощи ПЭМВР [12]

Рисунок 2 – Микрофотографии сечения химически осажденного ФЧЭ на основе PbSe, полученных при помощи ПЭМВР [13]



На основании анализа структуры ФЧЭ можно предположить наличие двух механизмов перекомпенсации n -типа проводимости у халькогенидов свинца: в PbS акцепторные уровни формируются как внутри зерен (за счет диффузии кислорода), так и на их поверхности (за счет КСП), в то время как у PbSe имеет место только ускоренная диффузия кислорода, при этом йод, является катализатором этого процесса.

Как было показано в [13], в PbS концентрация дырок, освобожденных за счет захвата электронов на КСП, линейно растет с увеличением

числа КСП (зависимость $p_2(\tau)$ на рисунке 3, а) по закону $p_2=1,4 \cdot 10^{20} \cdot \tau$, в то время как рекомбинации по Оже-процессу приводит к уменьшению концентрации носителей.

Влияние йода в PbSe выражается в более сильной зависимости $p_2(\tau)=2 \cdot 10^{21} \cdot \tau$ (рисунок 3,б), но при этом имеет место перекомпенсация типа проводимости (кривая $n-p_2$ на рисунке 3,б). В результате мы имеем весьма ограниченную область приемлемых значений времени жизни носителей заряда в PbSe, обеспечивающих малую темновую концентрацию носителей, что и соответствуем данным, приведенным в таблице 2.

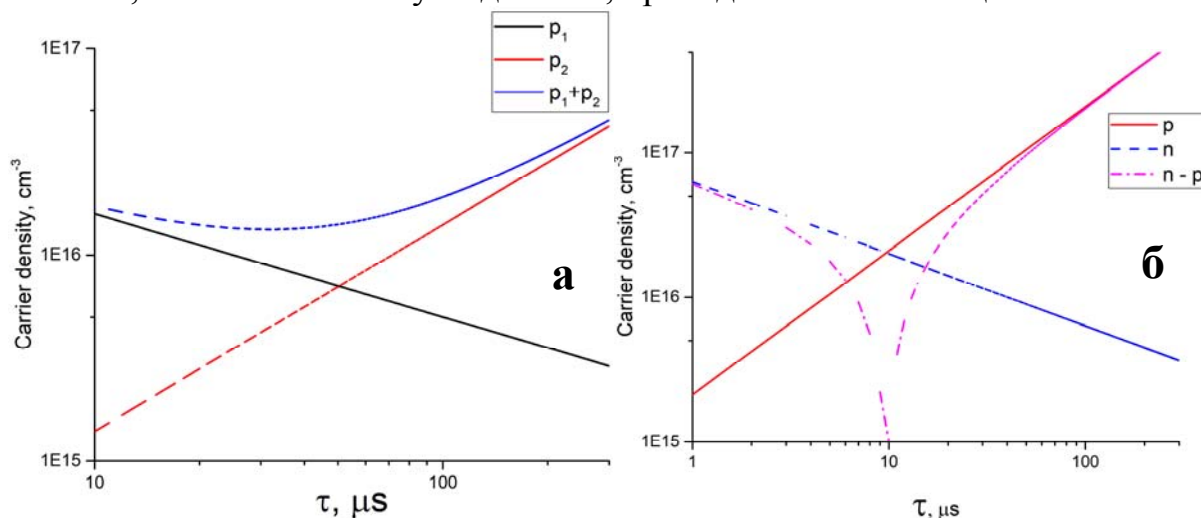


Рисунок 3 – Временные зависимости концентраций носителей в ФЧЭ на основе PbS (а) и PbSe (б)

Таким образом, было показано, что в случае PbS имеет место большая вариация значений τ , приемлемых для изготовления ФР, имеющих высокую чувствительность, тогда как в случае PbSe за счет суперпозиции двух процессов – перекомпенсации типа проводимости и высокой скорости диффузии кислорода в глубь микрокристаллитов, область приемлемых значений времени жизни носителей заряда становится весьма ограниченной.

Работа проводилась при поддержке грант РФФИ № 16-07-00417.

Литература

1. Равич, Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов // М.: «Наука» . – 1968. – 383 с.
2. Барышев, Н.С. Свойства и применение узкозонных полупроводников / Н.С. Барышев// Казань, УНИПРЕСС. – 2000. – 434 с.
3. Moss T.S. Photoelectromagnetic and photoconductive effect in lead sulphide single crystals // Proc. Phys. Soc. – 1953. – V. B66. – N 12. – P. 993-1002.
4. Smith R.A. The Electronic and optical properties of lead sulphide group of semiconductors. //Physica., 1954, V. 20, N 11, P. 910-929.

5. Rose A. Photoconductivity conference 1956, New York, Wiley. Роуз, А. Основы теории фотопроводимости / А. Роуз // Пер. с англ. Рогачева А.А. и Хансаварова Р.Ю. Под редакцией Рывкина С.М. М: Изд. Мир. – 1966. – 192 с.
6. Saloniemi, H. Electrodeposition of PbS, PbSe and PbTe thin films / H. Saloniemi // Electronic Materials and Components. – 2000. – 82 p.
7. Johnson, T.H. Lead salt detectors and arrays PbS and PbSe / T.H. Johnson // J. Proc. SPIE. – 1984. – V. 443. – P. 60-94.
8. Petritz R.L. Theory of an experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface // Phys. Rev. – 1958. – V. 110. – N 6. – P. 1254-1262.
9. Буткевич, В.Г. Управление характеристиками химически осажденных пленок сернистого свинца / В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Л.Н. Залевская // Прикладная физика. – 1999. – № 2. – С. 52-56.
10. Humphrey J.N., Scanlon W.W. Photoconductivity in Lead Selenide. Experimental // Phys. Rev., 1957, V. 105, Iss 2., P. 469.
11. Мараева Е.В., Мошников В.А., Таиров Ю.М. Модели формирования оксидных слоев в наноструктурированных материалах на основе халькогенидов свинца при обработке в парах кислорода и йода // ФТП. 2013. Т. 47. № 10. С. 1431-1434.
12. Spectral characteristics and morphology of nanostructured Pb–S–O thin films synthesized via two different methods 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.
13. Мирошникова, И.Н. Влияние морфологии структуры на постоянную времени релаксации фоторезисторов на основе халькогенидов свинца // Мирошникова И.Н., Мирошников Б.Н., Пресняков М.Ю., Мохаммед Х.С.Х. / Труды XXV Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения. М.: ОАО «НПО Орион» (Москва, 24-26 мая 2018 г.). – 2018.

RELAXATION TIME OF PHOTORESISTORS BASED ON LEAD CHALCOGENIDES

Miroshnikova I.N.^{1,2}, Miroshnikov B.N.^{1,2}, E.V. Zenova^{1,2}, Presnjakov M.Yu³.

¹National research university MPEI, Moscow

²Institute of Nanotechnology of Microelectronics,
Russian Academy of Sciences Moscow

³National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow

The structure of photosensitive elements of photoresists based on lead sulphide and lead selenide is examined. The model explaining the differences in the relaxation time of photoconductivity in these photoresistors is proposed on the basis of these studies.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ АМОРФНЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Баринов А.Д.

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва
Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (ИНМЭ РАН), Москва

Исследовано влияние технологических параметров синтеза аморфных кремний-углеродных пленок на их электрофизические свойства. Показано, что изменение напряжения смещения подложкодержателя не приводит к существенному изменению электропроводности пленок на основе полифенилметилсилоксана (ПФМС) и полиметилсилоксана (ПМС); введение инертного газа в рабочей камере позволяет эффективно управлять величиной электропроводности кремний-углеродных пленок на основе ПФМС в пределах от $1 \cdot 10^{-12}$ до $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то есть на 6 порядков величины. Предложено объяснение отсутствию подобного изменения у пленок на основе ПМС.

Введение. Аморфные кремний-углеродные пленки как класс алмазоподобных пленок обладают свойствами, улучшающими и дополняющими свойства пленок алмазоподобного углерода [1-3]. Помимо влияния на структуру кремний-углеродных пленок параметров технологического процесса, таких как напряжение смещения подложкодержателя и давление аргона в рабочей камере, представленных в работе [1], структурой пленок можно управлять изменением содержания структурных единиц. Для этого в качестве прекурсора в нашем исследовании использовалась кремнийорганическая жидкость (масло) полиметилсилоксан (химическая формула $\text{CH}_3((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), в молекуле которой в отличие от ранее использованного полифенилметилсилоксана (химическая формула $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) отсутствует прочная финильная группа C_6H_5- . Это должно привести к существенному уменьшению содержания углерода в растущей пленке, а также изменению электрических свойств по сравнению с пленками на основе ПФМС.

Изготовление образцов и методика эксперимента. Кремний-углеродные пленки получали на ситалловых подложках методом плазмохимического разложения кремнийорганического вещества на установке на базе УВН-75П-1. Детально с процессом изготовления можно ознакомиться в прошлом докладе [2]. Для проведения эксперимента были получены несколько серий образцов на основе разных прекурсоров: ПФМС и ПМС.

В каждой серии варьировались такие технологические параметры процесса синтеза пленок, как напряжение смещения подложкодержателя и давление инертного газа (аргона) в рабочей камере. Величина напряжения смещения менялась от минус 150-200 до минус 600-700 В при отсутствии

инертного газа в камере; ввод аргона в камеру осуществлялся до парциального давления от 0 (без газа) до $8 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. при одинаковом потенциале подложкодержателя равном минус 200 В.

Для исследования электрофизических свойств использовалась сандвич-конструкция контактов с электродами из алюминия. Толщина пленок составляла 0,5 мкм, площадь контактов – 1 мм². Измерения статической проводимости проводились на многофункциональной автоматизированной системе для измерения электрофизических параметров полупроводников ASEC-03E (ИРЭ РАН, Фрязино, Россия) в диапазоне температур от 300 до 520 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Влияние напряжения смещения подложкодержателя. На рисунке 1 представлена температурная зависимость удельной электропроводности пленок, полученных разложением ПФМС в диапазоне температур от 300 до 520 К и ПМС в диапазоне температур от 400 до 520 К. Абсолютное значение электропроводности пленок, полученных разложением ПМС и ПФМС при близких величинах напряжения смещения подложкодержателя, различается на 1 порядок величины.

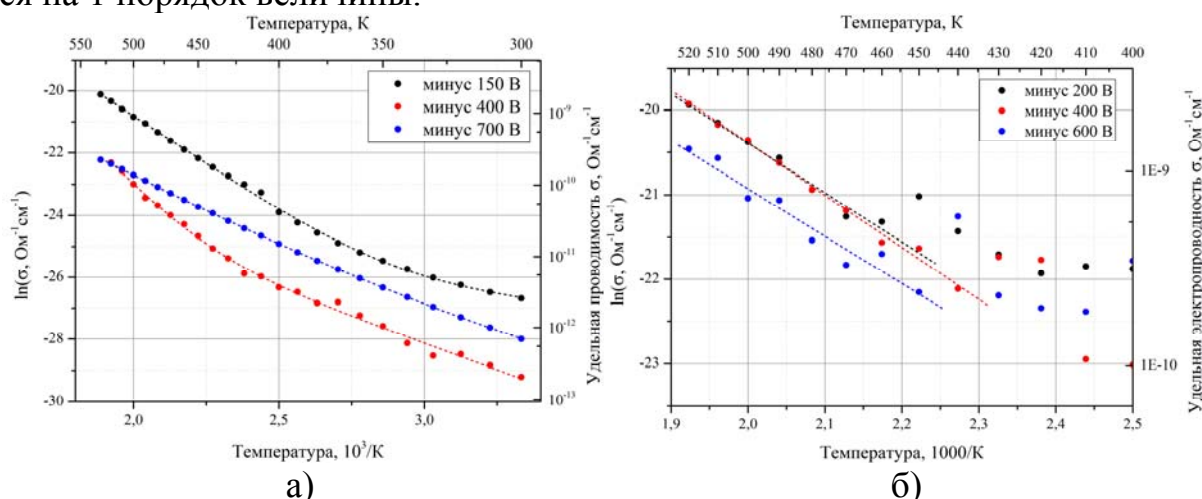


Рис. 1 – Температурная зависимость электропроводности кремний-углеродных пленок на при различных напряжениях смещения подложкодержателя, полученных разложением ПФМС (а) и ПМС (б)

На температурных зависимостях электропроводности ПМС в области температур от 450 до 520 К отчетливо наблюдается активационный характер температурной зависимости электропроводности:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации проводимости; k – постоянная Больцмана; T – температура.

На рисунке 2 изображены зависимости предэкспоненциального множителя и энергия активации проводимости для пленок, изготовленных

разложением ПФМС и ПМС от напряжения смещения подложкодержателя, рассчитанные по формуле (1).

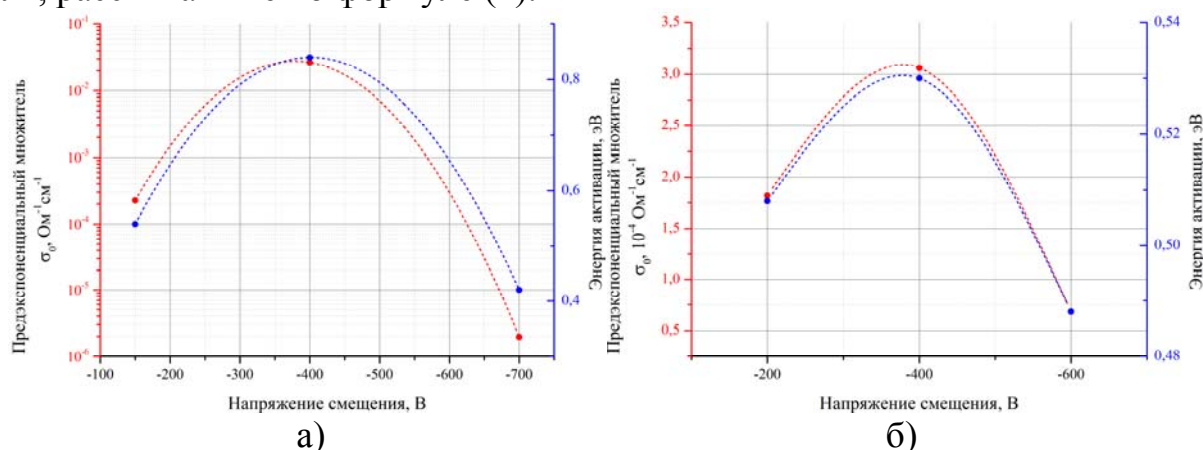


Рис. 2 – Предэкспоненциальный множитель и энергия активации проводимости в зависимости от напряжения смещения подложкодержателя для пленок на основе ПФМС (а) и ПМС (б)

Из рисунка следует, что кривые зависимостей предэкспоненциального множителя и энергии активации имеют ярко выраженный (для пленок обоих типов) максимум при напряжении смещения подложкодержателя минус 400 В, что свидетельствует о наличии двух независимых процессов, обеспечивающих сначала рост этих параметров, а затем их уменьшение. Если рассматривать напряжение смещения подложкодержателя как величину, определяющую кинетическую энергию осаждаемых на подложку частиц, то качественное объяснение наблюдаемой зависимости можно предложить следующее.

С одной стороны, увеличение кинетической энергии осаждаемых заряженных частиц при изменении напряжения смещения от минус 200 до минус 400 В приводит к увеличению их подвижности по подложке, что позволяет занять им более выгодное энергетическое положение (минимум энергии), тем самым обеспечивая уменьшение локализованных состояний внутри запрещенной зоны и, как следствие, увеличение энергии активации проводимости. С другой стороны, дальнейшее увеличение кинетической энергии приводит к тому, что осаждаемые частицы начинают бомбардировать растущую пленку, создавая в ней дополнительные оборванные связи, что приводит к росту локализованных состояний и уменьшению энергии активации электропроводности. При этом механизмом проводимости остается прыжковая проводимость [1, 3].

Влияние давления аргона в рабочей камере. Как было показано в работе [1], эффективным фактором физической модификации свойств кремний-углеродных пленок на основе ПФМС является введение в рабочую камеру аргона в процессе изготовления пленок.

Напыление в атмосфера аргона пленок на основе ПМС при напряжении смещения подложко-держателя минус 200 В также привело к изменению удельной электропроводности пленок в зависимости от величины давления газа в рабочей камере. Однако в отличие от сильной зависимости проводимости пленок на основе ПФМС данные материалы показали более слабую реакцию (рисунок 3). Так увеличение давление аргона до $8 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. привело к возрастанию электропроводности пленок на один порядок величины (при том же давлении аргона рост проводимости у пленок на основе ПФМС составил 5–6 порядков [1]).

При этом энергия активации проводимости с увеличением давления аргона в камере уменьшается, что наблюдалось и в пленках на основе ПФМС (таблица).

Таблица – Удельная проводимость и энергия активации кремний-углеродных пленок, полученных при различных давлениях аргона в рабочей камере

Давление аргона, мм рт. ст.		Проводимость при 450 К, Ом–см ⁻¹		Энергия активации E_a , эВ	
ПФМС	ПМС	ПФМС	ПМС	ПФМС	ПМС
без аргона		$2 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	0,54	0,51
$3 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	0,36	0,28
$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-9}$	0,24	0,33

Сильное влияние давление аргона оказывает на проводимость пленок на основе ПФМС, по-видимому, благодаря наличию в них прочных финильных групп C_6H_5- . При бомбардировке ионами тяжелыми аргона химические связи углерода разрушаются, образуя большое число локализованных состояний, что приводит к существенному возрастанию электропроводности. Подобных групп в молекуле ПМС нет, что обуславливает слабое изменение электропроводности.

Таким образом, можно сделать **закключение**, что смена прекурсора не привела на первый взгляд к существенному изменению электропроводности кремний-углеродных пленок. Удельная проводимость пленок, полу-

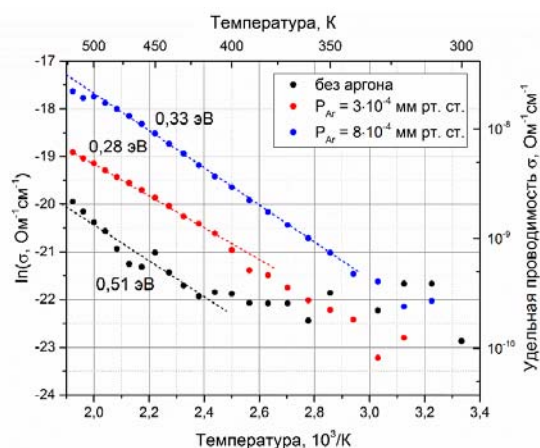


Рис. 3 – Температурные зависимости электропроводности кремний-углеродных пленок на основе ПМС, полученных при различных давлениях аргона

ченных на основе ПФМС и ПМС, различается максимум на 1 порядок величины. Изменение потенциала смещения подложкодержателя привело сначала к возрастанию энергии активации проводимости пленок (при потенциале смещения минус 400 В), а затем к ее уменьшению (при потенциале смещения минус 600 – минус 700 В). При этом энергия активации пленок на основе ПФМС претерпевает большие изменения, чем в пленках на основе ПМС. Изменение давления аргона в рабочей камере также более существенно сказывается на электропроводности пленок на основе ПФМС, чем на ПМС.

Автор благодарен к.т.н. Шупегину М.Л. за предоставление образцов для исследования, а также д.т.н. Попову А.И. за обсуждение результатов исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-07-0147).

Литература

1. Popov, A.I. Modification of properties of silicon-carbon nanocomposites / A.I. Popov, A.D. Barinov, M.Y. Presniakov // Journals of nanoelectronics and optoelectronics. – 2014. – V. 9. – N. 5. – P. 787-791.
2. Баринов, А.Д. Механизм токопереноса в металлсодержащих кремний-углеродных пленках / А.Д. Баринов [и др.] // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VIII Международной научно-технической конференции. – 2016. – С. 72-76.
3. Баринов, А.Д. Структурная и химическая модификация аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок / А.Д. Баринов [и др.] // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IX Международной научно-технической конференции. – 2017. – С. 162-170.

THE AMORPHOUS SILICON-CARBON FILMS CONDUCTIVITY ON THE BASIS OF SILICONE FLUIDS Barinov A.D.

National Research University MPEI, Moscow

The influence of technological parameters of amorphous silicon-carbon films synthesis on their electrophysical properties is investigated. It is shown that the change in substrate holder bias voltage does not lead to a significant change in the electrical conductivity of films based on polyphenylmethylsiloxane (PPMS) and polymethylsiloxane (PMS); the inert gas in the working chamber allows to effectively control the electrical conductivity value of films on the basis of PPMS in the range from $1 \cdot 10^{-12}$ to $1 \cdot 10^{-6}$ S/cm (on 6 orders of magnitude). The proposed explanation for the lack of such changes in the films on the basis of PMS.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} НА СВЕТОСТОЙКОСТЬ
ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТАКурбонов Н.Б.¹, Туйчиев Ш.Т.¹, Курбонов Ч.Б.², Ахадов А.Р.¹¹Таджикский национальный университет, Душанбе²Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Проведено сравнительное исследование влияния УФ-излучения на структуру, механические свойства и светостойкость двух полимерных материалов, содержащих добавку фуллерена C_{60} , - на основе полиэтилена низкой плотности и на основе атактического полиметилметакрилата. Показано, что введение фуллереновых добавок в полимеры и их облучение сопровождаются изменениями их механических свойств и светостойкости.

Ключевые слова: фуллерен, структура, механика, теплофизика, полимер

Для изменения эксплуатационных свойств (механических, тепловых и др.) полимерных материалов широко применяются различного рода наполнители (красители, сажи, кварцевый песок, базальты и т.д.) [1]. В этом аспекте весьма актуально изучение влияния малых добавок многочисленных наноуглеродных материалов (НУМ), синтезируемых в последнее время и используемых для модификации различных материалов, в том числе и полимерных [2]. В частности, представляет интерес изучение стойкости материалов к действию УФ-излучения. Сведения о влиянии УФ-излучения на структуру и физические свойства полимеров и полимерных нанокомпозитов, содержащих НУМ, в литературе практически отсутствуют. Можно найти лишь отдельные ссылки на патенты без доступа к их существенному содержанию. Особый интерес подобные исследования должны представлять для специалистов в области авиа- и космической техники, а также в области строительства и эксплуатации долговременных конструкций, работающих в условиях повышенной инсоляции.

Выбор полиэтилена (ПЭ) и полиметилметакрилата (ПММА) в качестве объектов исследования диктовался их резко различающейся надмолекулярной структурой. Для атактического ПММА характерно стеклообразное «бесструктурное» состояние, тогда как для ПЭ в комнатных условиях характерно аморфно-кристаллическое состояние с развитой иерархией элементов надмолекулярной структуры на различных размерных уровнях.

Отметим также, что по отношению к излучению ПЭ считался сшивающимся полимером, то есть полимером, прочность которого возрастала при малых дозах облучения, тогда как ПММА относился к классу деструктирующих полимеров, прочность которых резко уменьшалась под действием σ -излучения [3]. Представлял интерес выяснить, сохраняется ли отношение полимеров ПЭ и ПММА к излучению при смене вида излучения.

В качестве полимерных объектов для проведения исследований использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), соответствующий ГОСТ 16337-77, с молекулярной массой $M = 6 \cdot 10^4$, и атактический полиметилметакрилат (ПММА), соответствующий ГОСТ 16667-74, с $M = 8 \cdot 10^4$ и $M = 12 \cdot 10^6$.

В качестве наноуглеродного наполнителя использовали фуллерен C_{60} с химической чистотой 99,7 %. Наноккомпозитные пленки получали из смесей растворов полимеров и C_{60} в одном и том же растворителе. В качестве растворителей, как и в предыдущих работах [4], использовали изомеры ксилола, бромбензол (BrBe) и орто-дихлорбензол, – все марки “хч”, после 2-кратной перегонки.

Однако акцент исследований был сделан на образцах, полученных из растворов в BrBe. При этом мы исходили из следующих соображений. Во-первых, эти образцы уникальны по своим механическим свойствам: наряду с высоким пределом текучести при одноосном растяжении, они обладали высокой упругой деформируемостью (более 100 % в области зуба текучести). Во-вторых, в этих образцах могут образовываться кристаллосольваты типа $C_{60} \cdot 2BrBe$ [4, 5].

Меняя весовое соотношение растворов фуллерена и полимеров, меняли концентрацию C_{60} в получаемых пленках от 0 и 0,01 до 10 %. (Здесь и далее доля фуллерена указывается в массовых процентах).

Стойкость образцов к УФ-излучению, или светостойкость, оценивали двумя способами: (1) по изменению разрывной прочности облученных образцов σ_{St} относительно разрывной прочности необлученных образцов σ_S в зависимости от времени облучения; (2) по изменению предела текучести облученных образцов относительно предела текучести необлученных образцов в зависимости от времени облучения.

Из полимерных пленок вырезали образцы в форме двойной лопатки с рабочей длиной 22 мм и шириной 4–5 мм. Механические испытания проводили по ГОСТ 1262-68 на разрывной машине РМ-1. Скорость движения нижнего зажима - 12 мм·мин⁻¹ (относительная скорость деформации – 0,0125 с⁻¹).

Оптическими исследованиями было установлено, что основной морфологической формой исследованных нами исходных и фуллеренсодержащих образцов ПЭНП является сферолитная со средним диаметром сферолитов от 4–5 до 15 м.

В предыдущих исследованиях [4] рентгенографическими методами показано, что молекулы C_{60} не взаимодействуют с кристаллитами матрицы таких термопластов, как ПЭ или ПП, и не входят в их кристаллическую решетку. Молекулы C_{60} диспергированы до молекулярного уровня; при этом только малая часть (~ 8–10 %) внедренного в полимер фуллерена C_{60} проникает в межкристаллитные аморфные участки, а подавляющая его часть располагается в межламеллярном пространстве. По-видимому,

именно эта доля частиц наполнителя вызывает ухудшение механических свойств образцов [6]. Что касается образцов композитов ПММА+С₆₀, только при С = 10 % возникают агрегаты, содержащие до 100 молекул С₆₀ [7].

В случае чистого ПЭНП (рис. 1а, кривая 1) в результате предварительного облучения светостойкость падает и с ростом времени облучения асимптотически стремится к некоторой постоянной величине, близкой к ~ 70 % от исходной светостойкости. Такой ход светостойкости характерен для сшивающихся полимеров.

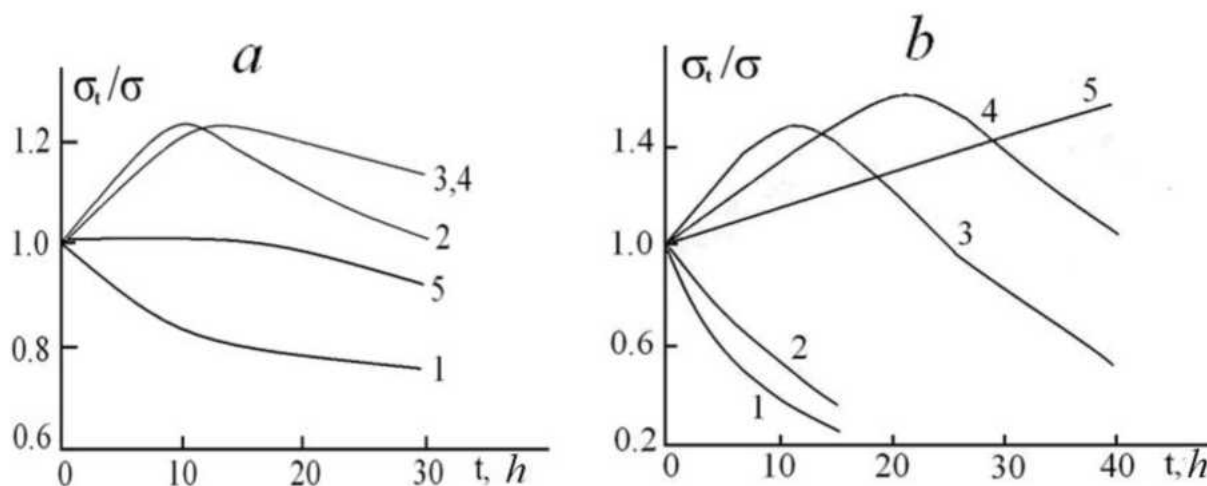


Рис. 1. Зависимость светостойкости ПЭНП+С₆₀ (а), ПММА+С₆₀ (b): 1 – С=0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10 % С₆₀, от времени предварительного УФ-облучения

Введение уже 1 % С₆₀ (рис. 1а, кривая 2) не только сохраняет светостойкость, но и способствует ее увеличению после предварительного облучения. Оптимальное время облучения составляет 10–15 h, увеличение светостойкости достигает при этом 20 %.

Таким образом, в случае УФ-излучения ПЭНП проявляет свойства промежуточного характера между сшивающимися и деструктурирующими полимерами.

В случае чистого ПММА и малых добавок к нему (до 1 %) С₆₀ облучение приводит только к резкому и интенсивному (до 10 % исходной величины) уменьшению светостойкости. Зато более весомые добавки 3–5 % приводят и к более весому увеличению светостойкости (до 50 %).

Как показано в [8], в композите ПММА+С₆₀ за одно и то же время происходит в ~ 4 раза меньше разрывов макромолекул при облучении, чем в исходном образце без С₆₀. Таким образом, результаты исследования показывают, что фуллерен С₆₀ может играть роль стабилизатора в условиях УФ-облучения полимерных композитов. Сравнение данных рис. 1а, b свидетельствует о том, что внедрение С₆₀ более эффективно в деструктурирующих полимерах (ПММА).

Главный итог проделанной работы, на наш взгляд, состоит в том, что атактический ПММА (оргстекло) из материала, совершенно нестойкого к УФ-излучению, превращается в материал, увеличивающий свою светостойкость в 1,5 раза, если в него введено 3–5 % фуллерена и он подвергнут предварительному облучению в течение 15–20 ч.

Литература

1. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. -Л.: Химия, 1978, 394 с.
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. - М.: ФизМаткнига, Логос, 2006, 375 с.
3. Чарльзби А. Ядерные излучения и полимеры. - М.: ИИЛ, 1962, 522 с.
4. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Рашидов Д. и др. - Высокомолек. соед., А, 2011, т.53, № 6, с.883-896.
5. Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V. et al. - J. Phys. Chem. B, 1998, v.102, pp. 3712 -3717.
6. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Рашидов Д. и др. - Высокомолек. соед., А, 2012, т.54, №8, с.1283- 1296.
7. Гинзбург Б.М., Меленевская Е.Ю., Новоселова А.В. и др. - Высокомолек. соед. А, 2004, т.46, № 2, с.295-303.
8. Туйчиев Ш.Т., Гинзбург Б.М., Осава Е. и др. - Изв. АН РТ. Отд.физ.-мат., хим., геол. и техн.н., 2007, №3(129), с. 59-64.

STUDY IMPACT OF C₆₀ ON THE PHOTOSTABILITY POLYETHYLENE AND ATACTIC POLYMETHYLMETHACRYLATE

A comparative study of the effect of UV radiation on the structure, mechanical properties and light fastness of two polymeric materials containing of additive C₆₀ based of low-density polyethylene and atactic polymethylmethacrylate. It shown that the introduction of additives into polymers fullerene and irradiation are accompanied by changes in their mechanical properties and light fastness.

Key words: fullerene, structure, mechanics, thermal physics, polymer.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ
ЧАСТИЦ (ПКЧ) В СУСПЕНЗИИ И НА ПОДЛОЖКЕ
Жуков Н.Д.¹, Шишкин М.И.², Хазанов А.А.¹, Дежуров С.В.³

¹ООО «Реф-Свет», Саратов

²Саратовский государственный университет

³ФГУП «НИИПА», Дубна

Синтезированы квантоворазмерные частицы полупроводников CdSe, PbS, GaAs. По СЭМ-картинам сделано заключение, что ПКЧ имеют огранку, которая качественно соответствует форме кристаллитов используемых полупроводников. Экспериментальные характеристики спектров фотолюминесценции хорошо согласуются с теоретическими. На ПКЧ PbS и GaAs уровень квантового выхода примерно в 5-10 раз ниже лучших результатов для коллоидных квантовых точек CdSe/CdS. При переносе ПКЧ из суспензии на подложку наблюдается снижение квантового выхода.

Исследования и получение новых знаний в области физики и техники полупроводниковых квантовых точек (КТ) происходят на пути расширения круга используемых материалов и возможностей применений КТ. Особенно активно развивается направление с использованием полупроводников A_2B_6 для медицинских целей. Главное их используемое свойство – люминесценция в видимой области спектра. Расширение возможностей применений КТ связано с их синтезом и исследованиями свойств в инфракрасном спектральном диапазоне, для чего требуются относительно узкозонные полупроводники [1]. Перспективными в этом направлении являются халькогениды свинца, в частности, сульфид свинца PbS, по квантовым точкам которого известен ряд публикаций. Интересными, в этой связи, являются полупроводники A_3B_5 , имеющие самый широкий диапазон свойств, наилучшие параметры размерного квантования, возможности большого выбора по самым разным требованиям.

В работе решались задачи синтеза и исследований ПКЧ наиболее интересных для практики представителей полупроводников: A_2B_6 – CdSe/CdS; A_4B_6 – PbS; A_3B_5 – GaAs. Работа имеет практическую направленность, в связи с чем уделено внимание прообразам приборных структур – слоям ПКЧ на подложках.

Наночастицы на основе халькогенидов кадмия и свинца синтезировались в НИИ прикладной акустики (Дубна) методом коллоидной химии, в основном, описанным в работе [1].

Наночастицы арсенида галлия синтезировались в НИИ наноструктур и биосистем Саратовского госуниверситета по технологической схеме дробления монокристалла на шаровой мельнице на частицы, седиментаци-

онного разделения порошка и последующего химического травления его субмикронной фракции. Отработка процессов показала высокую степень управляемости и возможность получения наночастиц в широком диапазоне размеров, от 1 до 50 нм, с разбросом не хуже $\pm 10\%$.

ПКЧ на подложках наносились из раствора методом самоорганизации ансамблей на поверхности при контролируемом испарении растворителя, что обеспечивает возможность контроля параметров слоя. При этом использовались результаты известных в литературе методов с учетом того, что возможна пространственная сепарация квантовых точек по размерам [2].

На синтезированных ПКЧ в виде жидкой суспензии в эпиндорфовских пробирках и слоев на стеклянной подложке исследовалась фотolumинесценция на спектральном комплексе на базе монохроматора МДР-41 со сменными дифракционными решетками. Объемная доля ПКЧ в растворе варьировалась от 0,1 до 3 %. Примерные значения квантового выхода люминесценции оценивались по эталонным источникам в одинаковых спектральных диапазонах. Контроль гидродинамического размера наночастиц в дисперсии проводился на приборе Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern.

В кристаллите-частице в условиях сильного ограничения (глубокой потенциальной ямы) движения электрона на геометрическом размере a , сопоставимом с длиной волны де Бройля для электрона $\Lambda = h(2m\epsilon)^{-1/2}$, энергия электрона ϵ квантуется по правилам отбора с порядком n ($a = n\Lambda/2$) [3]:

$$\epsilon_n = h^2 n^2 (8ma^2)^{-1} \approx 0.4n^2 (m/m_0)^{-1} a^{-2}, \quad (1)$$

где: m – эффективная масса электрона, h – постоянная Планка; m_0 – масса «свободного» электрона.

В частице с размерами $a \leq \Lambda$ квантование энергии происходит при условии $n = 1$ или $n = 2$. В частице с размерами $a > \Lambda$ квантование происходит на ограничивающих движение электрона размерах криволинейной поверхности частицы. При этом влияет кристаллическая структура (форма) частицы. В рассматриваемых вариантах ПКЧ форма частиц выглядит как многогранник. В самом простом случае кубической формы с ребром куба a расчеты дают выражение для энергии [3]:

$$\epsilon_{glp} = h^2 (8ma^2)^{-1} (g^2 + l^2 + p^2), \quad (2)$$

где: $g, l, p = 1, 2, 3, \dots$ – квантовые числа, тройные совокупности которых соответствуют номерам квантованных уровней (подзон).

По СЭМ-картинам при детальном рассмотрении увеличенного на экране изображения установлено, что частицы имеют огранку, и на краю зоны их размещения на подложке они имеют больший размер, а в самой области они агрегированы в сплошную плтнку. Огранка качественно соответствует форме кристаллита используемых полупроводников – кубической для GaAs и PbS и гексогональной для CdSe.

На рисунке 1 представлены микрофотографии ($2000\times$, поле 80×60 мкм) слоев ПКЧ-CdSe/CdS, осажденных на стеклянной подложке из суспензий в толуоле с разной объемной концентрацией для двух крайних случаев – 3 и 0,3 % (3; 1; 0,5; 0,3). Видно, что с уменьшением концентрации частиц в суспензии пленки имеют более тонкую морфологическую структуру.

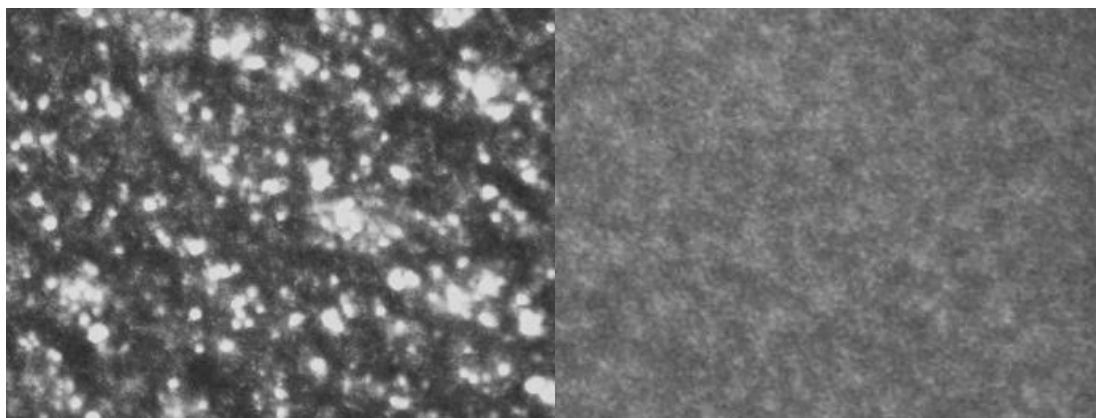


Рис. 1. Микрофотографии ($2000\times$, поле 80×60 мкм) слоев ПКЧ-CdSe/CdS, осажденных на стеклянной подложке из суспензий в толуоле с разной объемной концентрацией: слева – 3 %; справа – 0,3 %

На рисунке 2 представлены спектры люминесценции слоев ПКЧ-CdSe/CdS – в пробирке (крайняя правая кривая) и осажденных на стеклянной подложке из суспензий в толуоле с разной объемной концентрацией (в процентах): 6; 3; 1,5; 1; 0,7; 0,5; 0,3. С уменьшением объемной концентрации частиц в суспензии спектральный максимум смещается в коротковолновую сторону, полуширина спектральной полосы практически не изменяется. Для объяснения этих результатов были проведены сравнительные измерения одной и той же партии частиц (ПКЧ-CdSe/CdS, ~ 5 нм) в вариантах в пробирках и на подложках при разбавлении исходной суспензии растворителем в 4 раза. В вариантах в суспензии, при этом, получен сдвиг спектра в коротковолновую сторону примерно на 40 нм, увеличение интенсивности люминесценции в 5–6 раз, заметное сужение спектральной полосы. Для вариантов на подложке – противоположная картина: сдвиг спектра на 25 нм, уменьшение интенсивности на 20–25 %, практически незаметное сужение спектральной полосы. Эти результаты указывают на то, что в суспензии определяющую роль играют процессы поглощения собственного излучения. В тонкой пленке эта роль – практически незаметна.

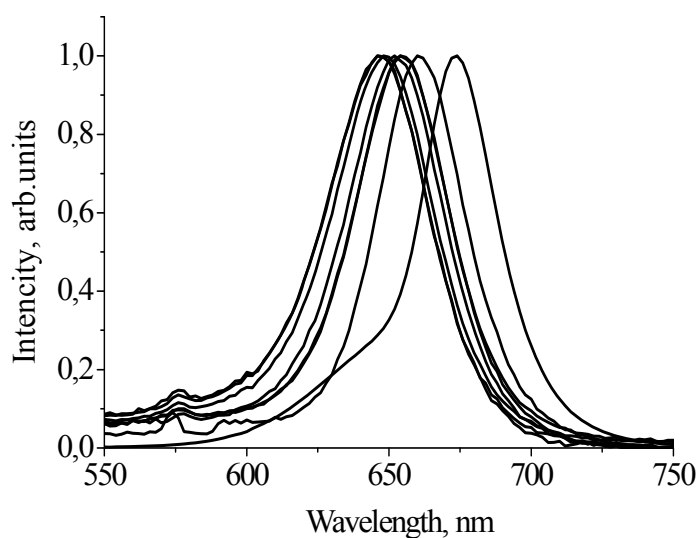


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции слоев ПКЧ-CdSe/CdS – в пробирке (крайняя правая кривая) и осажденных на стеклянной подложке из суспензий в толуоле с разной объемной концентрацией, справа-налево, (%): 6; 3; 1,5; 1; 0,7; 0,5; 0,3

Исследовались спектры фотолюминесценции: ПКЧ-CdSe/CdS (ядро/оболочка), $a_0 \sim (4-5^*)$ нм и, для сравнения, микропорошка люминофора CdZnS:Ag, в изопарафиновом масле (изопаре), а также самого изопара при возбуждении фиолетовым светодиодом; ПКЧ-CdSe/CdS ($a_0 \sim 10-20$ нм) в толуоле при возбуждении фиолетовым, синим и зеленым светодиодами в режиме одинаковой интенсивности. Для сравнений измерялись в одинаковых режимах люминесцентные свойства порошкового микрокристаллического люминофора CdZnS:Ag, на котором, в отличие от ПКЧ, наблюдались почти в 2 раза более широкая спектральная полоса и монотонная зависимость от длины волны возбуждающего света. Люминофор CdZnS:Ag использован в качестве стандартного эталона при оценке квантового выхода люминесценции.

На рисунке 3 приведены спектры фотолюминесценции ПКЧ: PbS трех вариантов размеров ПКЧ, в толуоле и – GaAs, в воде. ПКЧ-PbS имели размеры (нм) по отдельным группам: 2,5–3; 2,8–3,2; 3,0–3,5. ПКЧ-GaAs использованы двумя группами в одном объеме: с размерами 4–6 нм и 10–12 нм с доминированием первой группы. В спектре ПКЧ-GaAs кроме основного пика на длине волны 580 нм проявлялся слабый пик ~ 800 нм (группа с размерами 10–12 нм).

Спектральные максимумы люминесценции для разных материалов и вариантов соответствуют расчетам по формуле (1) для случаев размеров $a \leq \Lambda$ при условии $n = 1$ или $n = 2$ и – по формуле (2), для $a > \Lambda$. В расчетах использовались значения эффективной массы электрона для объемного материала полупроводников. Полученное при этом хорошее соответствие расчетных значений максимума и полосы спектра с экспериментом может означать, что ПКЧ имеют кристаллическую структуру с выполнением ее дальнего порядка.

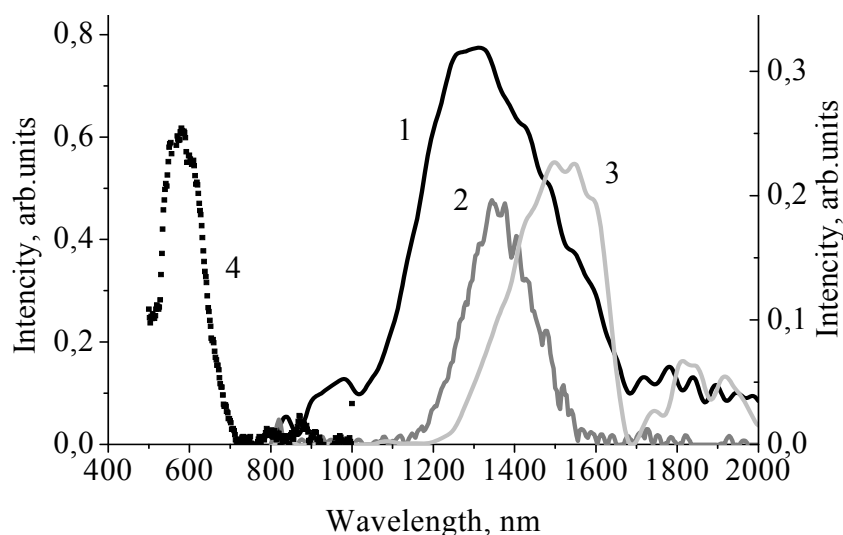


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции ПКЧ PbS (1–3) – шкала справа и GaAs (4) – шкала слева

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 17-07-00139-а и 17-07-00407-а.

Литература

1. Дежуров С.В., Трифонов А.Ю., Ловыгин М.В., Рыбакова А.В., Крыльский Д.В. Синтез высокостабильных коллоидных квантовых точек CdTeSe/CdS/CdZnS/ZnS, флуоресцирующих в БЛИК-диапазоне 650–750 нм // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т.11. – Вып. 5-6. – С. 54-59.
2. Адрианов В.Е., Маслов В.Г., Баранов А.В., Федоров А.В., Артемьев М.В. Спектральное исследование самоорганизации квантовых точек при испарении коллоидных растворов // Оптический журнал. – 2011. – Т. 78. – Вып. 11. – С. 11-19.
3. Основы нанoeлектроники: учебное пособие / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин / М.: Изд-во «Логос», 2006. 495 с.

Zhukov N.D.¹, Shishkin M. I.², Khazanov A.A.¹, Dezhurov S.V.³

¹ООО "Ref-Svet", Saratov

²Saratov State University, Saratov

³FSUE «RII AA», Dubna

Quantum-sized particles of semiconductor compounds CdSe, PbS, GaAs were synthesized. By analyzing SEM images of nanoparticles it was concluded that their form qualitatively corresponds to crystal shape of used semiconductors. Experimental photoluminescence spectra agree well with theoretical ones. The quantum yield obtained for PbS and GaAs particles was approximately 10 times lower than the best results for colloidal quantum dots CdSe/CdS. After deposition of nanoparticles from suspension onto substrate a significant decrease in quantum yield takes place that can be attributed to the deterioration of quantum-sized effects.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ
СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭПОХУ НАНОБУМА

Старцев Ю.К.

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный
университет гражданской авиации, Санкт-Петербург

Переход от микрометровых размеров элементов структуры к нанометровым сопровождается изменением некоторых сложившихся представлений о стеклообразном состоянии и об аморфном состоянии вообще. Расширение их приведет к смещению акцентов в изучении температурно-концентрационных зависимостей любых неупорядоченных структур. Выражена надежда, что представления релаксационной модели стеклования и численное моделирование на ее основе изменений свойств стеклообразных материалов могут быть востребованы и в эпоху нанобума.

Ключевые слова: *стеклообразное, аморфное состояние, релаксационная модель стеклования, наноразмерные неоднородности структуры*

Поле, которое называется теперь нанотехнологией, сводится к манипуляциям и обработке вещества внутри определенного диапазона размеров по вполне определенным, описанным и повторяемым алгоритмам. Нанотехнология – это «обобщающая» технология, опирающаяся на достижения других технологий. Нанотехнология относится к группе «горизонтальных» или междотраслевых технологий, техника и методы которой, с небольшими вариациями, могут быть применены в иных, зачастую сильно различающихся направлениях.

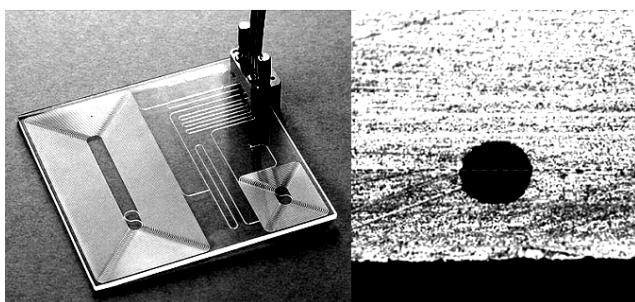


Рис. 1. Хроматографическая колонка на стеклянной пластине: внешний вид (а) и сечение канала диаметром 320 мкм (б). Размеры подложки 100×100 мм. Источник: www.dolomitmicrofluidics.com

Весь этот комплекс технологий вместе с прогнозируемыми тенденциями развития техники приводит к осознанию того, что на смену микроэлектроники в ближайшем будущем придет нанoeлектроника. Ее предвестником сейчас является оптоэлектроника, использующая не полупроводниковые слои, а стеклянные подложки.

В качестве примера на рис. 1 приведена хроматографическая колонка, состоящая из двух

стеклянных пластин. В них вытравлены каналы с сечением в форме полукруга, а в одной из пластин просверлены отверстия для подачи газа, после чего пластины диффузионно спаяны без использования клея. Такие хромотографические колонки могут применяться для оперативного контроля состояния окружающей среды.

Создание плоских линз, градианов на стекле путем ионного обмена, растров из микролинз путем прецизионного «обстрела» поверхности стекла лазерными импульсами, перетяжка в стекловолокно прекурсоров, обеспечивающая заданное по величине и характеру распределения показателя преломления, – это лишь несколько примеров, уже обеспечивших запуск в мега производство макроустройств, без которых трудно представить современную среду сканирования, печати и передачи данных.

Авторская идея не является предметом правовой охраны, так что я просто делюсь некоторыми мыслями о кажущихся более перспективными направлениях исследований физических и химических особенностей стеклообразного состояния и материалов на основе стекла.

Тип строения и свойства вещества, по Алесковскому В.Б. [1], определяются строением остова и его мерностью, в связи с чем наблюдается определенное совпадение с идеями и концепциями теории фрактального строения вещества. Сохранение или деструкция остова в ходе химических превращений предопределяет тип этого превращения. Поэтому возможен синтез материалов на основе их метастабильных состояний, а поскольку у каждого вещества существует неограниченное количество разновидностей аморфного состояния, то круг используемых материалов значительно расширяется, тем более что аморфные, стеклообразные материалы обладают совершенно уникальными свойствами, недостижимыми в кристаллическом состоянии.

Иллюстрацией сказанного явился результат полученный группой ученых [2]. Самую тонкую в мире стеклянную пластину, толщиной всего в три атомных слоя, удалось получить случайно во время опытов с графеновыми листками. Графен выращивали на подложке из кварцевого стекла, а на одном из образцов физики заметили какую-то странную «грязь», оказавшуюся на поверку тонким слоем стекла. На атомном уровне структура стекла оказалась, как и предсказывали ранее физики, отчасти похожа на кристаллическую решетку графена, на снимках отчетливо видны гексагональные соты. Однако в стекле, которое является аморфным телом, нет дальнего порядка: образованная межатомными связями решетка нерегулярна и в ней сочетаются ячейки разного размера. Исследователи [2] считают, что подобные сверхтонкие стекла на графеновой подложке могут применяться как минимум для анализа атомной структуры аморфных материалов, а как максимум — для создания электронных или оптических приборов нового поколения на основе двумерных структур.

Стекло, как известно, - продукт затвердевания неограниченно охлаждаемой жидкости, которая по каким-то причинам в процессе охлаждения

ниже температуры ликвидуса не смогла перейти в более устойчивое, кристаллическое состояние. Поэтому в центре внимания специалистов, интересующихся природой стеклообразного состояния, всегда находятся три главные, в существенной части взаимоувязанные проблемы.

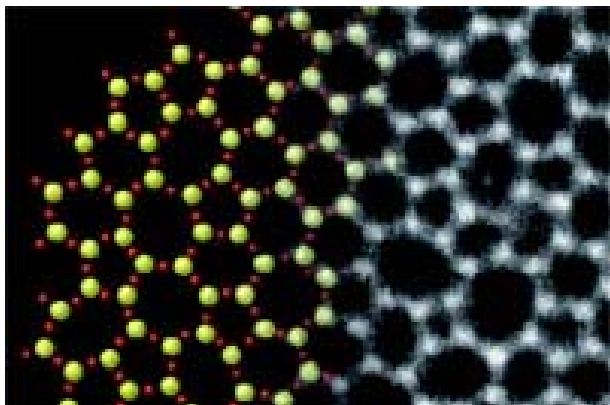


Рис. 2. Изображение отдельных атомов стеклянного слоя, толщиной в три атомных слоя, в просвечивающем электронном микроскопе: атомная структура стекла из 3, 4 и 5-членных колец кремнекислородных тетраэдров, предсказанная [3] еще в 1932 году

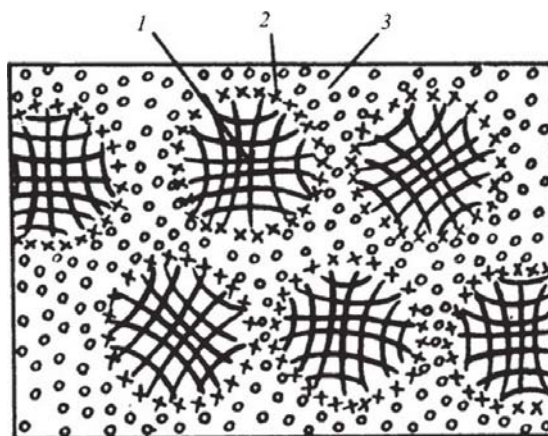


Рис. 3. Схема структурной модели полиаморфного нанокристаллического состояния, сформировавшегося после закалки из расплава со скоростью, близкой к критической: 1 — нано-кристаллы; 2 — переходная область; 3 — прослойки аморфной фазы

Как состав и структура жидкости влияют на ее склонность к кристаллизации (или, напротив, к стеклообразованию)? Каков механизм перехода жидкости в стеклообразное состояние и обратно? Какова структура стеклообразующих жидкостей и стекол? Всеми этими проблемами ведущие специалисты занимаются уже не один десяток лет.

По всей видимости, кристаллизация является не основным видом отвердевания вещества. Как ни удивительно, но физике твердотельных конденсированных сред присущи свои законы, в соответствии с которыми поведение и свойства неупорядоченных аморфных твердых веществ отличает их от идеальных кристаллов, причем оказалось, что дефекты структуры вещества ведут себя совершенно по-разному в идеальной кристаллической решетке и в аморфной структуре с большим количеством других дефектов. Поскольку у аморфных веществ внутреннее строение существенно менее упорядочено, нежели у кристаллических, то для аморфных тел характерны более высокие значения энтропии и внутренней энергии. Неустойчивость приводит не просто к потере равновесия системы, но и к появлению качественно новых физических эффектов, таких, как самопроизвольное зарождение порядка в неупорядоченной системе.

Аморфное состояние твердого тела, одной из разновидностей которого является стеклообразное состояние, наименее изученная область современной физики конденсированного состояния. Его можно определить как состояние с отсутствием дальнего порядка (отсутствием корреляций между атомами на больших расстояниях) при сохранении ближнего порядка (наличием таких корреляций на нескольких (максимум — двух или трех) координационных сферах [4, т. 1]. В этом случае аморфное состояние твердого тела в значительной степени отражает структуру жидкости, и в основе описания его структуры должны быть учтены флуктуации плотности, локального окружения и химического состава. Это вносит в характер описания структуры вероятностный и статистический характер. Идея о близком родстве жидкости и конденсированного аморфного состояния восходит к Я.И. Френкелю [5], который считал, что процесс плавления можно трактовать как аморфизацию с сохранением твердости. Последнее означает, что чисто упругое поведение вещества по типу твердого тела или чисто вязкое поведение вещества по типу жидкости не вытекает из его собственных свойств, а имеет относительный характер, зависящий от скорости приложения внешней нагрузки. В принципе, существуют два предельных случая поведения тела при приложении внешней нагрузки. В первом случае, который соответствует идеальному твердому телу, деформация пропорциональна приложенному напряжению. Второму предельному случаю соответствует вязкая жидкость, для которой скорость деформации равна приложенной нагрузке, поделенной на коэффициент вязкости. Аморфные твердые тела не являются ни идеально упругими, ни идеально вязкими, соединяя в себе упругие и вязкие свойства. Это означает, что полная деформация аморфного образца складывается из двух частей: упругой и вязкой, которые Я.И.Френкель назвал соответственно «твердой» и «жидкой». Развитые в последней четверти XX века представления, оформившиеся в виде релаксационной модели стеклования, в полной мере подтвердили продуктивность подобного подхода к температурно-временному поведению аморфных твердых тел.

Важная особенность, присущая структуре всех без исключения аморфных материалов, состоит в том, что атомный ансамбль обладает выраженным в той или иной степени ближним порядком. Если топологический ближний порядок, описывающий степень локального упорядочения по типу кристалла, не имеет аналога в обычных кристаллах, то химический (композиционный) ближний порядок, описывающий тенденцию атомов окружать себя известным числом атомов другого сорта, в заметной степени близок к тому, который почти всегда существует в многокомпонентных кристаллах. Структуры аморфных и кристаллических состояний могут быть описаны общими закономерностями. Для описания атомной корреляции в неупорядоченных системах характерны те же закономерности, что и для ближнего атомного порядка в упорядочивающихся кристаллах.

Топологический порядок в стеклах является исключительно политетраэдрическим. Такой порядок несопоставим с ближним порядком, пространственно рассредоточенным в трех измерениях.

Выше мы постоянно акцентировали внимание читателя на различиях между стеклообразным и нанокристаллическим состояниями твердого тела. Однако между ними существуют и важные сходства. Остановимся ниже на двух наиболее, с нашей точки зрения, существенных обстоятельствах, сближающих эти материалы. Отсутствие у стеклообразных материалов дальнего порядка в расположении атомов, казалось бы, исключает существование анизотропии каких-либо физических свойств. Отметим, что на отсутствие анизотропии свойств таких материалов ошибочно указывает последнее издание «Физической энциклопедии» [4, т. 1]. На самом же деле в сильно закаленных стеклах (стекловолокно, упрочненное закалкой или ионным обменом листовое стекло, дисплейные стекла) проявляют надежно установленную анизотропию распределения показателя преломления, что проявляется во вращении плоскости поляризации линейно поляризованного света [6].

Еще одной общей чертой стеклообразных и нанокристаллических материалов является единый механизм пластической деформации, реализующийся при приложении внешней нагрузки, называемый вязкостью стекла и пластическим течением кристалла, соответственно.

Как известно, процесс пластической деформации кристаллов осуществляется путем зарождения, взаимодействия и аннигиляции дислокаций. При малом размере кристалла наличие сил, связанных с упругими полями напряжений у дислокаций, приводит к тому, что введение дислокаций в кристалл становится энергетически невыгодным. В результате этого процесс пластического течения нанокристаллов имеет не дислокационную природу. Видимо, именно поэтому нанокристаллы демонстрируют аномальное с точки зрения классического соотношения Холла—Петча снижение деформирующего напряжения по мере снижения зерна до наноразмеров. Аналогичная ситуация реализуется в металлических стеклах, где отсутствие трансляционной симметрии исключает существования обычных дислокаций, и пластическая деформация также имеет недислокационную природу [7]. Опуская детали, можно сделать важный вывод: пластическое течение нанокристаллических и аморфных твердых тел имеет общую природу и, как следствие этого, общую картину механического поведения. Так что представления релаксационной модели стеклования и численное моделирование на ее основе изменений свойств стеклообразных материалов [8] еще могут быть востребованы и в эпоху, предсказанную Ричардом Фейнманом [9]: **«лишь бы дали фонд!»**.

Литература

1. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ: М.: Высш. школа, 1978. 256 с.
2. <http://www.glassnews.info/?p=5472>
3. Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass. J. Amer. Chem. Soc. 1932. Vol. 54, No 10, pp. 3841—3851.
4. Физическая энциклопедия. Под ред. А.М. Прохорова. М.: Советская энциклопедия, 1990, т. 1, 704 с.; т. 2, 705 с.
5. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972, 424 с.
6. Старцев, Ю. К. Стекла в дисплеях. Требования, особенности технологии, моделирование свойств [Текст]: Учебное пособие / Ю.К. Старцев – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2008. – 134 с.
7. Глезер, А.М., Молотиллов, Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992, 208 с.
8. Старцев, Ю.К. Релаксационные явления в стеклах в интервале стеклования при отжиге, ионном обмене стекла с расплавом соли и в спаях: Дисс. д. физ.-мат. н.- Санкт-Петербург, 2001.- 301 с.
9. Фейнман, Р. Ф. Вы, конечно, шутите, мистер Фейнман! / Пер. с англ. С. Б. Ильина. — Москва: АСТ, 2014. — 477 с.

STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF GLASSY MATERIALS AT NANOMETER TIMES

Yury Startsev

St. Petersburg State Institute of technology, Saint-Petersburg
St. Petersburg State University of civil aviation, Saint-Petersburg,

The transition from micrometer to nanometer of structure elements accompanied by changes in the some perceptions about the glassy state and the amorphous state at all. Expanding its lead to a shift in emphasis in the study of temperature and concentration dependencies of any unordered structures. Hoped that the presentation model and temperature relaxation numerical simulation based on changes to the properties of glassy materials can be claimed in the era of nano dimensions.

Keywords: glass, amorphous state, relaxation model of glass, nanoscale structure heterogeneity

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ВБЛИЗИ
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЛАВЛЕНИЕ/КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Мясниченко В.С.¹, Сдобняков Н.Ю.¹, Колосов А.Ю.¹,
Соколов Д.Н.¹, Ершов П.М.¹, Непша Н.М.¹, Романовский В.И.²

¹Тверской государственный университет, Тверь

²Белорусский государственный технологический университет, Минск
nsdobnyakov@mail.ru

В данной статье для наночастиц металлов (золото, медь, алюминий, кобальт) нами проведено моделирование фазового перехода плавление/кристаллизация для выявления особенностей поведения структурных характеристик.

Необходимость производства современных наноматериалов способствует дальнейшему росту интереса к созданию и развитию методов синтеза, изучению их свойств. Изучение наноразмерных частиц экспериментальными методами пока еще сопряжено с определенными трудностями, которые в первую очередь связаны с их малым размером частиц. С методологической точки зрения, компьютерное моделирование структурных и фазовых превращений в наночастицах гораздо более значимо, чем компьютерное моделирование тех же процессов в соответствующих объемных фазах, поскольку в последнем случае прямое нахождение температур плавления и кристаллизации не связано с принципиальными затруднениями. Хорошее согласие между результатами лабораторных и компьютерных экспериментов можно рассматривать как подтверждение сделанного нами ранее вывода об применимости понятий и концепций термодинамики, в том числе термодинамики фазовых переходов к ансамблям наноразмерных объектов. Использование методов компьютерного моделирования позволяет исследовать равновесные структуры и конфигурации, структурные превращения в нанокластерах, определять их термодинамических свойств и возможные размерные эффекты.

Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования термодинамических характеристик, является применение классического метода Монте-Карло (МК) [1] с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. В настоящее время, в расчетах свойств металлических кластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [2].

Нами были изучены температурные зависимости среднего значения первого координационного числа и доли различных структур в процессе охлаждения для кластеров одинакового размера, но с разной исходной структурой (гранецентрированная, икосаэдрическая, для примера приведены результаты для нанокластеров золота см. рис. 1-4).

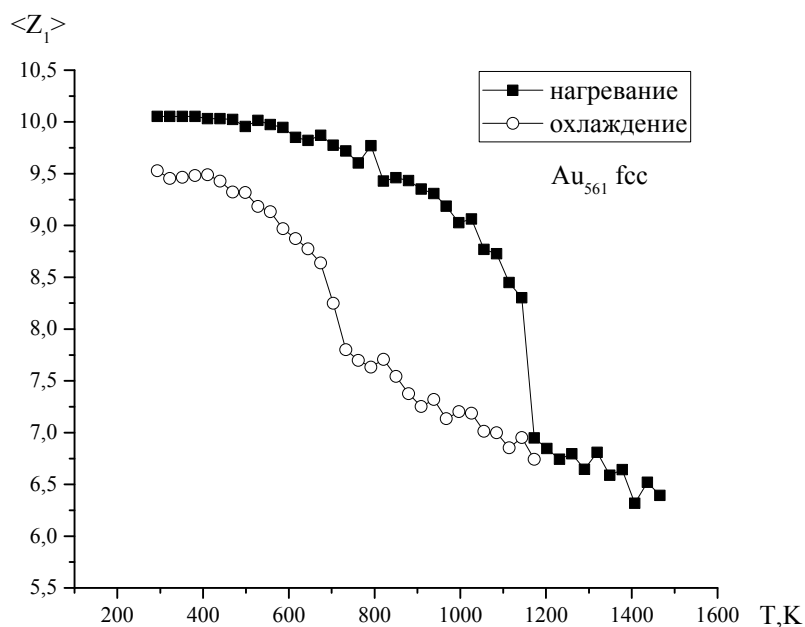


Рис. 1. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа нанокластера Au_{561} (исходная структура - ГЦК кристалл)

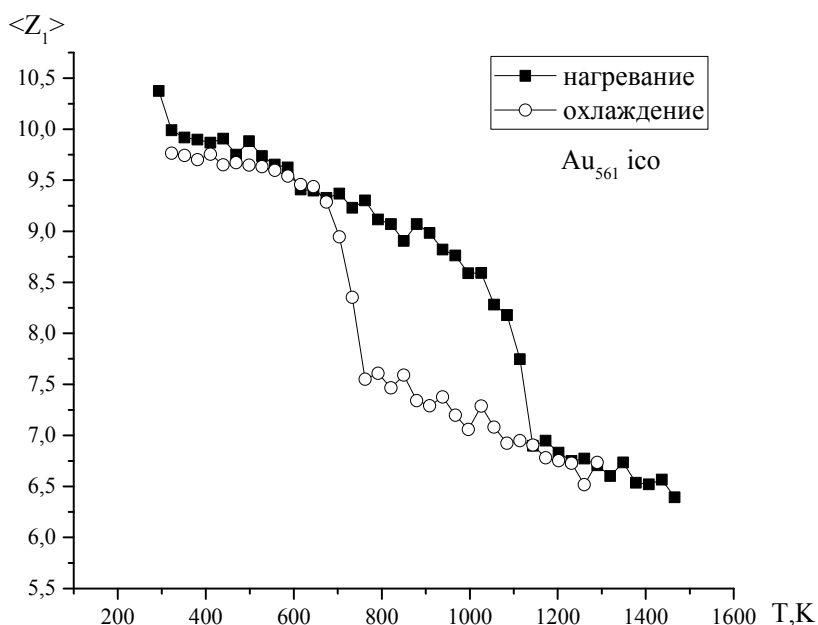


Рис. 2. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа нанокластера Au_{561} (исходная структура - икосаэдр)

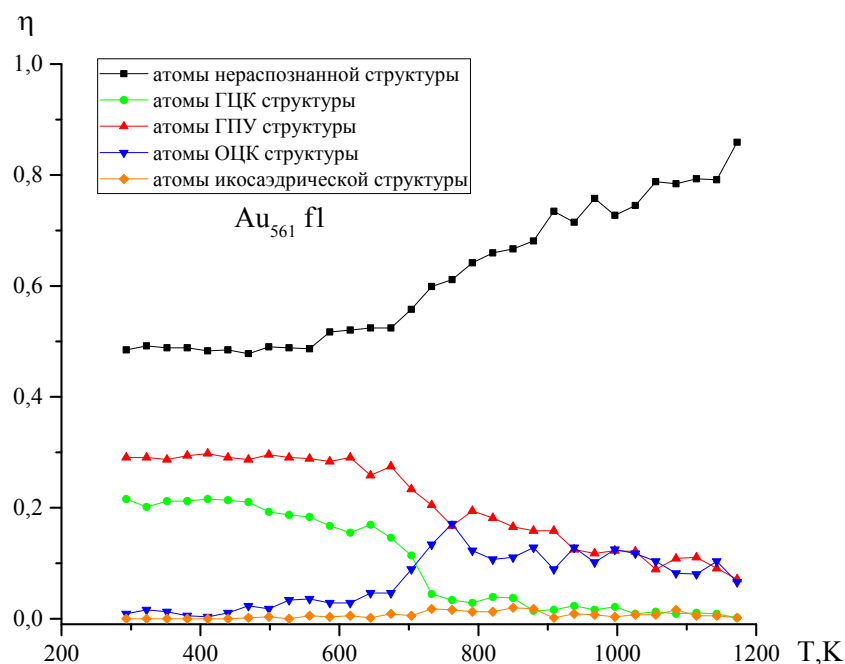


Рис. 3. Температурная зависимость доли различных структур в нанокластере Au_{561} (исходная структура - ГЦК кристалл) в процессе охлаждения

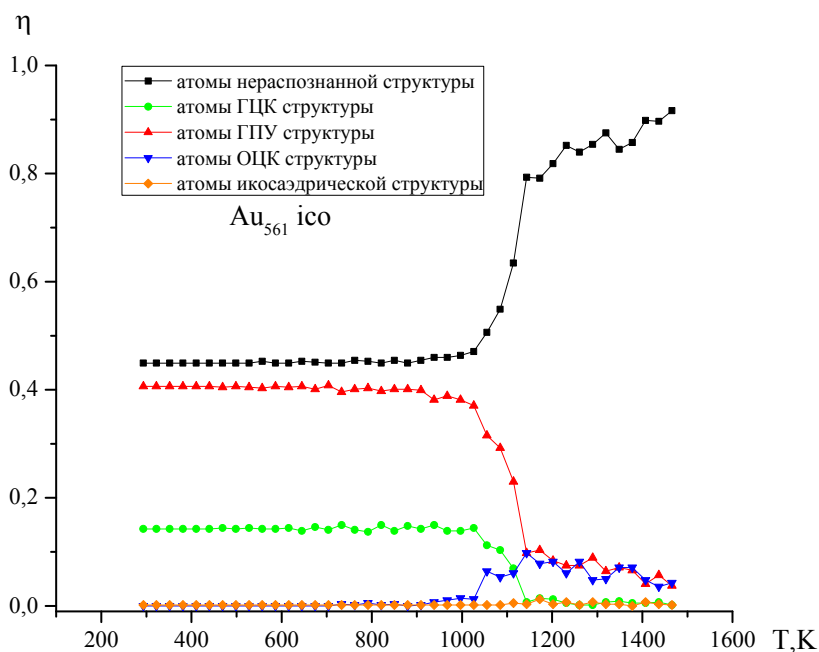


Рис. 4. Температурная зависимость доли различных структур в нанокластере Au_{561} (исходная структура - икосаэдр) в процессе нагревания

На рис. 3-4 показано, что во время охлаждения при температуре кристаллизации происходит резкий рост долей атомов ГЦК- и ГПУ-структур. В конечном состоянии для нанокластеров золота с исходной ГЦК структурой она восстанавливается лишь частично. Для нанокластеров с исходной

икосаэдрической формой структура практически не восстанавливается и доля ГЦК атомов даже несколько выше, чем в первом случае.

Кроме того, по результатам моделирования установлено, что структура нанокластеров оказывает существенное и иногда определяющее влияние на величину температуры плавления. При этом фактор незначительного изменения количества атомов вторичен по отношению к структуре нанокластера. Очевидно, что технологическое применение для исследуемых в данной работе нанокластеров будет предпочтительнее в случае более высокой температуры плавления.

Необходимо отметить, что достоверность получаемых результатов по структурным превращениям в процессе фазового перехода плавление / кристаллизация характеристик должно обеспечиваться комплексным подходом к их изучению, в том числе, за счет использования различных методов моделирования [3].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-53-04010 Бел_мол_а, 18-03-00132) и БРФФИ (грант № X17PM-032).

Литература

1. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N. et al. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines // Journal Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087.
2. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.
3. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В. и др. Об особенностях поведения размерной зависимости температуры плавления нанокластеров золота и меди: методы Монте-Карло и молекулярной динамики // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: труды симпозиума. – 2014. – С. 90-92.

STUDY OF BEHAVIOR OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS FOR METALS NANOPARTICLES NEAR THE MELTING/CRYSTALLIZATION PHASE TRANSITION

Sdobnyakov N.Yu.¹, Kolosov A.Yu.¹, Myasnichenko V.S.¹,
Sokolov D.N.¹, Ershov P.M.¹, Nepsha N.M.¹, Romanovski V.I.²

¹Tver State University, Tver

²Belarusian State Technological University, Minsk
nsdobnyakov@mail.ru

In this article for metal nanoparticles (gold, copper, aluminum, cobalt) the melting / crystallization phase transition to reveal the behavioral features of structural characteristics has been simulated.

АКТИВАЦИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК $\text{SnO}_2\text{:Si}$ ПОМОЩЬЮ КАТАЛИЗАТОРОВ И ОПТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯРембеза С.И.¹, Рембеза Е.С.², Свистова Т.В.¹, Перепечина Т.А.¹¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж²Воронежский государственный университет, Воронеж

Исследовались возможности улучшения газосенсорных характеристик полупроводниковых датчиков газов с помощью поверхностной активации пленок $\text{SnO}_2 + 1\% \text{ Si}$ водным раствором солей нитрата серебра и одновременным воздействием УФ излучения маломощных светодиодов.

В последние годы все больше внимания стало уделяться проблеме загрязнения атмосферы. Неутешительная статистика заболеваний, вызванных плохим качеством воздуха, а также высокая вероятность техногенных катастроф в результате антропогенной деятельности, вынуждают задуматься о способах непрерывного контроля состава воздушной среды. В связи с этим давно ведутся разработки высокочувствительных, надежных и недорогих датчиков газов, реагирующих на вредные и опасные примеси.

Под заданные критерии подходят газовые сенсоры, изготовленные на основе металлооксидных пленок. Они позволяют определять присутствие многих неорганических и органических газов в воздухе, обладают малым временем отклика и высокой чувствительностью [1]. Однако, и они имеют некоторые минусы: во-первых, высокие рабочие температуры, а во-вторых, хорошую чувствительность, стабильность и селективность прибора достаточно трудно реализовать одновременно [2].

Датчики газов на основе диоксида олова (SnO_2) обладают чувствительностью к разнообразным газам. Легирование пленок SnO_2 различными примесями и катализаторами позволяет снизить рабочие температуры (уменьшить энергопотребление датчика) и улучшить селективность датчика газов. Кроме повышения селективности, катализаторы также модулируют электронные транспортные свойства чувствительного слоя SnO_2 и улучшают получаемые характеристики отклика. Введение катализаторов влияет на размер зерен, форму кристаллитов, объем и поверхность стехиометрического состава, свойства межзеренных барьеров и объемные электрофизические свойства. Дополнительные возможные эффекты металлооксидных катализаторов включают формирование *p-n*-переходов, появление переходных областей и слоев, действующих как каталитические фильтры, изменение валентности металлической структуры и т.д. Поэтому различные примеси используются не только для усиления отклика датчика, но и улучшения селективности [3].

Оптическое воздействие на чувствительные элементы газового датчика является одним из способов активации адсорбционных процессов ионов газов на поверхностных состояниях полупроводникового сенсора. В

результате одновременного взаимодействия газом и светом может происходить изменение величины газовой чувствительности и рабочей температуры. Освещением металлооксидного датчика газов излучением, сравнимым с шириной запрещенной зоны оксида металла, можно добиться снижения обычно высокой рабочей температуры датчика [4].

Целью работы является улучшение газочувствительных характеристик датчиков газов с помощью поверхностной активации пленок $\text{SnO}_2 + 1\% \text{ Si}$ водным раствором солей нитрата серебра (AgNO_3) и воздействием излучения маломощного светодиода фиолетового цвета. Образцом для исследования является кристалл газового датчика с размерами $1 \times 1 \text{ мм}^2$, изготовленный по микроэлектронной технологии. Его конструкция представлена пленочным нагревателем, двумя чувствительными элементами (ЧЭ) на основе диоксида олова с добавкой 1 % ат. кремния (толщина пленки 250 нм, размер площади ЧЭ $200 \times 320 \text{ мкм}^2$) и контактами для чувствительного слоя в виде встречно-штыревой структуры из платины с расстоянием между контактами 10 мкм [5].

Водный раствор AgNO_3 наносился только на один чувствительный элемент (ЧЭ), второй оставался контрольным. Для оптической активации использовался маломощный (около 75 мВт) светодиод с излучением фиолетового цвета (ARL2-5213 UVC с длиной волны 407 нм).

В качестве катализаторов для исследования чувствительности датчика были выбраны пары этилового спирта и водного раствора аммиака. Были определены температуры (Т) и величины максимальной газовой чувствительности (S_g) до легирования. К парам этилового спирта (2000 ppm) при температуре около 370°C $S_g = 20$ относительных единиц, к парам аммиака (2000 ppm) при температуре около 330°C газовая чувствительность составляет всего 7 отн.ед.

Чувствительность выбранного ЧЭ к парам этилового спирта после легирования повысилась в 1,6 раза, а температура максимальной газовой чувствительности снизилась до 220°C . Кроме того, в области низких температур ($T = 50^\circ\text{C}$) у легированного чувствительного элемента появился еще один пик, величина которого соизмерима со значением чувствительности до легирования (рис. 1). К парам аммиака чувствительность после легирования повысилась более чем в 2 раза, а температура максимальной понизилась до 60°C . На рисунке 2 для сравнения отображены графики газовой чувствительности одного и того же элемента до и после легирования.

При дополнительном освещении ультрафиолетовым (УФ) излучением значение S_g легированного ЧЭ к парам этилового спирта той же концентрации почти не изменилось, однако, максимум S_g достигается при более низкой температуре ($T = 175^\circ\text{C}$). У контрольного ЧЭ пик небольшой, но температура, при которой происходит отклик, равняется 130°C (рис. 3).

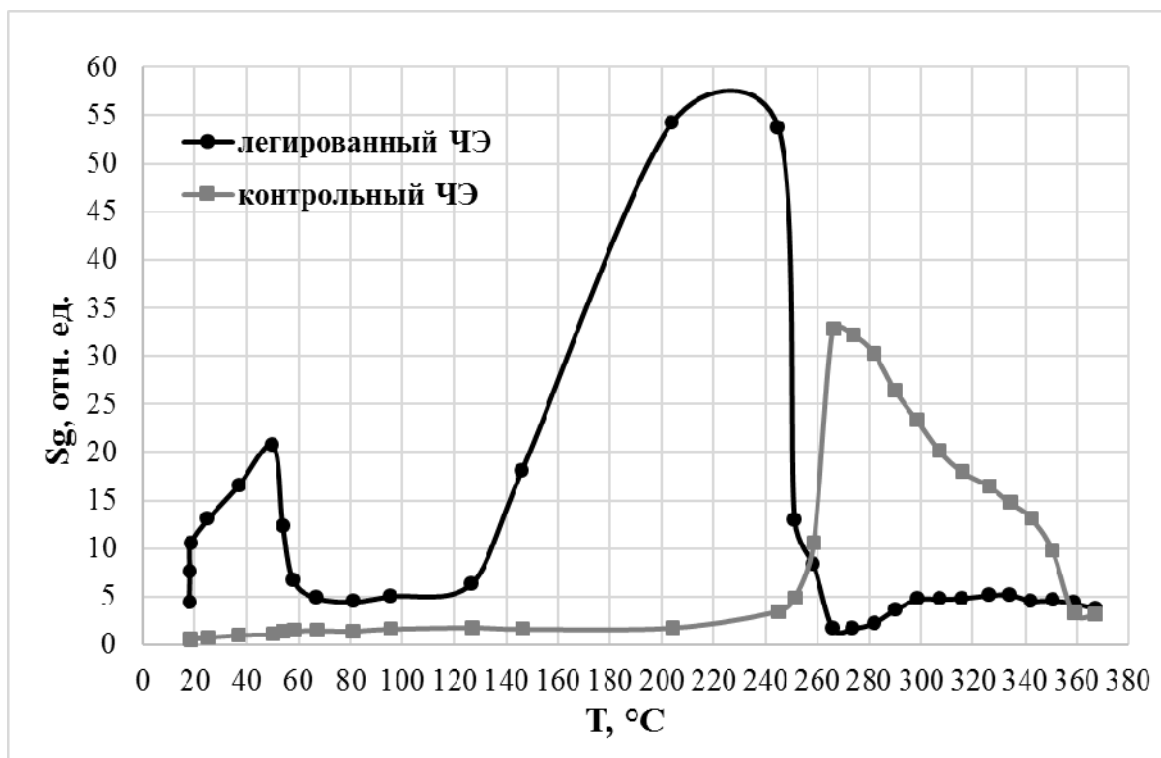


Рис. 1. Зависимость газовой чувствительности к парам этилового спирта (2000 ppm) в воздухе от рабочей температуры после легирования одного чувствительного элемента (ЧЭ)

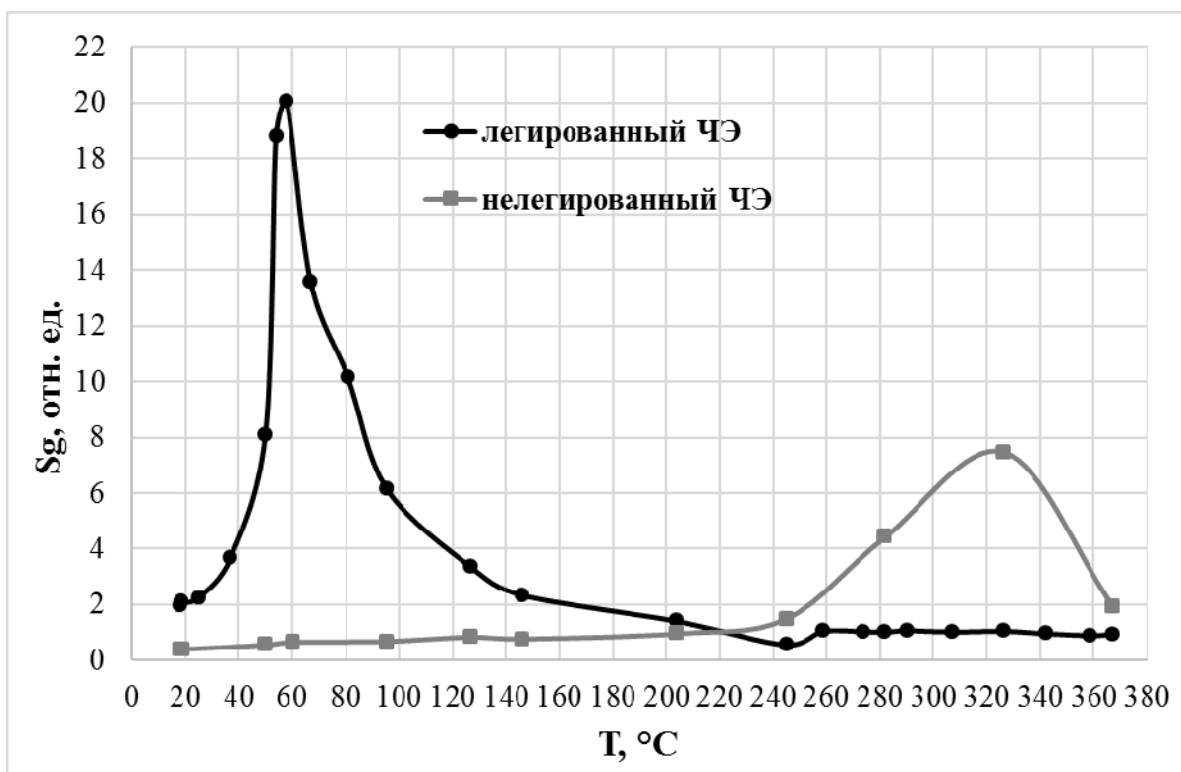


Рис. 2. Зависимость газовой чувствительности к парам водного раствора аммиака (2000 ppm) в воздухе от рабочей температуры после легирования одного чувствительного элемента (ЧЭ)

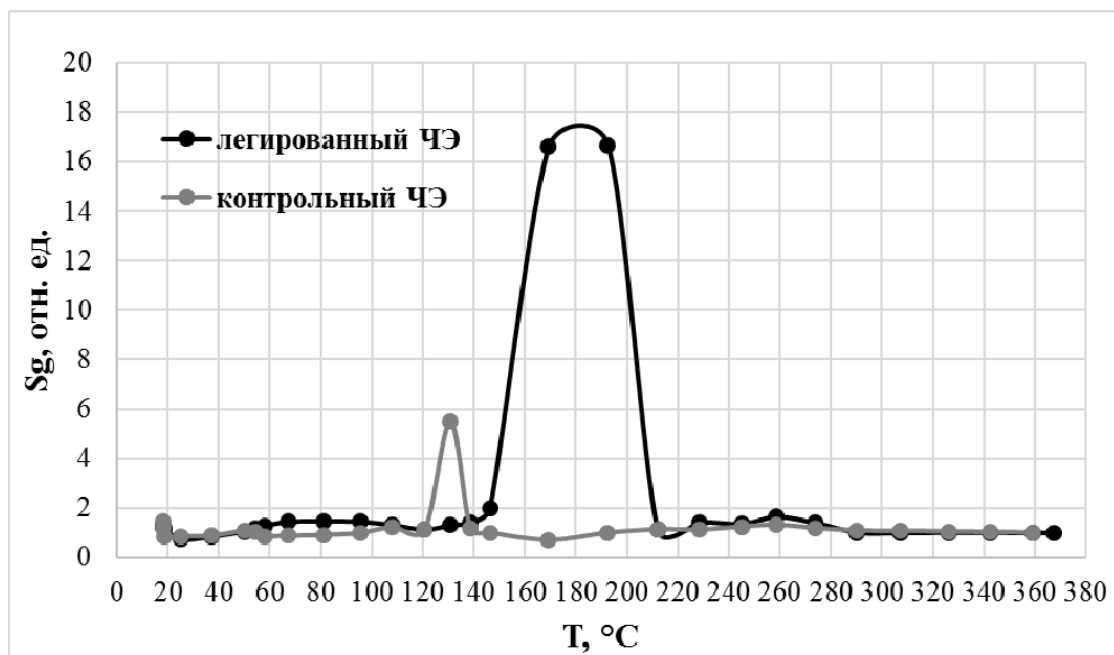


Рис. 3. Зависимость газовой чувствительности к парам этилового спирта (2000 ppm) в воздухе от рабочей температуры после легирования и освещения УФ излучением

Значение газовой чувствительности легированного ЧЭ к парам аммиака при дополнительной оптической активации в 5,5 раз превышает значение чувствительности без освещения ($S_g = 111$ отн. ед.). Пик чувствительности сдвигается не сильно ($T = 260$ °C), однако, в области 250 °C у контрольного ЧЭ так же появляется чувствительность (рис. 4).

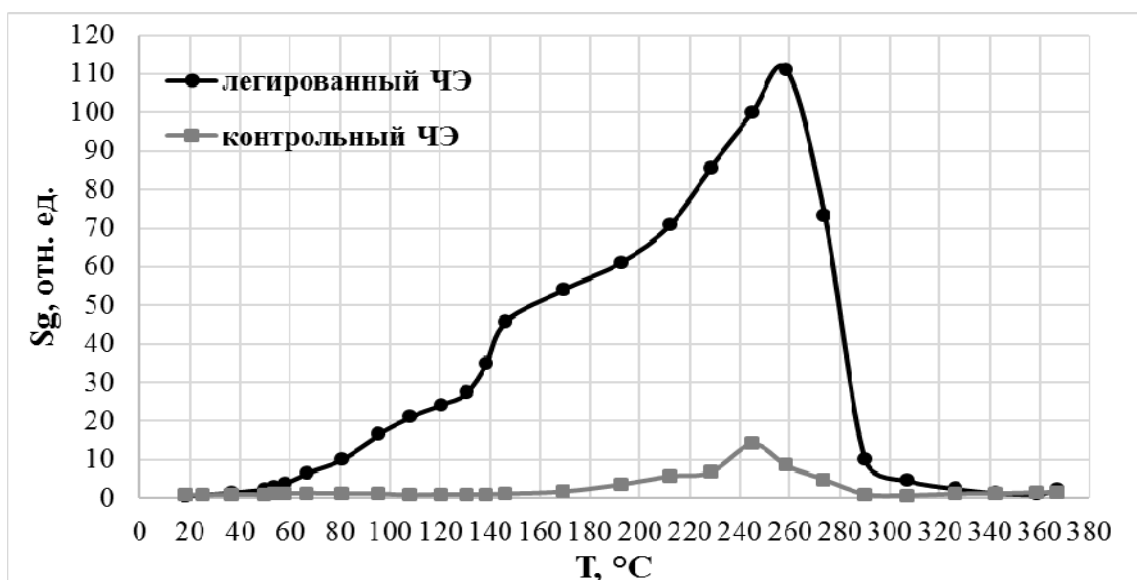


Рис. 4. Зависимость газовой чувствительности к парам водного раствора аммиака (2000 ppm) в воздухе от рабочей температуры после легирования и освещения УФ излучением

Как видно из рисунков, легирование солями нитрата серебра повышает газовую чувствительность в несколько раз и сдвигает температуру максимальной чувствительности в область более низких значений (на 140 °С в парах этилового спирта и на 270 °С в парах аммиака). Кроме того, у легированного ЧЭ в парах этилового спирта при $T = 50$ °С появляется еще один пик, соизмеримый со значением газовой чувствительности до легирования ЧЭ. Дополнительная оптическая активация не сильно изменяет величину чувствительности легированного ЧЭ к парам этилового спирта, но отклик происходит при более низких температурах. Освещение легированного ЧЭ дает усиление отклика к парам аммиака в 5,5 раз, по сравнению со значением неосвещенного. Таким образом, поверхностная активация пленок диоксида олова легированием AgNO_3 и воздействием УФ излучения является эффективным способом улучшения свойств газового датчика.

Литература

1. Таланчук П.М., Киричек Т.Ю. Выходные информативные параметры полупроводниковых чувствительных элементов. // Диэлектрики и полупроводники. – 1989. – Вып. 35. – С. 93–100.
2. Тутов Е.А., Рябцев С.В., Шапошник А.В., Домашевская Э.П. Твердые сенсорные структуры на кремнии. Воронеж: ВГУ, 2010. – 231 с.
3. Papadopoulos C.A. Avaritsiotis J.N. A model for the gas sensing properties of tin oxide thin films with surface catalysts. // Sensors and Actuators, B. – 1995. – V. 28. – P. 201–210.
4. Гуляев А.М., Ле Ван Ван, Сарач О.Б. О воздействии оптического излучения на чувствительность газовых сенсоров на основе пленок SnO_{2-x} . // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, В. 6. – С. 742–746.
5. Рембеза С.И., Просвирин Д.Б., Викин Г.А., Буслов В.А., Куликов Д.Ю. Особенности конструкции и технологии изготовления тонкопленочных металлооксидных интегральных сенсоров газов. // Сенсор. – 2004. – № 1. – С. 20–26.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОСТРУКТУР $p\text{-Si}/n\text{-ZnO(Al)}$

Рембеза С.И., Просветов Р.Е., Мокроусов Н.С., Свистова Т.В., Рембеза Е.С.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Приведены экспериментальные результаты синтеза прозрачных токопроводящих пленок ZnO(Al) с помощью магнетронного распыления керамических составных мишеней на переменном токе. Получены образцы ZnO(Al) с содержанием Al от 1 до 6 % ат. и толщиной ~ 2 мкм. Прозрачность пленок составляет 75–90 %, электропроводность зависит от содержания примеси Al в пленке ZnO. При концентрации Al от 1 до 2 % ат. удельное сопротивление пленок меняется от 3 до 7×10^{-4} Ом·см.

Процессы развития мировой экономики требуют все возрастающих объемов потребления энергии. Основными источниками энергии в настоящее время являются нефть, газ и каменный уголь, относящиеся к невозобновляемым ископаемым, запасы которых ограничены. Кроме того, употребление этих источников энергии загрязняет окружающую среду и разрушает озоновый слой атмосферы. Поэтому возрастает роль возобновляемых и экологически чистых источников энергии, таких как ветер, геотермальные воды, приливные волны и других.

Солнце относится к возобновляемым и экологически чистым источникам энергии, поэтому исследование новых видов преобразователей солнечной энергии в электрическую является актуальными [1]. Наряду с солнечными элементами на основе кремния ведутся поиски новых фотовольтаических преобразователей, в том числе с использованием гетероструктур $p\text{-Si}/n\text{-ZnO(Al)}$ [2]. В такой гетероструктуре расширяется диапазон преобразования солнечной энергии в синюю и фиолетовую области, что увеличивает эффективность преобразования солнечной энергии. Цель данной работы – отработка технологии синтеза и изучение электрофизических параметров гетероструктур $p\text{-Si}/n\text{-ZnO(Al)}$, изготовленных методом магнетронного распыления на переменном токе керамических мишеней.

Гетероструктуры $p\text{-Si}/n\text{-ZnO(Al)}$ были изготовлены методом распыления на переменном токе составных керамических мишеней [3] ZnO(Al) на кремниевые подложки. Мишень представляла собой керамические полоски ZnO с неравномерно распределенными вставками из Al_2O_3 . Элементный состав образцов контролировался методом анализа энергий вторичных электронов на установке JEOL-847 (рис. 1) и показал содержание Al в образцах от 1 до 3 % ат.

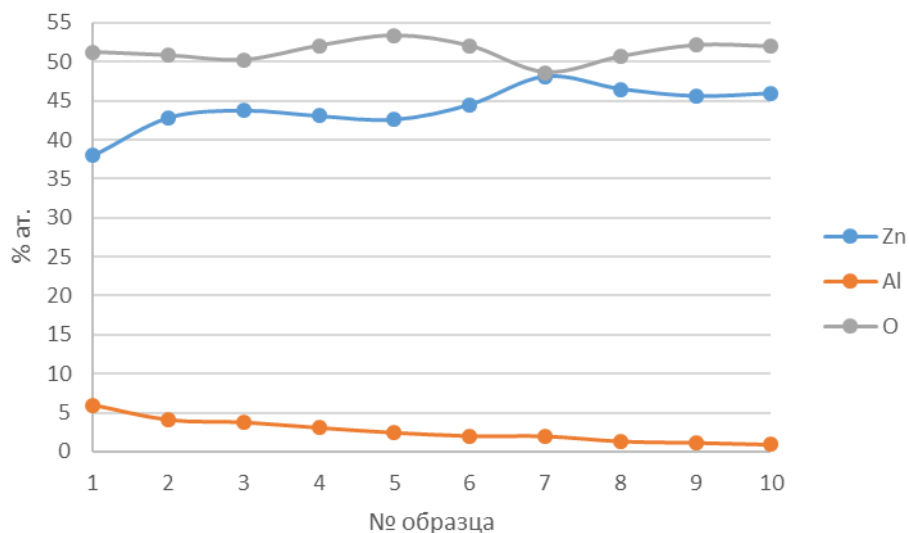


Рис. 1. Элементный состав пленок после распыления составной мишени ZnO(Al). Внизу показано расположение вставок Al_2O_3 на поверхности мишени ZnO

Пленки ZnO(Al) имели зеленоватый цвет и обладали высокой прозрачностью (рис. 2), достигающей 80 % в видимом диапазоне света. Из рис. 2 следует, что оптические свойства пленок ZnO(Al) позволяют использовать их в качестве оптического окна в гетероструктуре p-Si/n-ZnO(Al).

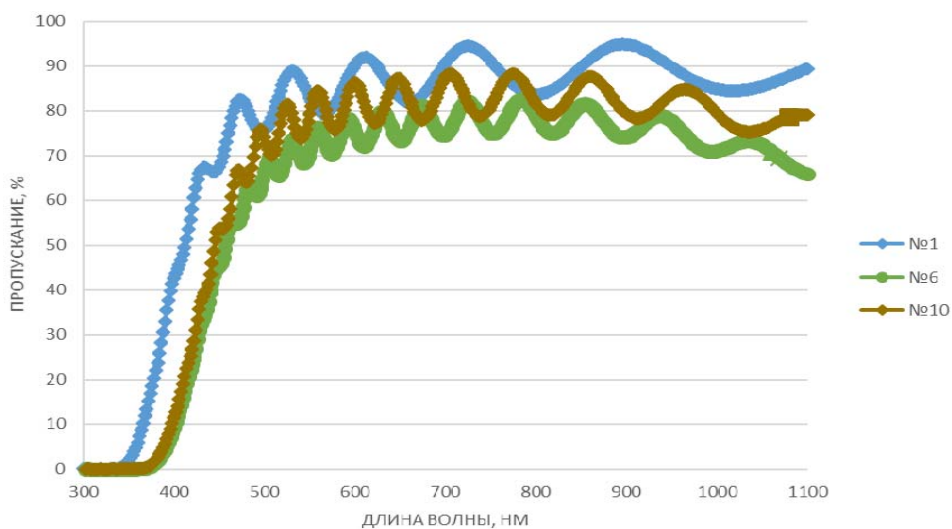


Рис. 2. Спектры пропускания пленок ZnO(Al)

Перестройка графиков пропускания света T в коэффициент поглощения α позволяет определить ширину запрещенной зоны прямозонных пленок ZnO(Al) (рис.3) [4]. Ширина запрещенной зоны изменяется от 3,7 до 3,8 эВ по мере уменьшения концентрации Al от 5 до 1% ат.

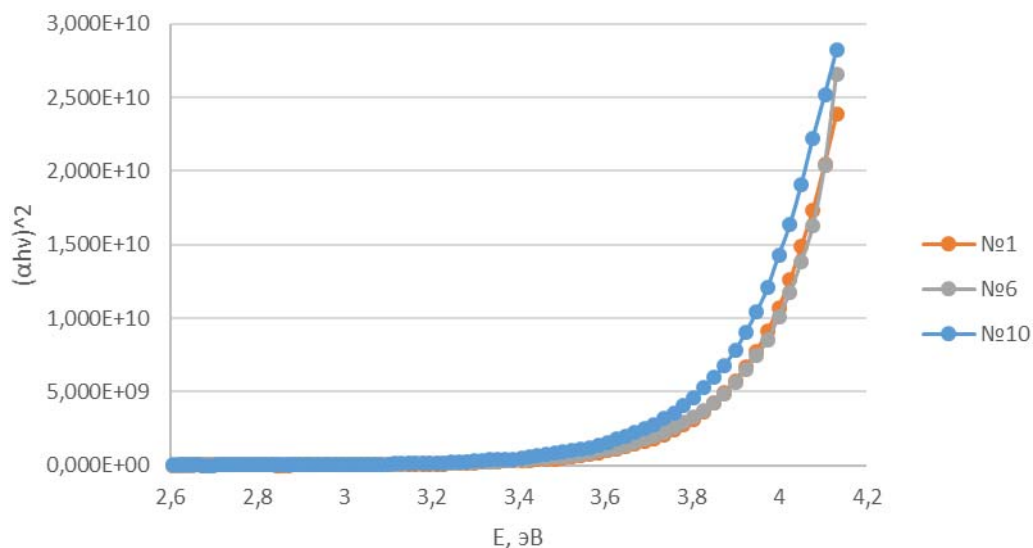


Рис. 3. Спектры поглощения пленок ZnO(Al)

Все пленки непосредственно после напыления были аморфными и имели небольшие значения электросопротивления. С учетом толщины пленок на рис. 4 приведены значения их удельного сопротивления. Как видно из рис.4 при содержании Al менее 2% ат. (образцы 8-10) удельное электросопротивление пленок ZnO(Al) составляет $\sim (4\div 7) \cdot 10^{-4}$ Ом·см. При таких значениях электросопротивления их можно использовать в качестве токосъемных контактов на поверхности гетероперехода p-Si/n-ZnO(Al).

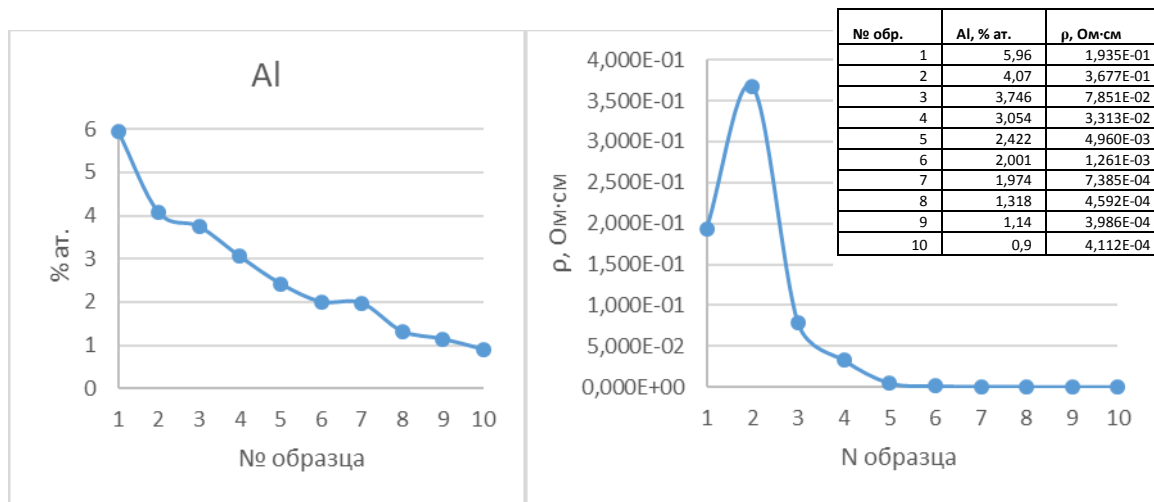


Рис. 4. Удельное сопротивление пленок ZnO(Al) в зависимости от содержания примеси Al

Таким образом в результате выполненной работы:

1. Изготовлены гетероструктуры p-Si/n-ZnO(Al) с содержанием Al от 1 до 6 % ат.
2. Пленки обладают высокой прозрачностью и имеют край оптического поглощения в синей области спектра $E_g \sim 3,7$ эВ.

3. Высокая электропроводность пленок ZnO(Al) позволяет использовать их в гетероструктурах p-Si/n-ZnO(Al) в качестве токосъемного электрода и оптического окна, расширяющего диапазон использования солнечного света в фиолетовую область.

Литература

1. Поулек, В. Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии. Теория и практика использования солнечной энергии // В. Поулек и др. - М.; Прага: Изд-во ГНУ ВИЭСХ, 2013. - 324 с.
2. Алексанян А.Ю., Геворкян В.А., Казарян М.А. Получение диодных гетероструктур p-Si/n-Zno и исследование их вольтамперных характеристик // Международный научный журнал альтернативная энергетика и экология, Научно-технический центр "ТАТА" (Саров), Номер: 6-2 (128), 2013 – 163 с.
3. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур // М. : Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
4. Рембеза С.И. Физические методы исследования материалов твердотельной электроники // С.И. Рембеза, Б.М. Синельников, Е.С. Рембеза, Н.И. Каргин. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2002. – 432 с.

INVESTIGATION OF CHARACTERISTICS OF HETEROSTRUCTURES p -Si/ n -ZnO(Al)

Rembeza S.I., Prosvetov R.E., Mokrousov N.S., Svistova T.V., Rembeza E.S.

Voronezh State Technical University (VSTU), Voronezh

Experimental results of the synthesis of transparent conductive ZnO(Al) films by means of magnetron sputtering of ceramic composite targets with alternating current are presented. Samples of ZnO(Al) with an Al content of 1 to 6% at. and a thickness of $\sim 2 \mu\text{m}$. Transparency of the films is 75 - 90%, the electrical conductivity depends on the content of the impurity Al in the ZnO film. At an Al concentration of 1 to 2% at. the specific resistance of the films varies from 3 to $7 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДЛОЖЕК И ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР
КАРБИДА КРЕМНИЯ БЕСКОНТАКТНЫМИ МЕТОДАМИ

Панов М.Ф., Марков А.В., Растегаев В.П.,
Севастьянов Е.Н., Трушлякова В.В.

Санкт-Петербургский электротехнический университет “ЛЭТИ”, Санкт-Петербург

Карбидокремниевые подложки и эпитаксиальные структуры исследованы бесконтактными методами. Методами эллипсометрии атомно-силовой микроскопии определены параметры нарушенного поверхностного слоя и шероховатости. Методом ИК спектроскопии определена концентрация свободных носителей заряда. С помощью ИК спектроскопии и растровой электронной микроскопии определены толщины в многослойной эпитаксиальной структуре на SiC.

Важнейшими операциями в технологическом цикле создания приборов на основе карбида кремния и постростового контроля готовых пластин с эпитаксиальными слоями карбида кремния на карбидокремниевой подложке являются измерение шероховатости поверхности подложки, концентрации носителей заряда в полупроводниковом материале, а также толщин эпитаксиальных слоев. В настоящей работе продемонстрирован контроль параметров подложек и эпитаксиальных структур карбида кремния (политип 4Н) группой бесконтактных методов. Толщина нарушенного слоя определялась эллипсометрическим методом, а шероховатость поверхности контролировалась с помощью атомно-силовой микроскопии. Концентрация носителей заряда в материале карбида кремния, а также толщины эпитаксиальных карбидокремниевых слоев на SiC-подложках определялись путем обработки ИК спектров отражения. Независимый контроль толщин эпитаксиальных слоев проводился методом растровой электронной микроскопии специальным образом подготовленного среза исследуемой структуры.

Среди современных неразрушающих методик контроля тонких слоев известны следующие методики. Оптическая микроскопия [1] позволяет визуализировать объекты с размером более длины волны и, следовательно, не применима к исследованию шероховатости при высоких классах обработки поверхности. К тому же, измерения толщин с ее помощью основаны на фокусировке света на обеих границах слоя, и, следовательно, требуют заметной разницы показателей преломления слоя и подложки. Эллипсометрия [2,3] характеризуется высокой точностью и чувствительностью. Она эффективна при толщинах от десятков ангстрем до микрона, иначе говоря, чувствительна к слоям нанометровых толщин. Атомно-силовая методика также способна контролировать рельеф поверхности на субнанометровом уровне [4]. ИК спектроскопическая методика применима, во-

первых, при определении концентрации свободных носителей заряда [5,6]. Во-вторых, спектроскопия используется также и при определении толщин слоев по спектральной интерференции в слоях, толщина которых лежит в диапазоне от единиц до сотен микрон, и наблюдение ее возможно при совпадении показателей преломления n слоя и подложки, но различии их коэффициентов экстинкции k [7]. (Под комплексным показателем преломления понимают $N = n - ik$.)

Определение глубины нарушенного слоя и шероховатости поверхности

Для получения поверхности карбидокремниевой подложки, пригодной для дальнейших производственных операций, необходимо выполнение операций шлифовки и полировки поверхности. После любой абразивной обработки в результате ударного воздействия зерен на обрабатываемую поверхность остается нарушенный слой той или иной глубины. Нарушенный слой оказывает существенное влияние на электрофизические характеристики готовых полупроводниковых приборов. Из-за этого глубину нарушенного слоя стараются свести к минимуму перед дальнейшими этапами производства.

Качество обработки поверхности подложек SiC контролировалось тремя бесконтактными оптическими методами.

Пластины, имеющие разное качество обработки исследовались методом ИК спектроскопии на приборе Nikolet-6700 при диаметре луча 2–3 мм. На рис. 1 представлены спектры отражения при нормальном падении света для трех пластин: (1) – непосредственно после резки кристалла, (2) – после шлифовки пастой с размером зерна 7–5 мкм и (3) – после полировки пастой с размером зерна 1–0 (менее 1 мкм). Изменение формы кривых качественно коррелирует с изменением класса обработки поверхности. Все спектры отражения имеют форму, близкую к форме теоретического спектра, полученного в теоретической физике в рамках одноосцилляторной модели.

В области аномальной дисперсии – в полосе “остаточных лучей” (между частотами колебаний поперечного и продольного оптических фононов ω_t и ω_l), где теоретический показатель преломления должен быть чисто мнимый, а коэффициент отражения равным единице, наблюдается характерный максимум отражения. Причем, форма максимума тем более близка к теоретической (“квадратной”), чем качественнее обработана поверхность. С увеличением “развитости” поверхности делается меньше коэффициент отражения и более сглаженным становится максимум его экспериментального спектра. Аналогичные изменения теоретического спектра происходят в теории дисперсии при увеличении параметра материала γ (см. формулу (1)), называемого коэффициентом затухания фононных колебаний [8]. (Изменение теоретического спектра при варьировании коэффициента затухания представлено на вставке рис. 1.) Логично предположить,

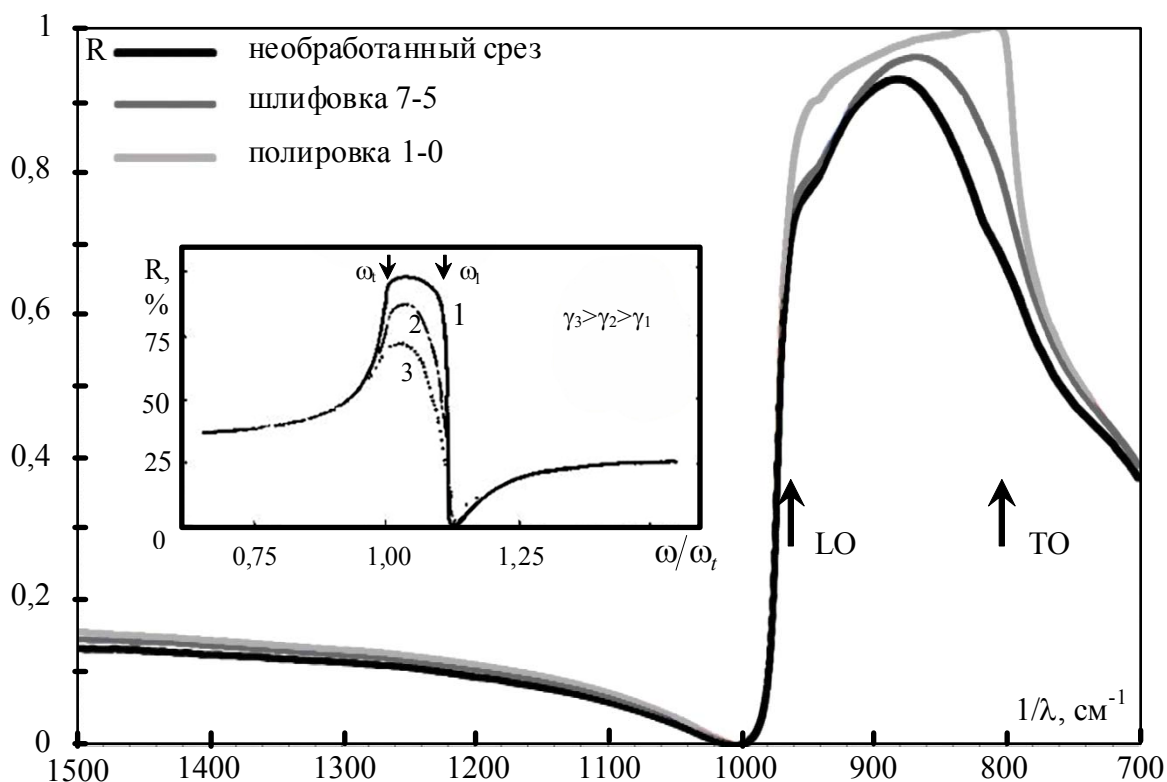


Рис. 1. Экспериментальные и теоретические (вставка) спектры коэффициента отражения R подложек с разным качеством обработки поверхности

что такие факторы, как большая толщина нарушенного слоя и высокая шероховатость отражающей поверхности являются факторами затухания фононов, что и объясняет изменение формы экспериментального спектра в области остаточных лучей.

При исследовании глубины нарушенного слоя методом отражательной эллипсометрии применялась модель, рассматривающая шероховатость подложки как наличие поверхностного слоя с показателем преломления, отличающегося от объемного значения для SiC в меньшую сторону. Данное приближение не учитывает возможное наличие градиента показателя преломления между нарушенным слоем и объемом пластины, но характеризуется простотой и оперативностью. Численные значения показателя преломления и толщины нарушенного слоя для различной степени обработки поверхности получены из эллипсометрических измерений методом Холмса. Этот метод основан на утверждении о вещественности толщины при решении комплексного основного уравнения эллипсометрии. Толщина нарушенного слоя в зависимости от размера зерна и метода обработки (10–7 мкм – шлифовка, 5–3, 1–0, 0,25–0 – полировка [9]) составляла от несколько сотен до нескольких десятков ангстрем. Эллипсометрические измерения проводились на длине волны 0,633 нм при диаметре луча около 2 мм. Номограмма эллипсометрических углов Ψ и Δ для нарушенного слоя с характерным для него показателем 2,4 на подложке SiC приведена на рис. 2. Там же на встроенном графике, для примера, показана номограмма

для структуры Si–SiO₂. На номограммах указаны точки, которые соответствуют толщинам нарушенных слоев. Номограммы показывают, что нанослой исследуемых структур “SiC – нарушенный слой” не попадают в ситуацию с неопределенностью одного из эллипсометрических углов (Δ), в отличие от такой классической структуры, как Si–SiO₂. Это подтверждает надежность и достоверность результатов эллипсометрического определения сверхтонких нарушенных слоев на карбиде кремния.

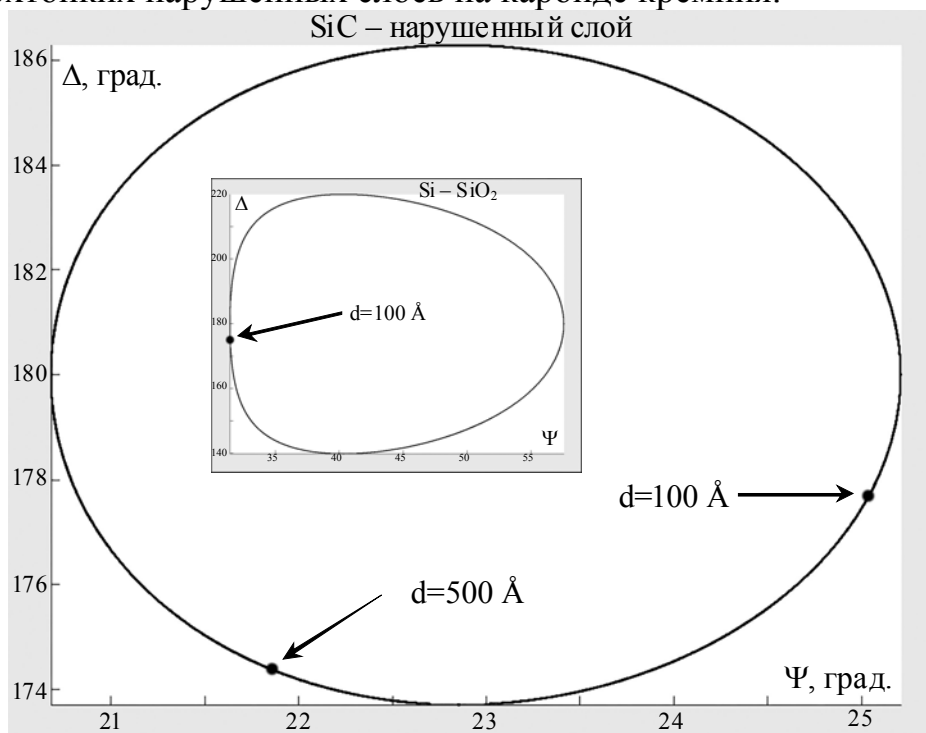


Рис. 2. Номограмма эллипсометрических углов Ψ и Δ для нарушенного слоя на SiC и для структуры Si–SiO₂ для угла падения 50°

В табл. 1 представлены данные о размере зерна паст шлифовки и полировки и соответствующие средние по пластинам диаметром 5–7 см результаты эллипсометрических измерений. Уменьшение толщины нарушенного слоя коррелирует с уменьшением размера зерна.

Табл. 1. Результаты эллипсометрических измерений для различных классов обработки поверхности подложек SiC

Размер зерна пасты, мкм	Толщина слоя, Å	Показатель преломления слоя
10–7	669	2,410
5–3	452	2,440
1–0	127	2,481
0,25–0 (2 часа обработки)	105	2,486
0,25–0 (4 часа обработки)	87	2,308

Шероховатость поверхности контролировалась с помощью метода атомно-силовой микроскопии. На рис.3 представлены микрофотографии рельефа характерных участков поверхности трех пластин, подвергнутых полировке пастой с размером зерна 5–7 и 1–0, а также профили рельефа поверхности в области указанных пунктиром сечений. На рис. 3 в разных масштабах приведены данные по двум подложкам после обработки пастой 1–0. Первая из них характеризуется большим разбросом размера шероховатости вследствие того, что присутствуют остатки алмазной полирующей.

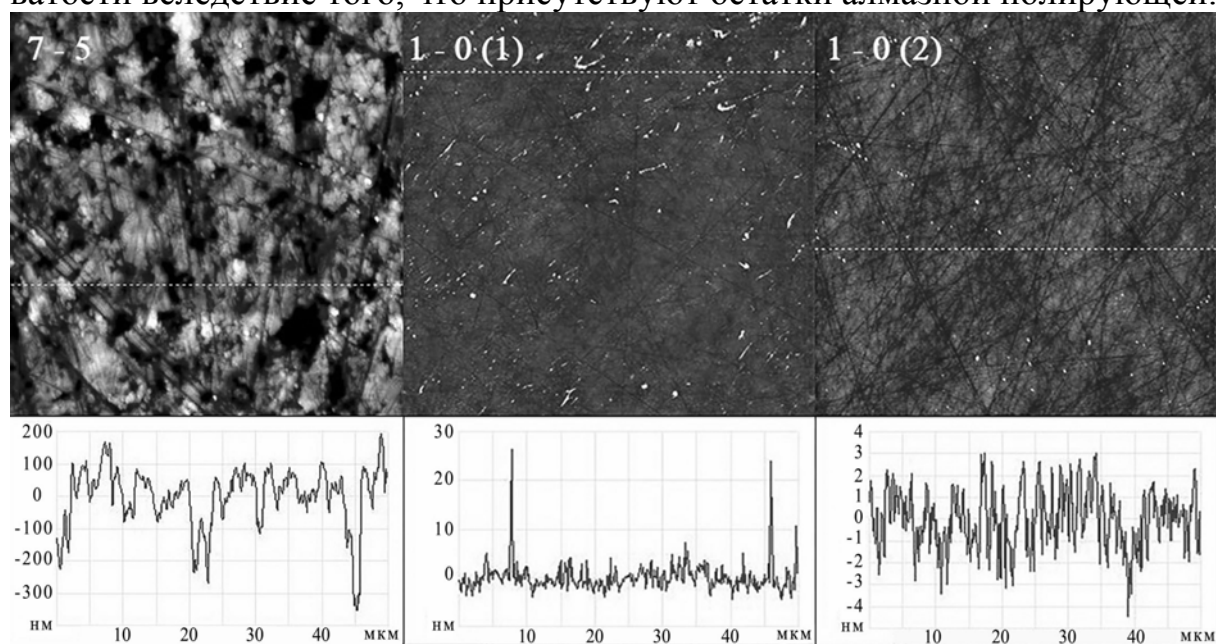


Рис. 3. Результаты исследования рельефа поверхности подложек методом атомно-силовой микроскопии.

Толщина нарушенного слоя, представленная как рельеф поверхности, коррелирует с толщиной нарушенного слоя, определенной эллипсометрическим методом. Однако, для поверхности, обработанной шлифовкой (паста с зерном 10–7 мкм), средняя толщина нарушенного слоя и глубина рельефа (шероховатость) имеют близкие величины – несколько сотен ангстрем, и шероховатость несколько больше измеренной толщины нарушенного слоя. Для поверхностей же, подвергнутых дополнительной полировке (полировка пастой с зерном не более 1 мкм) наблюдается несколько иная картина: толщина нарушенного слоя превышает среднюю шероховатость.

Определение концентрации свободных носителей заряда

Определение концентрации свободных носителей заряда в подложке SiC политипа 4Н выполнено с помощью обработки спектра отражения в области среднего и дальнего ИК диапазона. Для этого проводилось моделирование спектра отражения в диапазоне частот, включающем область остаточных лучей (область однофононного резонанса, для SiC – 1200–600 см⁻¹) и область плазмонного резонанса (в SiC – 800–60 см⁻¹).

При моделировании спектра отражения использована классическая диэлектрическая функция, предполагающая, что вклады систем фотонов и электронов являются независимыми и аддитивными [5,6,8]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left[\frac{\omega_L^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_L}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_T} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right]. \quad (1)$$

Здесь ε_{∞} – оптическая диэлектрическая постоянная; ω_T и ω_L – частота колебаний поперечных продольных фононов; ω_p – частота плазмонного резонанса; γ – коэффициент рассеяния плазмонов; Γ_T и Γ_L – коэффициент рассеяния на оптических фононах с поперечной и продольной поляризациями. Первый член выражения для ε характеризует вклад фононов и получен с помощью лоренцевской осцилляторной модели, а второй представляет собой вклад свободных носителей заряда и получен в теории Друде.

Коэффициент отражения при нормальном падении определяется как

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (2)$$

Частота плазмонного резонанса в теории Друде связана с концентрацией свободных носителей заряда n соотношением

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_{\infty} m^*}}, \quad (3)$$

где m^* – эффективная масса свободных носителей заряда, для карбида кремния политипа 4Н равная $2,7 \cdot 10^{-31}$ кг.

Для политипа 4Н карбида кремния диэлектрическая проницаемость в оптическом диапазоне $\varepsilon_{\infty}=6,78$, $\omega_T=797$ см⁻¹; $\omega_L=966,4$ см⁻¹, а значения γ , Γ_T , Γ_L , ω_p зависят от концентрации свободных носителей заряда. Но так как в формирование спектра отражения изменение значений γ и Γ_T и Γ_L не вносят существенного вклада (вносят изменение в значение R меньше одного процента), для упрощения вычислений они фиксировались: $\Gamma_L=6$ см⁻¹, $\Gamma_T=6,5$ см⁻¹ [10].

На рис. 4(а,б) приведены экспериментальные спектральные зависимости коэффициента отражения подложек карбида кремния с различным значением плазмонного резонанса (точечные линии), а также зависимости, полученные аппроксимацией (формулы (1), (2)) с использованием указанных выше параметров (сплошные линии). В случае низкой концентрации носителей (рис. 4, а) спектральное положение частоты плазмонного резонанса практически совпадает с низкочастотным минимумом коэффициента отражения. В случае же высоких концентраций (рис. 4,б) этого совпадения нет, и определение значения ω_p возможно только с помощью аппроксимации. Определенные экспериментально параметры γ и ω_p и рассчитанный с использованием формулы (3) параметр n для исследованных подложек приведены в табл. 2.

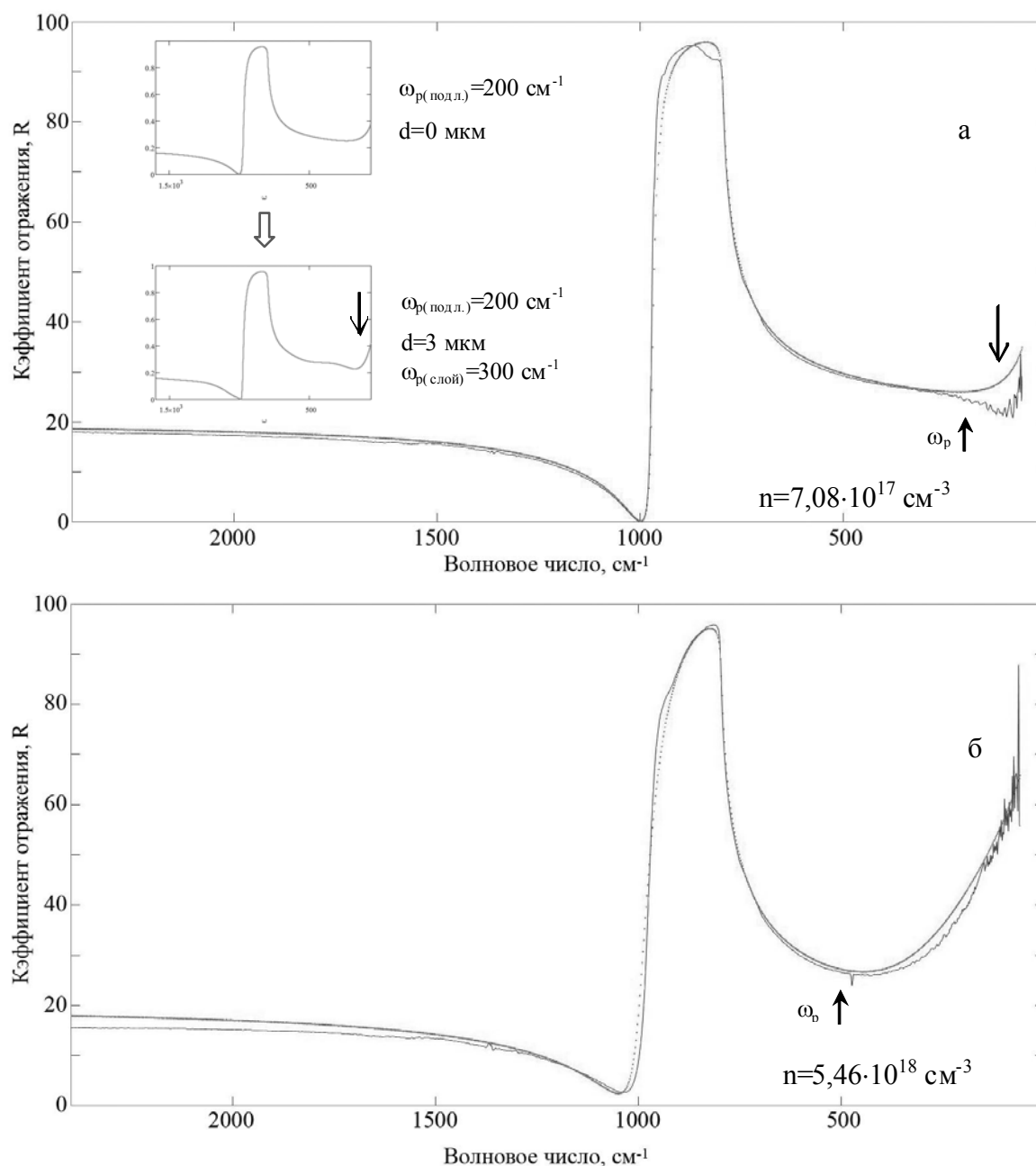


Рис.4. Спектры отражения подложек SiC с разной концентрацией свободных носителей. На вставке – изменение теоретического спектра при “добавлении тонкого слоя” на поверхность подложки

Табл. 2. Параметры подложек SiC, определенные по спектрам отражения

Образец	ω_p , см^{-1}	γ , см^{-1}	n , см^{-3}
а	180	400	$7,08 \cdot 10^{17}$
б	500	430	$5,46 \cdot 10^{18}$

Спектральная зависимость на рис. 4,а отличается хорошим совпадением экспериментальной и подгоночной зависимостей, за исключением небольшого минимума вблизи 100 см^{-1} (указано стрелкой). Одно из воз-

можных объяснений – наличие тонкого карбидокремниевого слоя на поверхности с большей, чем в объеме, концентрацией носителей. Для подтверждения на вкладке рис. 4,а приведены два теоретических спектра коэффициента отражения: SiC без слоя и со слоем, имеющим большее значение ω_p , по сравнению с подложкой. При этом в виде дополнительного минимума в низкочастотной области проявляется спектральная интерференция в слое (указано стрелкой).

Определение толщины слоев эпитаксиальных структур

Карбид кремния в области ближнего ИК диапазона в спектральной области величиной от нескольких сотен до полутора тысяч обратных сантиметров характеризуется практически полной прозрачностью и мало меняющейся амплитудой спектральной интерференции в слоях [7]. Поэтому в этой области фазовые условия отражения на границах раздела между слоем и подложкой, а также между слоями, меняются очень слабо. К тому же, в этой области у карбида кремния почти постоянен показатель преломления. Таким образом, для расчета толщин слоев карбида кремния применимо соотношение

$$d = \frac{1}{2n \Delta\sigma}, \quad (4)$$

где $\Delta\sigma$ – спектральное расстояние между соседними максимумами (минимумами) интерференции, а n – показатель преломления слоя в указанном спектральном диапазоне.

В качестве примера рассматриваются результаты исследования приборной эпитаксиальной структуры, послойное описание которой, по данным технологического процесса, приведено в табл. 3.

Табл. 3. Технологические параметры исследованной эпитаксиальной структуры

Элемент структуры	Подложка (1)	Слой 1 (2)	Слой 2 (3)	Слой 3 (4)	Слой 4 (5)
Тип проводимости	p	p ⁺	p ⁻	n ⁻	n ⁺
Концентрация примеси, см ⁻³	~10 ¹⁵	2·10 ¹⁹	6·10 ¹⁵	6·10 ¹⁵	1·10 ¹⁹
Толщина, мкм	–	2,3	15	2	2

Технологические данные толщин слоев были проконтролированы с помощью растровой электронной микроскопии на приборе Quanta Inspect. Торец эпитаксиальной структуры, подготовленный шлифовкой, а также механической и химической полировкой, представлен на рис. 5. Толщины слоев, наблюдаемые на рис. 5, хорошо согласуются с данными табл. 3.

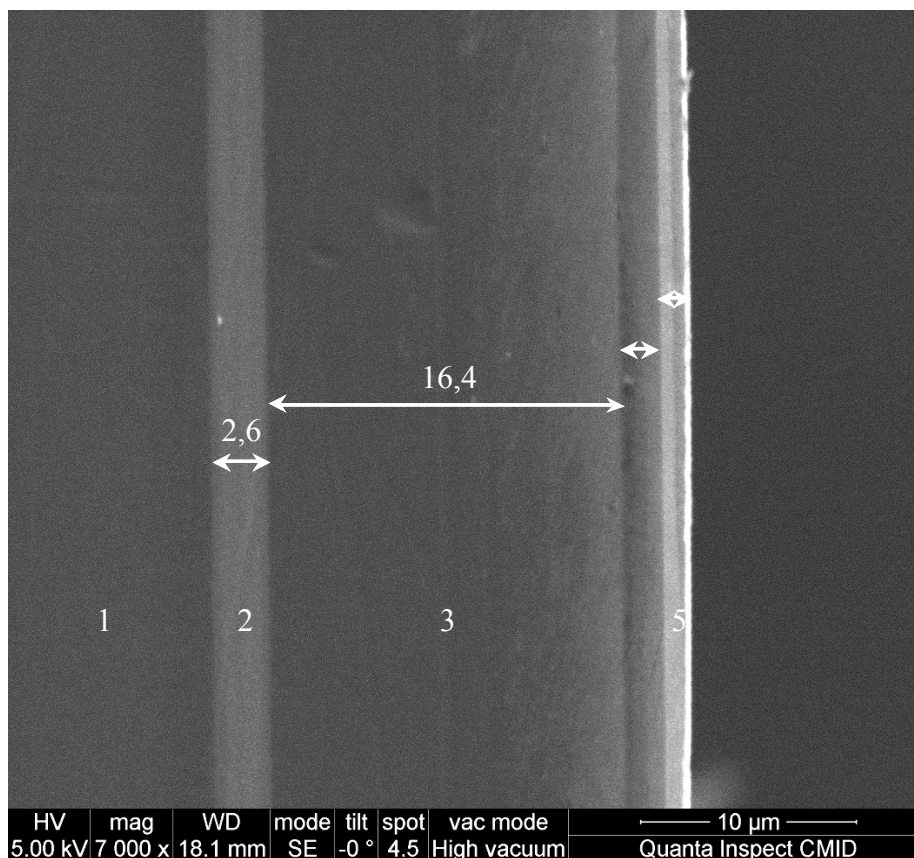


Рис. 5. Торец 4-слойной эпитаксиальной структуры на SiC, наблюдаемый с помощью растровой электронной микроскопии: 1– подложка, 2–5 – слои

Спектр отражения структуры со стороны эпитаксиальных слоев приведен на рис.6. В спектральной зависимости в ближней и средней ИК областях нашли отражение две визуально наблюдаемые интерференции: с малым периодом и огибающая с большим периодом биений (рис. 6). Проведено спектральное исследование участка периодической функции коэффициента отражения в диапазоне $1500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с использованием программы LabView. Спектральное исследование выполнялось путем проведения Фурье-преобразования спектра отражения и использования формулы (4). Результат приведен на рис. 7. В данном случае частота колебаний функции спектральной интерференции есть величина, пропорциональная толщине слоя (слоев) структуры, и именно в толщинах слоев отградуирован график функции Фурье-образа спектра.

Частотный анализ спектра дает значения эпитаксиальных слоев данной структуры – 2 и 20 мкм. Это, очевидно, приблизительно соответствует толщине сильно легированного верхнего слоя (n^+ с концентрацией $1 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$), а также суммарной толщине остальных слоев (см. табл. 3).

Объяснение такому результату можно дать следующее. Как показано в работе [7], фазовая скорость распространения света v в материале с ненулевой проводимостью зависит от последней через квадратичную поправку. По оценкам, эта поправка вносит заметный вклад, позволяющий создать отражающую поверхность на границе слоев, лишь при концентрации свобод-

ных носителей заряда порядка 10^{18} см^{-3} (и того же порядка концентрация примеси) в материале карбида кремния n -типа. Для карбида кремния, легированного, например, алюминием, такая концентрация носителей достигается лишь при еще больших концентрациях примеси из-за требования более высокой величины ионизации примеси (неполная ионизация) и низкой величины подвижности носителей заряда (дырок). В результате, многослойную структуру, в которой отсутствуют n^+ -слои, по спектральной интерференции можно наблюдать только как однородный материал.

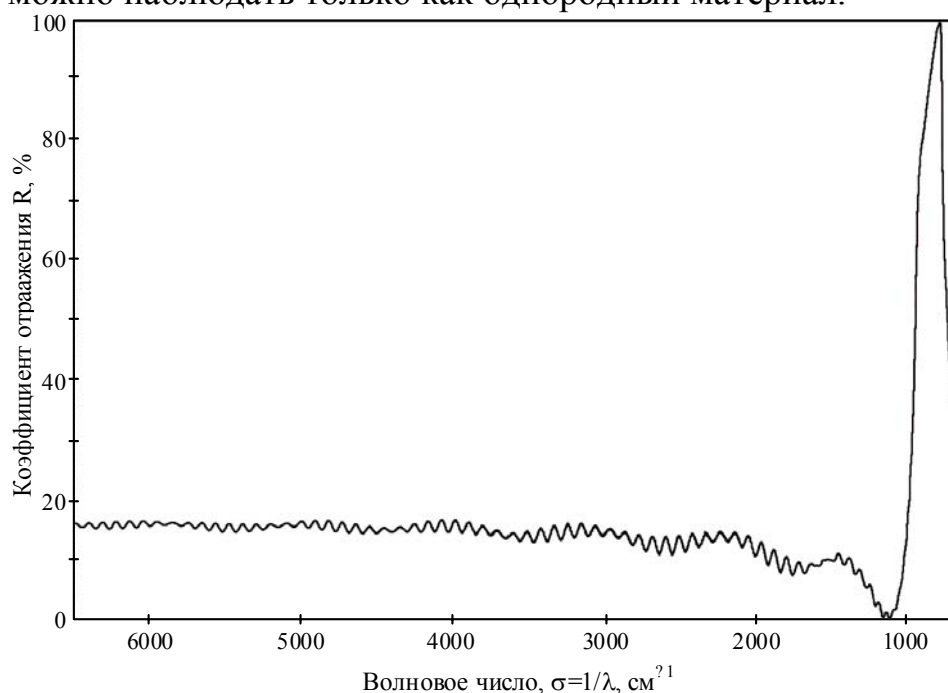


Рис. 6. ИК спектр отражения многослойной эпитаксиальной структуры на SiC

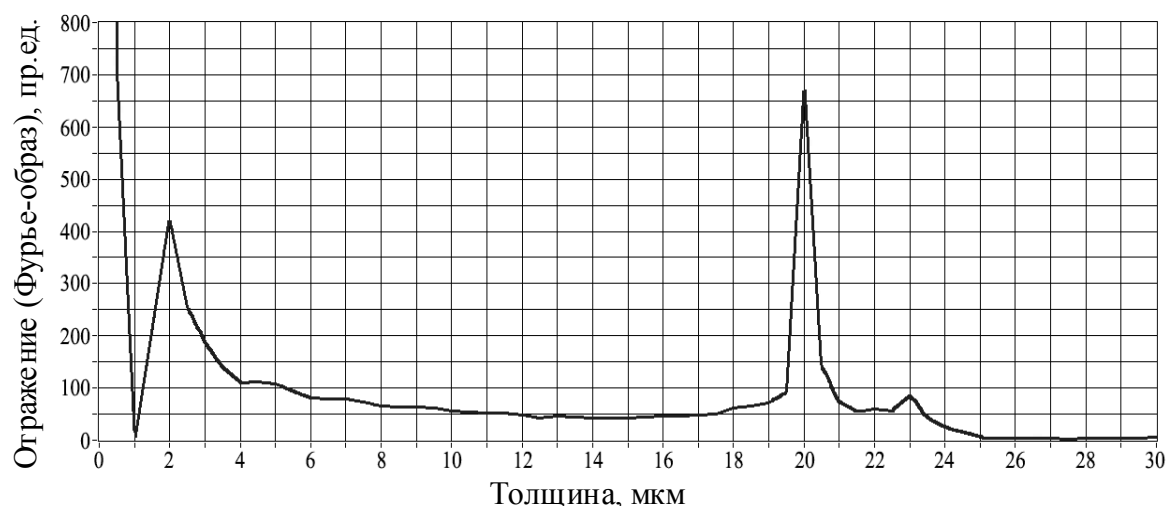


Рис. 7. Определение толщин слоев с помощью Фурье-анализа ИК спектра отражения

В работе продемонстрирована характеристика подложек и эпитаксиальных структур несколькими бесконтактными методами, среди которых эллипсометрия, ИК спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, растро-

вая электронная микроскопия. Показаны возможности методов при определении структурных и электронно-кинетических параметров субмикронных слоев и нанослоев.

Литература

1. Анализ кристаллов интегральных схем / под общ. ред. В.В.Лучинина – С.-ПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2016.
2. Эллипсометрия как экспресс-метод установления корреляции между пористостью и газочувствительностью слоев диоксида олова / Димитров Д.Ц., Лучинин В.В., Мошников В.А., Панов М.Ф. – Журнал технической физики, 1999, т.69, вып.4, с.129-131.
3. Лучинин В.В., Панов М.Ф. Эллипсометрический контроль параметров тонкослойных структур при создании приборов на основе системы SiC–AlN. – Микроэлектроника, 2002, т.31, №2, с.129-134.
4. Получение высокопроводящих и оптически прозрачных наноразмерных слоев углерода на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт полиимида.– Нано- и микросистемная техника, 2015, №12, с.32-39.
5. Nakashima S., Harima H. Spectroscopic analysis of electrical properties in polar semiconductors with over-damped plasmons. // Journal of Applied Physics, 2004, V. 95, P. 3541-3546.
6. Characterization of Carrier Concentration and Mobility in n-type SiC Wafers using Infrared Reflectance Spectroscopy / K.Narita, Y.Hijikata, H.Yaguchi et. al. – Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No. 8A, 2004, pp. 5151–5156.
7. М.Ф. Панов, В.П. Растегаев, С.А. Корлякова. Спектральная интерференция в карбидокремниевой n^-n^+ -структуре.– Журнал технической физики, 2014, том 84, вып.8, с.151-153.
8. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников.– М.: Наука, 1977.
9. Бочкин О.И., Брук В.А., Никифорова-Денисова С.Н. Механическая обработка полупроводниковых материалов.– М.: Высшая школа, 1977.
10. Palik E.D., ed. Handbook of optical constants of solids.– San Diego: Academic, 1985-1998.

STUDY OF SUBSTANCES AND EPITAXIAL STRUCTURES OF SILICON CARBIDE BY NON-DESTRUCTIVE METHODS

Panov M.F., Markov A.V., Rastegayev V.P.,
Sevastyanov E.N., Trushlyakova V.V.

St.Petersburg Electrotechnical University“LETI”, St.Petersburg

Carbide-silicon substrates and epitaxial structures are investigated by use of contactless methods. The parameters of the broken surface layer and roughness were determined by ellipsometry of atomic force microscopy. The concentration of free charge carriers was determined by IR spectroscopy. The thicknesses in the multilayer epitaxial structure on SiC are determined by IR spectroscopy and scanning electron microscopy.

МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ В КОМПОЗИТАХ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЧАСТОТЫ СИГНАЛА

Соцков В.А., Петров С.А., Ашижев Э.В.

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

Экспериментально исследованы зависимости активного сопротивления ряда композитов диэлектрик-проводник от частоты приложенного напряжения. На основе сравнительных экспериментальных результатов сделано предположение, что основные потери электромагнитной энергии в композите металл-диэлектрик связаны с поляризационными процессами. Влияние скин-эффекта на активное сопротивление композита незначительно.

Интерес к композитным материалам в мире постоянно возрастает [1]. Это касается как механических, так и электрических свойств композитов. Механизм поглощения электромагнитной энергии в композитах представляется актуальной проблемой, как с научной, так и с практической точек зрения т.к. механизм изменения активного сопротивления в зависимости от частоты в некоторой своей части аналогичен общему механизму поглощения электромагнитной энергии в композите.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование зависимости величины активного сопротивления от частоты для композита диэлектрик-проводник и исследование на этой основе процесса поглощения электромагнитной энергии.

В качестве диэлектрической матрицы использовался парафин нефтяной твердый П.1. Для проводника были выбраны: термографит - препарат коллоидно-графитовый сухой С-1 с основным размером частиц $4 \cdot 10^{-6}$ м, железо «ч» основной размер частиц $6 \cdot 10^{-6}$ м. Использование в качестве проводящей компоненты графита с точки зрения минимизации контактного сопротивления имеет ряд преимуществ по сравнению с металлами. Окислы углерода – газы, и вне зависимости от происхождения препарата графита можно не рассматривать образование оксидной пленки на частицах. Электродами служили медные пластины $15 \cdot 10$ мм, расположенные на расстоянии 9 мм. Измерения производились на измерителе импеданса Е7-20 и тераомметре Е6-13. Методика изготовления образцов, электрических измерений и определения величин диэлектрической проницаемости была аналогична процессам, описанным в работе [2]. Для устранения влияния размерных эффектов при исследовании рассматривалось удельное сопротивление композитов. Идея исследования заключалась в рассмотрении эффектов, которые при увеличении частоты имеют разнонаправленное действие на величину активного сопротивления. Поэтому для возможности эффек-

тивного наблюдения скин- эффекта характеристики рассматривались при объемной концентрации проводящего компонента - $x > x_c$, где x_c - порог перколяции в данном композите. Порог перколяции для композита парафин - железо $x_c = 0,22$, для композита парафин - графит $x_c = 0,16$ [2]. Измерения производились при 293К. На рисунках 1,2 изображена зависимость удельного сопротивления ρ Ом·м от логарифма частоты f Гц.

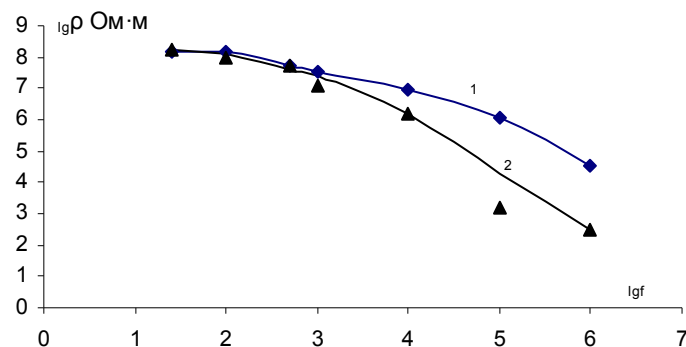


Рисунок 1. Двойная логарифмическая зависимость удельного сопротивления композита от частоты: 1- парафин, 2- парафин- железо ($x=0,4$) , $\lg \rho = g(\lg f)$

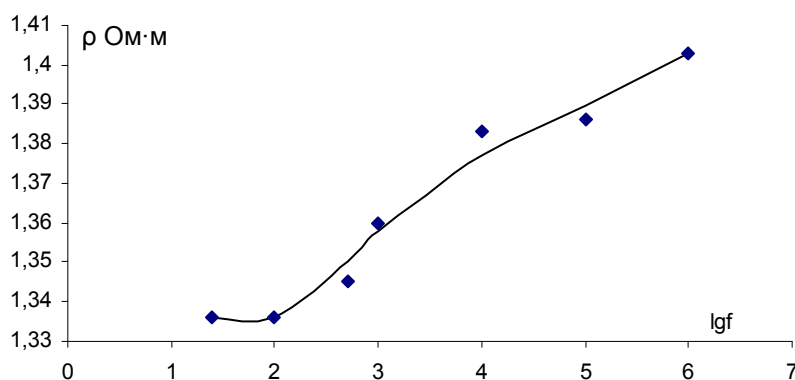


Рисунок 2. Зависимость удельного сопротивления композита парафин- графит ($x=0,4$) от логарифма частоты

Как видно из рисунка 1 характер изменения $\lg \rho = g(\lg f)$ для парафина и композита одинаков, однако при частотах свыше 10^3 Гц величина $\lg \rho$ для композита парафин- железо начинает резко уменьшаться и при частоте 10^6 Гц эта разница в величине ρ составляет около двух порядков. Следует отметить, что экспериментальное исследование на аналогичных композитах: церезин- цинк, церезин- кобальт дают аналогичные результаты. Сопротивление композита парафин - железо ($x=0,4$) на постоянном токе $\lg(\rho, \text{Ом}\cdot\text{м}) \approx 1$ [2]. Потери энергии, а, следовательно, и активное сопротивление в электрической цепи при переменном токе всегда больше потерь энергии в этой же цепи при постоянном токе. Причина этого заключается в

том, что в цепях переменного тока потери энергии обусловлены не только обычным омическим сопротивлением проводников как составной частью, но и многими другими причинами [3, 4]: поляризацией, потерями на гистерезис; излучением; скин-эффектом; индукционными токами – токами Фуко и т.д.. В диапазоне радиочастот проявляется инерционность различных механизмов поляризации, обусловленной тепловым движением: электронной, ионной и дипольной. Механизм увеличения сопротивления на переменном токе за вычетом омического сопротивления аналогичен причинам поглощения электромагнитной энергии в том числе и при облучении. Прежде всего, следует отметить, что в поляризации, как и в электропроводности, могут участвовать различные частицы, смещение которых при приложении к диэлектрику электрического поля или по другим причинам приводит к появлению электрического момента. При концентрациях проводника в парафиновой матрице до порога перколяции, нет сквозных цепей, которые соединяют электроды, но существуют замкнутые проводящие цепи, сплошные скопления частиц проводника и другие стохастические пространственные структуры. При концентрациях проводника выше порога перколяции к уже образованным структурам добавляются сквозные проводящие цепи, которые резко снижают сопротивление композита. Для чистого парафина потери электромагнитной энергии обусловлены в основном релаксацией молекул парафина рисунок 1. При введении проводящих примесей образуются новые структуры, которые можно рассматривать как макродиполи, изменяющие свою локализацию или ориентацию таким образом, что в диэлектрике возникает электрический момент. Можно предположить, опираясь на вид графика рисунок 1, что время релаксации макродиполей τ больше времени релаксации молекул парафина и соответственно меньше периода T внешнего электромагнитного колебания, что и не обеспечивает эффективного поглощения электромагнитной энергии. Каково же влияние в этом случае скин-эффекта? Как видно из рисунка 2: удельные сопротивления композитов парафин-железо и парафин-графит разнятся на несколько порядков при одинаковых концентрациях проводника. График $\rho = g(\lg f)$ с ростом частоты имеет возрастающий характер, что говорит о более эффективном образовании сквозных проводящих цепей и более выраженном влиянии скин-эффекта. Воздействие скин-эффекта, который вызывает рост активного сопротивления, в случае композита парафин-железо рисунок 1 значительно меньше ранее рассмотренных механизмов. Рост сопротивления рисунок 2 от частоты не велик и составляет около 5% в рассматриваемом диапазоне частот. Однако этот эффект возрастания сопротивления от частоты четко выражен и наблюдается при любых концентрациях проводника $x > x_c$. Таким образом, влияние скин-эффекта в композитах диэлектрик-проводник мало т.к. при образовании проводящих цепей с малым сопротивлением т.е. с малым контактным сопротивлением возрастание сопротивления незначительно. В обра-

зовавшихся структурах сопротивление зависит не только от сопротивления самой проводящей частицы но и от контактного сопротивления между частицами. С ростом контактного сопротивления возрастает омическое сопротивление структуры, а следовательно и потери энергии.

Таким образом: в композитах диэлектрик- металл влияние скин-эффекта на проводимость значительно меньше, чем факторов уменьшающих активное сопротивление - в основном поляризации. Основную часть потерь электромагнитной энергии в композитах металл - диэлектрик обеспечивают поляризационные процессы. Можно предположить, что при введении в диэлектрическую матрицу частиц с временами поляризации от $\tau_{\min} \approx 1/\omega_{\min}$ до $\tau_{\max} \approx 1/\omega_{\max}$ (ω - круговая частота) можно создавать эффективные поглощающие материалы в диапазоне радиочастот 10^4 - 10^{11} Гц.

Литература

1. Preparation and properties of graphene/carbon fiber/poly(ether ether ketone) composites / Su Ya-nan, Zhang Shou-chun, Zhang Xing-hua // New Carbon Materials. – 2017. - №4. – С.152-159
2. Соцков В.А. Экспериментальные электрофизические концентрационные характеристики макросистем диэлектрик- проводник, диэлектрик- полупроводник //ФТП. 2005.Т.39.Вып.2.С.269- 275.
3. Герасимов В. Г. , Кузнецов Э. В. , Николаева О. В. Электротехника и электроника. Кн. 1. Электрические и магнитные цепи. — М.: Энергоатомиздат, 1996. — 288 с. — ISBN 5-283-05005-X.
4. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков.Учеб. пособие для вузов. — Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980. -400 с.

THE MECHANISM OF ENERGY ABSORPTION IN COMPOSITES METAL-DIELECTRIC DEPENDING ON THE FREQUENCY OF THE SIGNAL

Sotskov V. A., Petrov S. A., E. V. Aliyev

Kabardino-Balkar state University, Nalchik

The dependence of the active resistance of a number of dielectric - conductor composites on the applied voltage frequency is experimentally studied. On the basis of comparative experimental results it is assumed that the main losses of electromagnetic energy in metal - dielectric composite are associated with polarization processes. The effect of the skin effect on the active resistance of the composite is negligible.

РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ НАНО-ZrАгаев Т.Н., Гусейнов В.И.

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиолизе воды на поверхности нано- циркония при комнатной температуре. Выявлен вклад радиационных процессов при взаимодействии нано-циркония с водой и определены скорости образования и значения радиационно-химического выхода молекулярного водорода.

За последнее время анализ литературных данных указывает на то, что в ядерных реакторах с водяным охлаждением в качестве источника молекулярного водорода рассматриваются радиолизные процессы в воде (в жидком и паровом состояниях), а также парометаллическая реакция. Радиолитические процессы накопления водорода в реакторах характеризуются выходом молекулярного водорода. Они наблюдались при гомогенном радиолизе воды, при котором не учитывались влияния радиационных и радиационно-термических процессов конструкционных материалов в контакте с водой на накопление молекулярного водорода. В результате поверхностных физико-химических процессов металлических материалов с агрессивной средой изменяется состояние поверхности, которое в конечном итоге приводит к окислению этих материалов. В данной работе исследована кинетика накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в системах нано- $Zr+H_2O_{пар}$ и нано $Zr+H_2O_{жид}$ при комнатной температуре.

Изучена кинетика накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в системах нано- $Zr+H_2O_{жид}$ и нано- $Zr+H_2O_{пар}$. Нано-цирконий как конструкционный материал обладает радиационной стойкостью и работоспособностью в ядерных реакторах. В работе приведены кинетические кривые накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в присутствии нано-циркония в двух состояниях. Из начальных линейных частей кинетических кривых определены значения скорости и радиационно-химического выхода водорода в исследуемых системах.

Можно рассмотреть рост скорости накопления молекулярного водорода на кинетической кривой. Это еще раз свидетельствует о том, что в покрытом полностью водой слое катализатора в реакторе в процессе разложения воды участвуют не только энергоносители, полученные на основе зонных переходов, но и δ -электроны с малой энергией и эмитированные электроны. Поэтому в конечном итоге выход водорода в нано- $Zr+H_2O_{жид}$ больше, чем в нано- $Zr +H_2O_{пар}$. В таблице показано, что при гетерогенном радиолизе воды при полном покрытии слоя нано-циркония (нано-

Zr+H₂O_{жид}) наблюдаемые значения радиационно-химического выхода водорода в ~ 5,4 раза больше, чем в адсорбированном состоянии. Это свидетельствует о том, что в случае нано-циркония в объеме воды существует эффективный перенос энергии от твердой фазы к молекулам воды

Таблица. Значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном радиолизе воды в двух состояниях при T=300K

№	Облучаемые системы	W(H ₂), молекул г ⁻¹ с ⁻¹	G(H ₂), молекул/100 эВ
1	Zr+H ₂ O _{пар}	1,22 · 10 ¹³	1,3
2	Zr+H ₂ O _{жид}	6,67 · 10 ¹³	7,1

Наличие на кинетических кривых второй медленной стадии радиолиза свидетельствует о том, что существует диффузионно затрудненная стадия гетерогенного радиолиза воды в присутствии нано- циркония при T=300 K. Влияния температуры на скорость образования молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды изучены на примере систем нано-Zr+H₂O_{пар}, так как экспериментально невозможно повышение температуры в системе нано-Zr+H₂O_{жид} в замкнутых ампулах.

RADIATION-CATALYTIC PROCESSES OF WATER DECOMPOSITION IN THE PRESENCE OF NANO-Zr

T.N.Agayev, V.I.Huseynov

Institute of Radiation Problems of NAS Azerbaijan

The kinetics of molecular hydrogen accumulation at a water radiolysis on the surface of nanozirconium at the room temperature is investigated. The contribution of radiation processes at interaction of nanozirconium with water is revealed and rates of formation and values of radiation-chemical yields of molecular hydrogen are determined.

РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РАЗЛОЖЕНИЯ
ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМ НАНО-ZrO₂+НАНО-SiO₂

Агаев Т.Н., Меликова С.З.

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку

Изучена кинетика накопления молекулярного водорода при радиолитических процессах разложения воды в системах нано-ZrO₂+нано-SiO₂. Определены значения скоростей и радиационно-химических выходов водорода при радиолитическом разложении воды в присутствии смесей n-SiO₂-n-ZrO₂ с различными соотношениями компонентов. Выявлено, что значения скоростей и радиационно-химических выходов уменьшаются при переходе от n-ZrO₂ к n-SiO₂. Выявлено, что в условиях экспериментов заметное взаимодействие между компонентами наночастиц оксидов не происходит.

Основной вклад оксидных соединений в процессе разложения воды в радиационно-гетерогенном процессе, заключается преобразованием энергии ионизирующих излучений на энергию неравновесных носителей зарядов и возбужденных состояний, при помощи этих частиц переносом энергии на поверхностные уровни [1]. Выявлено, что для эффективного переноса энергии на поверхность, необходима длина свободного пробега носителей энергии (l_{ev}), которая превышает размер частицы (R) $l_{ev} \geq R_{\text{час}}$ [3–7].

Значение длины свободного пробега неравновесных носителей зарядов во многих оксидных диэлектриках, находятся в интервале $10 \div 10^2$ нм [8–9]. Поэтому в последнее время, внимание исследователей сосредоточено на нано размерных оксидных катализаторах [7, 10], которые исследуют радиолитические процессы разложения воды в присутствии различных индивидуальных оксидных систем. С целью повышения стойкости и модифицирования поверхностных свойств нано-оксидным соединением добавляют другие нано-оксидные компоненты [11, 12].

В представленной работе исследованы смеси n-SiO₂ и n-ZrO₂, которые в отдельности проявляют радиационно-каталитическую активность процесса разложения воды. Выявлены закономерности изменения радиационно-химического выхода молекулярного водорода в зависимости от содержания компонентов смесей n-SiO₂+n-ZrO₂.

В качестве объектов исследования брали нано-диоксид циркония и кремния с чистотой 99.9 %, с размерами частиц $d = 20 \div 30$ нм производства «Skyspring Nanomaterials Inc.» USA. Приготовлены смеси с различными молярными соотношениями n-SiO₂+n-ZrO₂. Однородность распределения частиц обеих нано-оксидов в смесевых нано порошках обеспечивалась непрерывным смешиванием в процессе термообработки и сушки. Сушка смеси проводилась при $T \leq 423$ К в течение 8 ч, затем смесь подвергалась термовакuumной обработке при $T = 673$ К, $P = 10^{-2}$ Па в течение 24 ч.

Для исследования использовали бидистиллированную воду. Радиационно-гетерогенный радиолиз воды проводили в двух вариантах эксперимента. В первом варианте на смесь $n\text{-SiO}_2+n\text{-ZrO}_2$ добавили 1 см^3 бидистиллированной воды и порошки катализатора, которые находились в объеме воды. Необходимое количество воды $m_{\text{вод}} = 1,0\text{ гр}$, ввели в ампулы адсорбционной установки и дэарировали путем замораживания, вакуумирования и размораживания. Радиационно-каталитические процессы разложения воды проводили в статических режимах, в предварительно градуированных ампулах. Предварительно приготовленную смесь $n\text{-SiO}_2+n\text{-ZrO}_2$ ($m_{\text{кат}} = 0,2\text{ гр}$) вводили в ампулы ($V_{\text{амп}} = 20\text{ см}^3$) и подвергали термовакuumной обработке при $T = 673\text{ К}$, $P = 10^{-2}\text{ Па}$ в течение часа. Затем ампулы в вакуумно-адсорбционной установке конденсировали деарированной водой (1 см^3), после запаивали и замораживали.

Во втором варианте, вода находилась в адсорбированном состоянии на поверхности порошков катализатора. Запаянные ампулы облучали на изотопном источнике ^{60}Co . Анализ проводился на хроматографе «Agilent-7890».

Исследованы кинетики накопления молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном радиолизе адсорбированными молекулами воды на смеси $n\text{-SiO}_2\text{--}n\text{-ZrO}_2$ с различными соотношениями компонентов. На основе кинетических кривых определены значения скоростей и радиационно-кинетических выходов молекулярного водорода. При переходе от $n\text{-ZrO}_2$ к $n\text{-SiO}_2$, значения радиационно-химического выхода молекулярного водорода линейно уменьшаются от 2,51 до 0,33 молекул/100 эВ. На основе содержания компонентов и значений радиационно-химических выходов, можно определять выходы водорода при гетерогенном радиолизе воды в присутствии смеси $n\text{-SiO}_2+n\text{-ZrO}_2$ аддитивным суммированием:

$$\Sigma G_i = x_1 G_1 + (1 - x_1) G_2 \quad (1)$$

где x_i , G_i – доля в смеси отдельных компонентов и значение радиационно-химического выхода водорода в присутствии этих образцов наноксидов. Значение выхода водорода определяется по выражению (1), которое соответствует экспериментально наблюдаемым зависимостям. Это свидетельствует о том, что проводимые эксперименты между компонентами смеси $n\text{-SiO}_2\text{--}n\text{-ZrO}_2$ взаимодействия не наблюдаются.

Наблюдаемая разница в значениях $G(\text{H}_2)$ при радиационно-гетерогенном радиолизе воды в присутствии $n\text{-SiO}_2$ и $n\text{-ZrO}_2$, объясняется электрофизической моделью гетерогенного радиолиза. Согласно этой модели, основной вклад твердой фазы при гетерогенном радиолизе воды, заключается на преобразование энергии ионизирующих излучений на энергию неравновесных носителей зарядов и возбужденных состояний, а также передачи поглощенной энергии посредствами этих носителей энергии на поверхностно-адсорбированные молекулы воды [1, 2]. Для оксидных диэлектриков пороговая энергия (E_{eh}) образования неравновесных носителей

зарядов равна [8]:

$$E_{\text{ch}} = 2E_{\text{g}}, \quad (2)$$

где E_{g} – ширина запрещенной зоны оксидных диэлектриков.

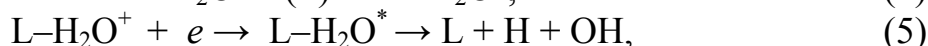
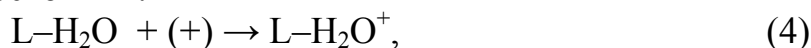
Значение ширины запрещенной зоны n-SiO_2 и n-ZrO_2 равны 5.42; 10.1 эВ, соответственно, а пороговые энергии генерации неравновесных носителей зарядов (E_{ch}) равны 10.84 и 20.2 эВ. Значение радиационно-химического выхода неравновесных носителей зарядов определяется по выражению $G(\text{н.н.з}) = 100/E_{\text{ch}}$ и равны 9.22 пар/100 эВ и 4.95 пар/100 эВ, соответственно.

Энергия вторичных электронов образовавшихся в результате первичных актов при взаимодействии гамма-квантов с оксидами, изменяются в широком интервале $E_{\text{вт}} \geq 10^3 - 10^2$ эВ, а длина свободного пробега этих электронов в оксидных диэлектриках изменяется в интервале $l_{\text{см}} \sim 10 \div 10^2$ нм. Учитывая, что размер частиц исследуемых оксидов равна $R_{\text{г}} = 20 \div 50$ нм, $l_{\text{ев}} \geq R_{\text{част}}$, то определенная часть вторичных электронов излучений покидают поверхность оксидов. Помимо этого, под действием вторичных электронных излучений в оксидных диэлектриках образуется следующее поколение неравновесных носителей зарядов и возбужденных состояний. Длина свободных носителей зарядов низкоэнергетических электронов, образуется в результате последующих актов при взаимодействии с оксидами, например для $E = 10$ эВ, $l_{\text{см}} = 10^2$ нм [8, 9].

Молекулы воды на поверхности оксидов находятся в адсорбированном состоянии на поверхности акцепторных центров:



где L_s – поверхностно-акцепторные центры $\text{L-H}_2\text{O}$ -адсорбционный комплекс, вступающий во взаимодействие с неравновесными носителями зарядов и возбужденных состояний:



Продукты разложения воды разделяются фрагментами поверхности и поэтому разноименные рекомбинации продуктов затруднены. С учетом реакции (3)–(6), выходы неравновесных носителей зарядов и водорода должны удовлетворять соотношению $G(\text{H}_2) = (1/2)G(\text{н.н.з})$.

Как видно, при гетерогенном радиолизе воды в адсорбированном состоянии в присутствии наноксидов, только определенная часть неравновесных носителей зарядов участвуют в процессе разложения воды, остальные эмитируются в контактирующую среду. С целью достижения полного использования энергоносителей, образовавшиеся компоненты в результате взаимодействия первичных ионизирующих излучений с наноксидными диэлектриками, находятся в окружении жидкой воды. В этих системах наноконпоненты играют основную роль в преобразовании энергии, первичных и ионизирующих излучений в низкоэнергетических, вторичных элек-

тронных излучений в жидкой фазе. С увеличением молярного процента $n\text{-SiO}_2$ в смеси, выход водорода уменьшается от 13.5 до 3.6 молекул/100 эВ в случае $n\text{-SiO}_2$.

При наблюдении, относительно высокие выходы молекулярного водорода в присутствии $n\text{-ZrO}_2$ и смеси с высоким содержанием $n\text{-ZrO}_2$, свидетельствуют о том, что вторичные электронные излучения от $n\text{-ZrO}_2$ и носителями энергии в объеме $n\text{-ZrO}_2$ образуются относительно высокими выходами в результате действия гамма-квантов, эффективно участвующие в процессе разложения воды. В этом интервале энергии, электроны с более вероятными процессами взаимодействия с водой, являются диссоциативным применением электронов:



При этом, электроны обладающие $E \geq 10^2$ эВ, имеют возможность многократно участвовать в процессе диссоциативного применения. На основе значений радиационно-химического выхода конечного продукта гетерогенного радиолиза воды в присутствии $n\text{-ZrO}_2$ и начального выхода неравновесных носителей зарядов, можно определить длину цепи разложения воды ν :

$$\nu = G(\text{H}_2)/G_0(\text{н.н}) = 1.46.$$

Для протекания процессов (8)–(11), электроны эмитируются из нанофазы, где H_2O^+ генерируется как на поверхности по (4) и неупругого взаимодействия вторичных электронных излучений с водой в объеме между наночастицами.

Литература

1. Гарибов А.А. Радиационно-каталитическое действие оксидных катализаторов в процессе разложения воды. В кн. Радиационно-каталитические процессы в дисперсных средах / Новосибирск: «Наука», 1992. С. 120.
2. Гарибов А.А. // Вопросы Атомной Науки и Техники. Серия Ядерной техники и технологии. 1989. В.2. С. 32.
3. Petrik N.G., Alexandrov A.B., Vall A.I. // Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 5935.
4. Ranjan Sahu H., Ranga Rao G. // Mater. Ici. Indian Academy of Sciences. 2000. V. 23. № 5. P. 349.
5. Sutoshi Seino, Takao A. Yamamoto, Ryosuke Fujimoto // Journal of nuclear science and technology. 1989. V. 23. № 5. P. 633.
6. Seino S., Fujimoto R., Yamamoto T.A. // Materials research society sumo. Proc. 1999. V. 608. P. 505.
7. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Иманова Г.Т., Меликова С.З., Гаджиева Н.Н. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С.239.

8. Эланго М.А. Элементарные неупругие радиационные процессы. М.: Наука, 1988.
9. Ковалев В.П. Вторичные электроны. М.: Энергоатомиздат, 1987.
10. Yamamoto T.A., Seino S., Katsuro M. // Nanostructured materials. 1999. V. 12. № 5. P. 1045.
11. Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // Физическая химия. 1994. Т. 68. В. 4. С. 692.
12. Михайлов М.М., Нещименко В.В. // Поверхность, Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2009. №. 11. С. 67.

RADIATION-CATALYTIC PROCESSES OF WATER DECOMPOSITION IN
THE PRESENCE OF SYSTEMS OF NANO-ZrO₂ + NANO-SiO₂

Agayev T.N., Melikova S.Z.

Institute of Radiation Problems of NAS Azerbaijan

The kinetics of the accumulation of molecular hydrogen under the radiolytic processes of water decomposition in the nano-ZrO₂ + nano-SiO₂ systems is studied. The values of the rates and radiation-chemical yields of hydrogen were determined for radiolysis of water in the presence of mixtures of n-SiO₂+n-ZrO₂ with different component ratios. It was found that the values of velocities and radiation-chemical yields decrease upon transition from n-ZrO₂ to n-SiO₂. It was revealed that under the experimental conditions, no noticeable interaction between the oxide nanoparticle components.

ВЛИЯНИЕ ГАММА ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЫХОД ВОДОРОДА
ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ НАНО-ZrO₂Агаев Т.Н., Иманова Г.Т.

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при γ -радиолизе воды на поверхности n-ZrO₂. Изучено влияние γ -излучений на систему n-ZrO₂+вода при различных температурах ($T = 300 \div 673$ К). Определены значения скоростей накопления молекулярного водорода при радиационных, радиационно-термических и термических процессах. Выявлены вклады термических и радиационно-термических процессов при накоплении молекулярного водорода в контакте n-ZrO₂ с водой

Наноразмерные системы во многом отличаются от обычных монокристаллических систем, поэтому изучение их взаимодействия с водой под влиянием γ -излучения представляет большой практический и научный интерес. В настоящей работе с целью выявления влияния диоксида циркония на радиолиз воды исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиолитическом разложении воды в системе n-ZrO₂+H₂O при различных температурах ($T = 300 \div 673$ К).

Накопления водорода при гетерогенном радиолизе воды в присутствии диоксида циркония в двух состояниях. Из кинетических кривых видно, что в обеих системах после определенного времени наблюдается стационарная область. На основе начальных линейных частей кинетических кривых в исследуемых системах определены значения скорости процесса накопления молекулярного водорода и его радиационно-химического выхода.

С целью выявления влияния ZrO₂ на радиолиз воды исследованы кинетика накопления молекулярного водорода при радиолитическом разложении воды в системе ZrO₂+H₂O при $T=300$ К. Приведена кинетическая кривая накопления молекулярного водорода при радиолизе воды в присутствии ZrO₂. На основе кривых определены скорость процесса $W(H_2)$ и значения радиационно-химического выхода молекулярного водорода $G(H_2)$ на 100эВ поглощенной со стороны воды энергии, которые равны 0,45 и 2,14 мол./100 эВ для чистой воды и системы ZrO₂+H₂O, соответственно. Значения скорости накопления молекулярного водорода и его радиационно-химического выхода определены по начальным линейным областям кинетических кривых (табл. 1).

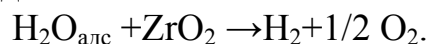
Наблюдаемый прирост значений $G(H_2)$ при радиолизе воды в присутствии ZrO₂, по сравнению с выходом при радиолизе чистой воды, может быть объяснен вкладом вторичных излучений из ZrO₂ при воздействиях γ -квантов, δ -электронов и образованием на поверхности ZrO₂ активных центров разложения воды. При гетерогенном радиолизе воды в состоянии

полного покрытия слоя диоксида циркония ($ZrO_2 + H_2O_{ж}$) наблюдаемые значения радиационно-химического выхода водорода примерно в 6 раз больше, чем в случае гетерогенного радиолиза воды в адсорбированном состоянии на поверхности диоксида циркония. Это свидетельствует о том, что в случае нахождения диоксида циркония в объеме воды существует эффективный перенос энергии от твердой фазы к молекулам воды.

Таблица 1. Значение скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном радиолизе воды в двух состояниях при $T=300K$

№	Облучаемые системы и температуры процесса	$W(H_2)$, молекул·г ⁻¹ ·с ⁻¹	$G(H_2)$, молекул/100 эВ
1	$ZrO_2 + H_2O_{адс}$, $T=300K$	$4,44 \cdot 10^{13}$	2,14
2	$ZrO_2 + H_2O_{ж}$, $T=300K$	$2,78 \cdot 10^{14}$	13,5

Влияние температуры на скорость образования молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды изучено на примере системы $ZrO_2 + H_2O_{адс}$, так как повышение температуры в системе $ZrO_2 + H_2O_{ж}$ в замкнутых ампулах экспериментально невозможно. Выявлено, что при $T \geq 473 K$ диоксид циркония обладает термokatалитической активностью в процессе разложения воды.



Экспериментально можно получить информацию о радиационно-термических и термических процессах накопления водорода при радиационно-гетерогенных процессах разложения воды. Кинетические кривые радиационно-термических и термических процессов разложения воды при температурах $T=373 \div 673 K$.

Радиационная составляющая радиационно-термических процессов в первом приближении определена как разности

$$W_P(H_2) = W_{PT}(H_2) - W_T(H_2).$$

По значению скоростей радиационно-составляющих радиационно-термических процессов разложения воды определены значения радиационно-химических выходов. Полученные значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода приведен в таблице 2.

Сравнения значения выходов молекулярного водорода при радиационно-гетерогенных процессах в системе $ZrO_2 + H_2O_s$ в интервале температур $T=300 \div 673K$. Показывает что, температура стимулирует процесса гетерогенного радиолиза и выход водорода линейно растет с температурной от 2,14 до 25,7 молекул/100эВ.

Таблица 2. Значения скоростей (молекул. $\cdot$ г $^{-1}$.с $^{-1}$) и радиационно-химических выходов (молекул/100 эВ) молекулярного водорода при радиационно-термических и термических процессах разложения воды в системе $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ при различных температурах

№	T, K	$W_{\text{PT}}(\text{H}_2)$	$W_{\text{T}}(\text{H}_2)$	$W_{\text{P}}(\text{H}_2)$	$G(\text{H}_2)$
1	373	$9,17 \cdot 10^{13}$	$1,38 \cdot 10^{13}$	$7,8 \cdot 10^{13}$	4,8
2	473	$2,08 \cdot 10^{14}$	$5,56 \cdot 10^{13}$	$1,52 \cdot 10^{14}$	8,35
3	573	$3,33 \cdot 10^{14}$	$1,11 \cdot 10^{14}$	$2,22 \cdot 10^{14}$	13,6
4	673	$6,94 \cdot 10^{14}$	$2,78 \cdot 10^{14}$	$4,16 \cdot 10^{14}$	25,7

Энергия активации радиационно-термических и термических процессов накопления молекулярного водорода равны $E_a=25,2$ и $38,5$ кДж/моль, соответственно. Как видно, энергия активации термического процесса разложения воды в присутствии ZrO_2 больше, чем радиационно-термических процессах. При радиационно-термических процессах разложения воды участвуют радиационно-генерированные активные центры поверхности и вторичные электронные излучения, которые обладают большей энергией, чем термически активные центры. Поэтому, энергия активации процесса накопления молекулярного водорода растет на ряду радиационно-термических и термических процессов.

INFLUENCE OF GAMMA OF RADIATION ON HYDROGEN YIELD FOR RADIOLISE OF WATER IN THE PRESENCE OF NANO- ZrO_2

T.N. Agayev, G.T. Imanova

Institute of Radiation Problems of NAS Azerbaijan

The kinetics of molecular hydrogen accumulation at a gamma-radiolysis of water on n- ZrO_2 surface is investigated. Influence of gamma radiations on n- ZrO_2 +water systems is studied at various temperatures $T = 300 \div 673$ K. Values of rates of molecular hydrogen accumulation at radiation, radiation-thermal and thermal processes are defined. Deposits of thermal and radiation-thermal processes at accumulation of molecular hydrogen in contact of n- ZrO_2 with water are revealed.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА CdS/ZnS

Магеррамов А.М., Гаджиева Е.Г.

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку

В данной работе проведено сравнительное исследование структуры на различных уровнях ее организации и электрофизических свойств типичного кристаллизирующегося полимера (линейного сверхвысокомолекулярного полиэтилена) при смешивании сульфида кадмия и цинка.

Сверхмолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает уникальным комплексом физико-химических свойств, низкой температурой хрупкости ($\sim 200^{\circ}\text{C}$), морозостойкостью, кроме того, СВМПЭ относится к наиболее доступным и дешевым полимерным материалам [1, 2]. Наноккомпозиты на основе СВМПЭ наполненного 7 мас.% аэросилом, либо монтмориллонитом приводит к повышению прочности до 0,65-0,70 ГПа [2]. Для СВМПЭ характерно уменьшение общего содержания CH_3 -групп и значительное уменьшение количества ненасыщенных связей по сравнению со стандартным ПЭ [3]. СВМПЭ имеет более низкую плотность, чем стандартный ПЭ и эта особенность позволяет создание новых композитов с особыми электрофизическими свойствами [4, 5].

Композиционные материалы на основе СВМПЭ могут обладать значительно лучшими эксплуатационными свойствами по сравнению с чистым СВМПЭ, резинами и пластмассами, особенно при отрицательных температурах. Одним из резервов повышения качества полимерных материалов является применение нанотехнологических подходов. Так, благодаря модификации исходных полимеров нанодисперсными добавками становится возможным управлять структурой и свойствами материалов в широких пределах за счет зародышей, образующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наноразмерных частиц и залегивания дефектов структуры. Введение добавок высокодисперсных наноразмерных неорганических частиц-аэросила, талька, оксидов алюминия-сопровождается улучшением физико-механических свойств полимера [1-7]. При этом повышается стойкость к истиранию, к растрескиванию, изменяется ряд других параметров.

В настоящее время исследования электрофизических свойств композитных материалов приобретает все большее значение для материаловедения [7]. Создание материалов с новыми свойствами стало возможным благодаря бурному развитию физики неупорядоченных систем. Поиск и применение таких свойств является одной из интереснейших задач материаловедения. Значительные изменения проводимости, температурного коэффициента сопротивления и т.д. в области перколяционного перехода позволя-

ет получать материалы с разными свойствами в рамках одной технологии [8] при небольших вариациях одного из компонентов. На основе композиции полимер-наполнитель нашли широкое промышленное распространение в качестве упаковочных материалов. Введение до 1-3 масс. %электретных наполнителей [7] из феррита бария приводит к стабилизации термоэлектретных зарядов (заряды величиной $\sigma \leq 10^{-6}$) улучшает адгезию синявальной жидкости к поверхности эндопротеза. Кроме того, модифицированное действие высокоэнергетических электронов повышает износостойкость СВМПЭ.

На основе данных [10] экспериментов показано, что температурная стабильность пленок СВМПЭ и композитных пленок СВМПЭ с включениями двуокиси кремния и сульфида кадмия определяется объемной проводимостью полимерной пленки. Сульфиды металлов представляют интерес благодаря потенциальной возможности их применения как полупроводниковых элементов в оптоэлектронике, фотовольтанике и медицине. Исследование наноразмерных материалов позволяет улучшить оптические свойства, повысить КПД фотоэлектрических преобразователей. Оптические свойства полупроводниковых наночастиц (НЧ) изменяется в зависимости от их размера и морфологии, которые, в свою очередь, зависят от способа синтеза.

Известно [8-9], что эффективность влияния неорганических добавок на структуру и свойства кристаллизирующихся полимеров зависит от размера и природы поверхности частиц этих добавок.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию устойчивости свойств нанокompозитов на основе СВМПЭ и CdS/ZnS на модельную макросистему диэлектрик-проводник построена диаграмма Коула-Коула в зависимости от объемной концентрации (Φ), температуры (T) и частоты (f) приложенного электрического поля. Для исследования устойчивости электрофизических параметров макросистем исследовались температурные-частотные зависимости удельной объемной электропроводности (σ_{ac}) в переменном электрическом поле, действительной (ϵ) в композициях диэлектрик-проводник от объемной концентрации наполнителя и температуры.

Литература

1. Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь. 1983, 128 с.
2. Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская Е.Н, Захаров И.А., Никитин В.Е., Полубояров В.А. Композиционные материалы на основе сверхмолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования. Химия в интересах устойчивого развития. 18(2010), 375-388 с.

3. Соцков В.А. Электрофизические характеристики макросистем диэлектрик-проводник, диэлектрик-полупроводник. Физика и техника полупроводников. 2005, том 39, вып. 2, 269-275 с.
4. Мешкова И.Н., Крашенников В.Г., Оптов В.А. и др. Регулирование свойств полиэтилена высокой плотности введением низкомолекулярных добавок различной природы // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2014, т.56, №5, с. 536-541.
5. Лотонов А.М., Гаврилова Н.Д, Крамаренко Н.Ю. и др. Влияние наночастиц железа на диэлектрические свойства полиметилсилоксана в окрестности температур кристаллизации и стеклования. // Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2006, т.48, №10, с. 1898-1902.
6. Цветкова Е.А., Кадолич Ж.В., Николаев В.И., Макаренко Е.В. Сверхвысокомолекулярный ПЭ в сопряжениях полимер-металл. // Пластические массы, 2015, № 9-10, с. 59-63.
7. Соцков В.А. Температурно-концентрационный эффект в макросистеме диэлектрик-проводник. ЖТФ, 2005, том 75, вып. 9, 56-59.
8. Petri Notingher, Cristina Stanc, Denis Panaitescu, Virgil Marinescu/ Polyethylene thermoplastic polymer composites with neodymium filler / Symposium de Genie Elecrique, 2014, July 2014, Cachan, France.
9. Гороховатский Ю.А., Анискина Л.Б., Бурда В.В., Галиханов М.Ф, Гороховатский И.Ю., Тазенков Б.А, Чистякова О.В. О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO₂. Известия Российского педагогического университета им. А.И.Герцена, Научный журнал-Санкт-Петербург, 2009, №95, 63-66.
10. Sturzel M, Kempe F, Thomann Y, Mark S, Enders M, Mulhaupt R. Novel grapheme UHMWPE nanocomposites prepared by polymerization filling using single-site catalysts supported on functionalized grapheme nanosheet dispersions. Macromolecules,(2012) №45, p. 6878-6887.

DIELECTRIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON SUPER-HIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE CdS / ZnS

Magerramov A.M., Hajiyeva Y.G.

Institute of Radiation Problems of NAS Azerbaijan

In this paper, a comparative study of the structure at various levels of its organization and the electrophysical properties of a typical crystallizing polymer (linear ultra-high molecular polyethylene) was carried out when cadmium and zinc sulfide was mixed.

ГИБРИДНЫЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ-3-АМИНО-7-МЕТИЛАМИНО-2-МЕТИЛФЕНАЗИНА
И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

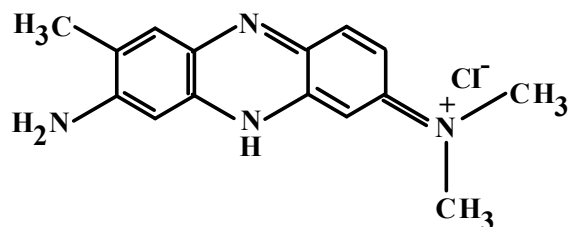
Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

В условиях окислительной полимеризации in situ впервые получен полимер-углеродный гибридный наноматериал на основе термостойкого электроактивного поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина (ПАММФ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Нанокompозитный материал ОУНТ/ПАММФ охарактеризован методами ИК Фурье спектроскопии, ЯМР ^{13}C твердого тела высокого разрешения ВМУ (вращение под “магическим” углом), РФА, ПЭМ и СЭМ, ДСК и ТГА. Исследованы химическая структура, а также термические и электрические свойства полученного нанокompозита ОУНТ/ПАММФ в зависимости от условий синтеза.

Интерес исследователей к углеродным нанотрубкам (УНТ) не ослабевает благодаря присущим им замечательным физико-химическим свойствам, таким как высокая термостойкость и механическая прочность, высокая электрическая проводимость и теплопроводность. Перспективы создания полимерных композитных материалов, включающих УНТ, связаны с возможным проявлением синергетического эффекта и расширением областей практического применения.

В настоящей работе впервые получен нанокompозитный материал на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина (ПАММФ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Синтез нанокompозита осуществляли в водных растворах ацетонитрила или ДМФА путем химической окислительной полимеризации *in situ* 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин гидрохлорида (АДМФГ) (нейтрального красного) в присутствии ОУНТ [1]. Мономер представляет собой гетероциклическое соединение, имеющее в своей структуре два атома азота, соединяющие два фенильных кольца:



Выбор мономера обусловлен тем, что присутствие в его химической структуре двух фенильных колец и активных функциональных групп, способных к дальнейшим превращениям, дает возможность получить новый тип гетероциклических полисопряженных систем с практически важными

интересными свойствами (например, высокой термической стабильностью и электроактивностью в широком диапазоне pH) [2]. Полимер способен формировать в ходе синтеза пленочные покрытия на поверхности субстрата, внесенного в реакционный раствор.

Формирование гибридного нанокompозита включает закрепление мономера на поверхности ОУНТ с последующей полимеризацией *in situ* в нейтральной среде в водных растворах ацетонитрила или ДМФА (рис. 1).

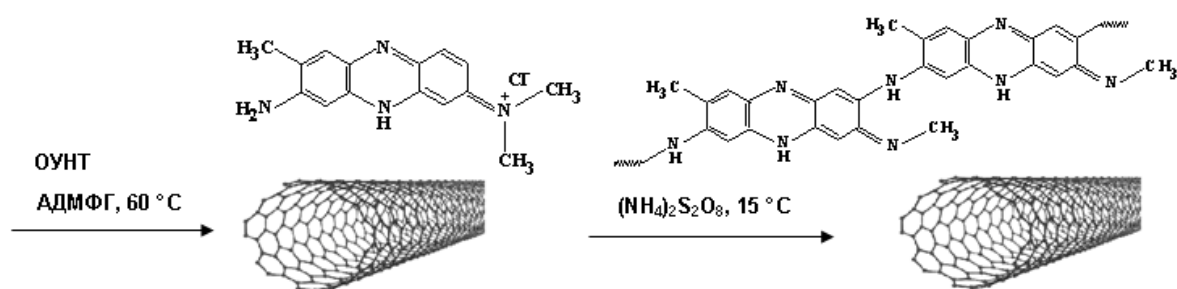


Рис. 1. Схема синтеза полимер-углеродного гибридного наноматериала на основе ПАММФ и ОУНТ

Образование нанокompозитного материала ОУНТ/ПАММФ подтверждено методами ИК Фурье спектроскопии, ЯМР ВМУ ^{13}C , РФА, ПЭМ и СЭМ.

Сравнение ИК-спектров полимера и нанокompозита показало, что в ИК-спектрах нанокompозита ОУНТ/ПАММФ сохраняются все основные полосы, характеризующие химическую структуру ПАММФ (рис. 2). Установлено, что, как и в ПАММФ [2], в нанокompозите рост полимерной цепи осуществляется путем присоединения C–N между 3-амино группами и *pa-*

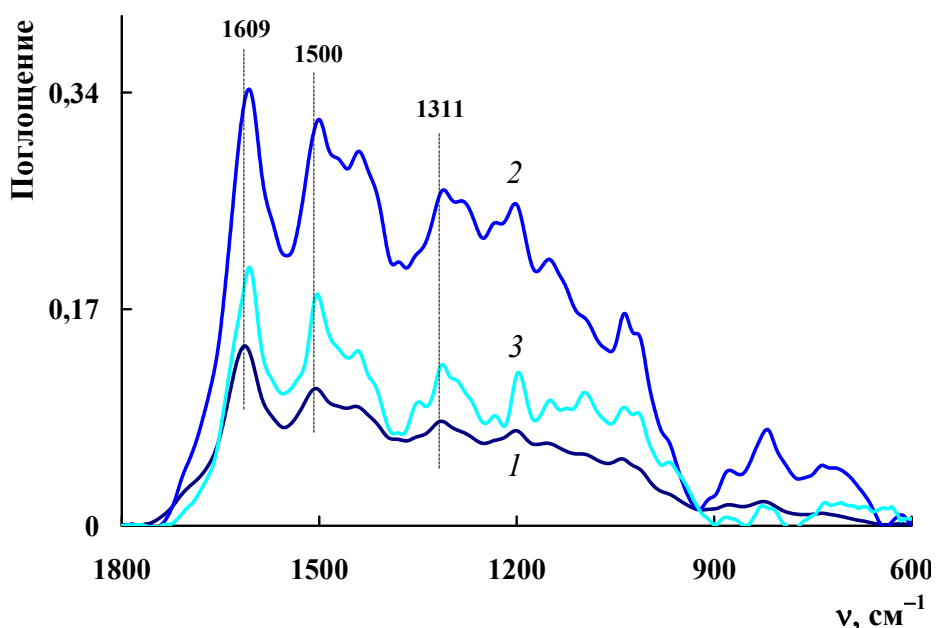


Рис. 2. ИК-спектры (ATR) ПАММФ (1) и нанокompозита ОУНТ/ПАММФ, полученного при $[\text{ОУНТ}] = 3$ (2) и 10 масс. % (3) относительно массы мономера

ра-положением фенильных колец по отношению к азоту с одновременным отщеплением аниона Cl^- и одной метильной группы от 7-диметиламино группы. Полосы поглощения в области 820 и 1287 см^{-1} обусловлены неплоскими деформационными колебаниями связей $\delta_{\text{C-H}}$ 1,2,4,5-замещенного бензольного кольца.

Характеристичными изменениями в ИК-спектрах нанокompозита по сравнению со спектром полимера являются то, что при увеличении содержания углеродных нанотрубок в ИК-спектрах (ATR) нанокompозита ОУНТ/ПАММФ (рис. 2) наблюдается сдвиг частот скелетных колебаний ПАММФ на $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$. Такое смещение полос поглощения свидетельствует о $\pi\text{-}\pi^*$ взаимодействии феназиновых звеньев ПАММФ с ароматическими структурами ОУНТ.

Данные ЯМР ВМУ ^{13}C подтверждают предложенный выше характер роста полимерной цепи. Получены спектры ПАММФ и нанокompозита ОУНТ/ПАММФ на ядрах углерода (рис. 3). В твердотельных спектрах ЯМР ВМУ ^{13}C отсутствуют сигналы в области 93 м.д., соответствующие атомам углерода групп C-NH_2 . Сигналы от разных атомов углерода в полимере практически равномерно распределены в области $110\text{--}155$ м.д. Падение сигнала в области 40 м.д. и появление сигнала в области 30 м.д. в спектре полимера указывает на то, что в процессе окислительной полимеризации 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин гидрохлорида происходит отщепление аниона Cl^- и одной метильной группы от 7-диметиламино группы с образованием поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина.

В спектрах ЯМР ВМУ ^{13}C нанокompозита ОУНТ/ПАММФ сохраняют-

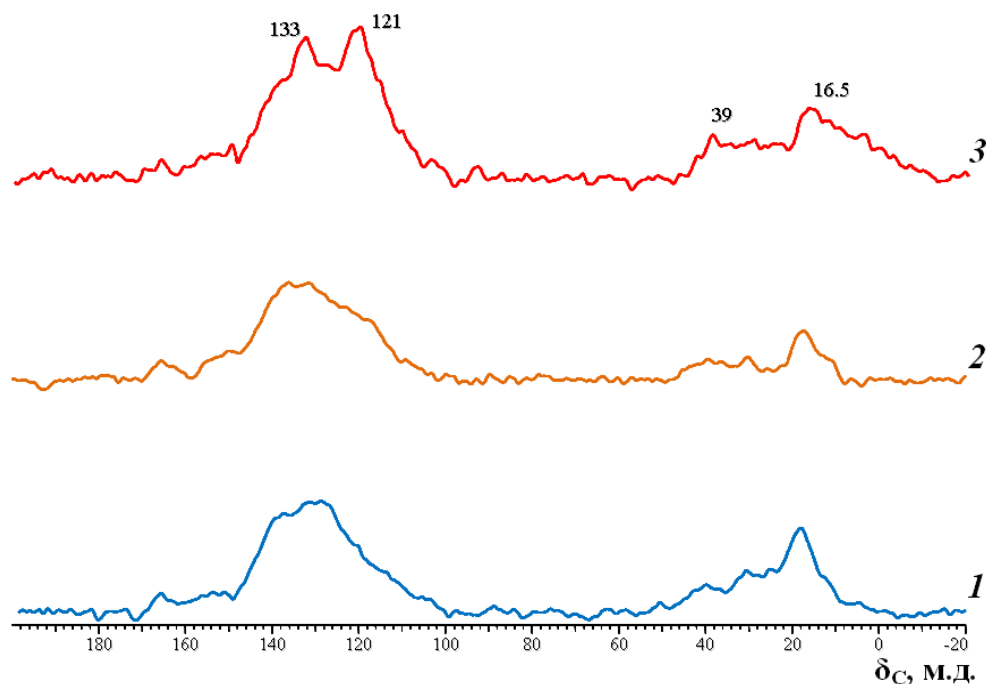


Рис. 3. Спектры ЯМР ВМУ ^{13}C ПАММФ (1) и нанокompозита ОУНТ/ПАММФ, полученного при $[\text{ОУНТ}] = 3$ (2) и 10 масс. % (3) относительно массы мономера

ся все сигналы, характеризующие полимер. Все спектры содержат широкие сигналы от 110 до 155 м.д., соответствующие углеродным центрам в бензольных кольцах. Сигналы 15–40 м.д. характеризуют метильные группы.

Характеристичными изменениями в спектрах ЯМР ВМУ ^{13}C нанокompозита ОУНТ/ПАММФ по сравнению со спектром полимера являются значительное уширение всех сигналов спектров. При увеличении содержания УНТ в наноматериале наблюдается рост интенсивности сигналов при 121 и 133 м.д., характеризующих непротонированные углеродные центры в положении к амино- и метильной группе, соответственно. Это связано с тем, что парамагнитные центры УНТ уменьшают времена релаксации T_1 атомов углерода в полимере, и ранее ненаблюдаемые четвертичные атомы углерода начинают проявляться в спектрах ЯМР при увеличении содержания УНТ.

В процессе окислительной полимеризации *in situ* АДМФГ феназиновые звенья ПАММФ обеспечивают формирование полимерных цепей в непосредственной близости к поверхности ОУНТ. По данным ПЭМ и СЭМ углеродные нанотрубки распределены в аморфной полимерной матрице (рис. 4 и 5). Отсутствие на дифрактограммах нанокompозита пика отражения углеродной фазы объясняется невозможностью получения дифракционной картины от единичной плоскости ОУНТ (рис. 6). По данным BET surface area test удельная поверхность нанокompозита ОУНТ/ПАММФ, полученного при [ОУНТ] = 1 и 2 масс. %, (15.9–17.8 м²/г) намного ниже значений удельной поверхности ОУНТ (1067.3 м²/г) и практически равна этой величине для полимера (15.9 м²/г) (табл. 1). Такие значения удельной поверхности нанокompозита объясняются как низким содержанием ОУНТ, так и способностью ПАММФ формировать пленочные покрытия на поверхности субстрата, внесенного в реакционный раствор [2].

Взаимодействие между феназиновыми звеньями ПАММФ и поверхностью ОУНТ улучшает термические свойства нанокompозита по сравнению с полимером. Термическая стабильность нанокompозита ОУНТ/ПАММФ исследована методами ТГА и ДСК. На рис. 7 показана температурная зависимость уменьшения массы нанокompозита ОУНТ/ПАММФ по сравнению с ПАММФ при нагревании до 1000 °С в токе аргона и на воздухе. Содержание в нанокompозите углеродных нанотрубок [ОУНТ] = 3 масс. % относительно массы мономера.

В табл. 2 приведены основные термические характеристики материалов. 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 (рис. 8). На термограмме ДСК нанокompозита имеется эндотермический пик при 96 °С.

В инертной среде выше 320 °С потеря массы образцов происходит постепенно. ПАММФ теряет половину первоначальной массы в инертной атмосфере при 865 °С. В нанокompозите ОУНТ/ПАММФ при этой темпе-

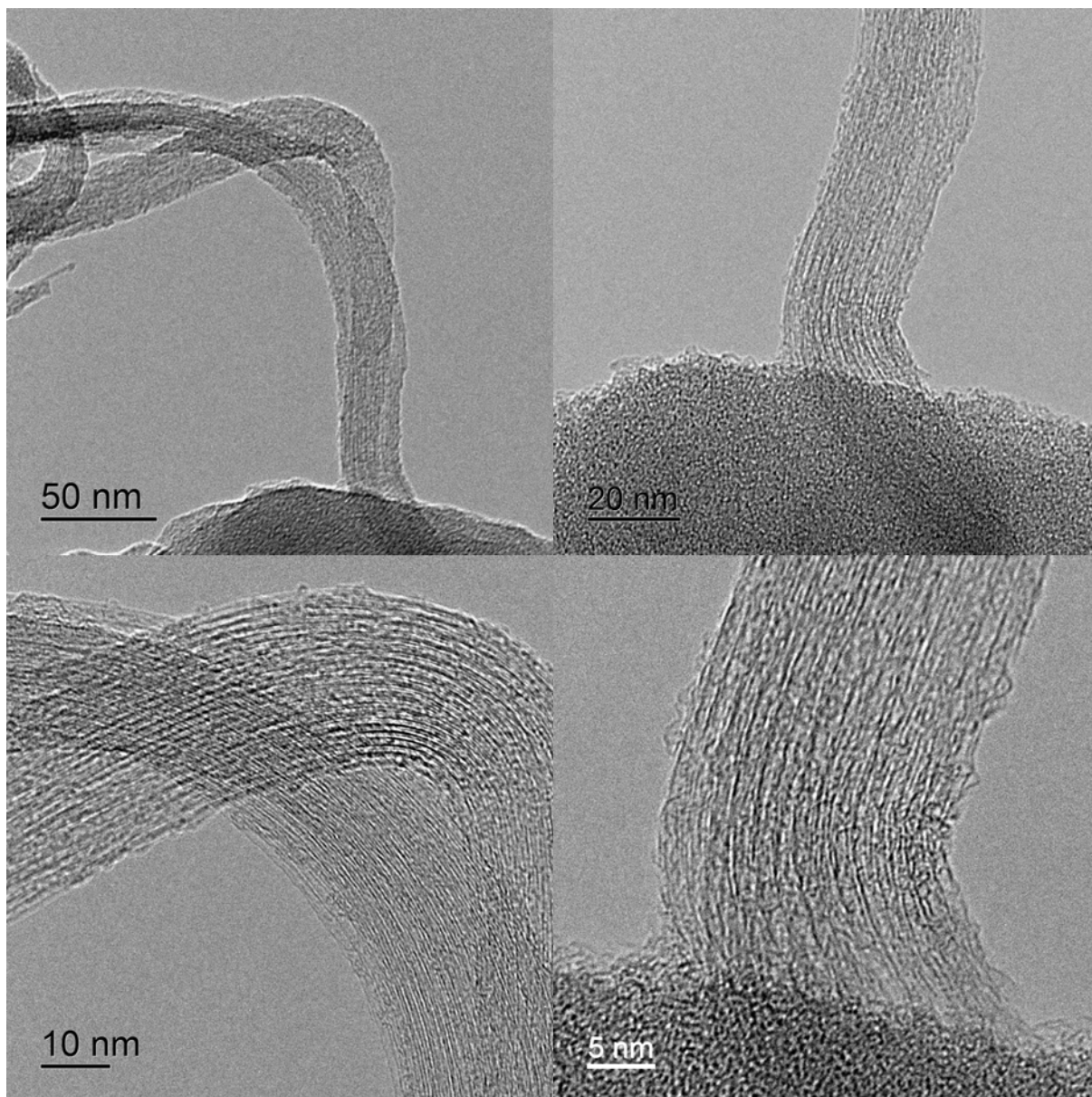


Рис. 4. ПЭМ изображения нанокompозита ОУНТ/ПАММФ, полученного при [ОУНТ] = 3 масс. % относительно массы мономера

ратуре потеря массы составляет только 41%, а при 1000 °С остаток превышает половину первоначальной массы (53%). Процессы термоокислительной деструкции начинаются при 290 °С; 50%-ная потеря массы полимера наблюдается при 474 °С, а нанокompозита – при 522 °С.

Изучены частотные зависимости ас-проводимости (σ_{ac}) нанокompозита ОУНТ/ПАММФ. Композитный материал демонстрирует постепенный рост электропроводности во всем исследуемом диапазоне частот (0.1– 10^6 Гц) (рис. 9). С ростом частоты электропроводность материала ОУНТ/ПАММФ возрастает на 6 порядков до значения 1.7×10^{-6} См/см при [ОУНТ] = 3 масс. %. Такой характер частотной зависимости проводимости свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда.

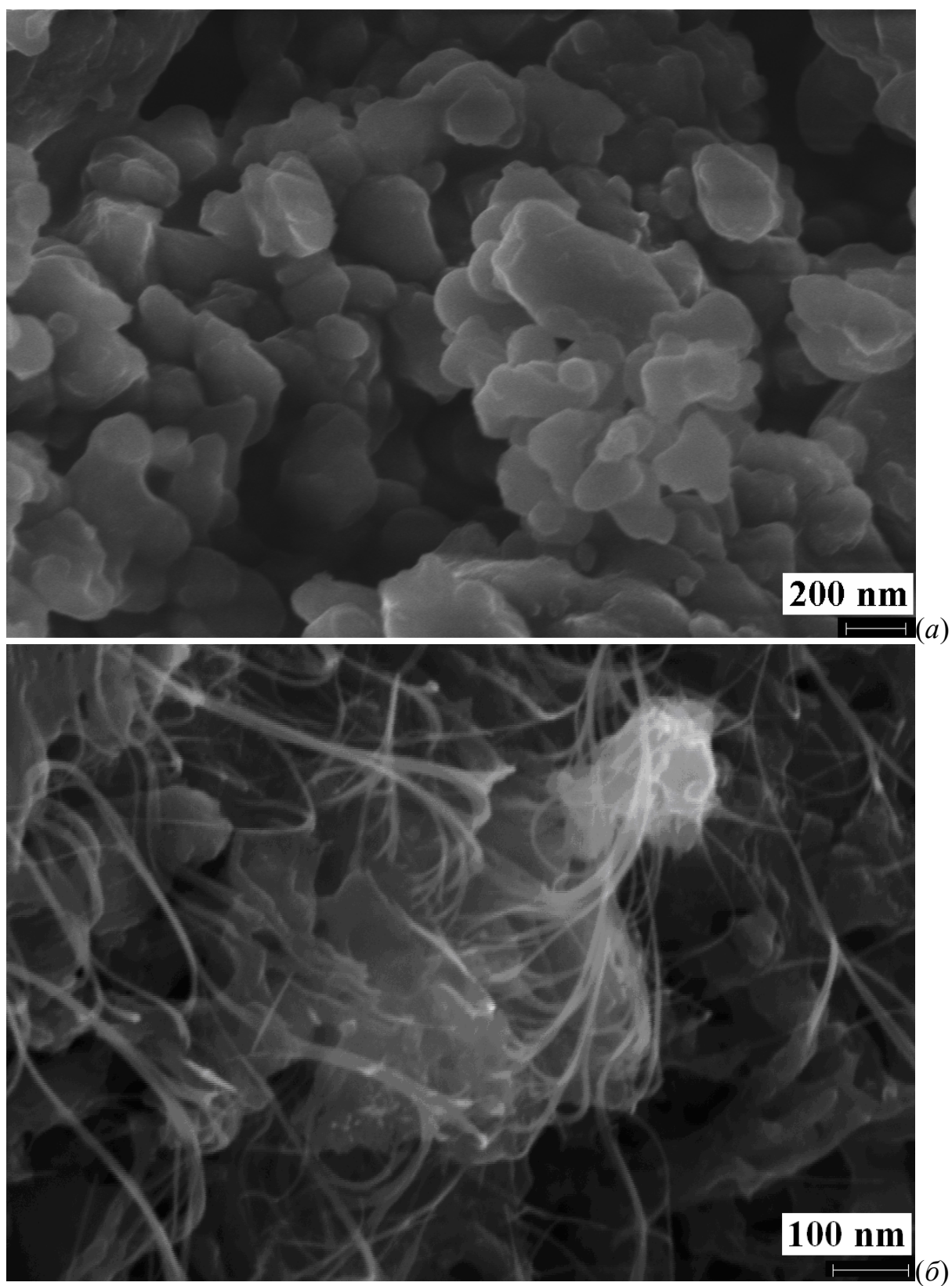


Рис. 5. СЭМ изображения ПАММФ (а) и нанокompозита ОУНТ/ПАММФ, полученного при [ОУНТ] = 10 масс. % относительно массы мономера (б)

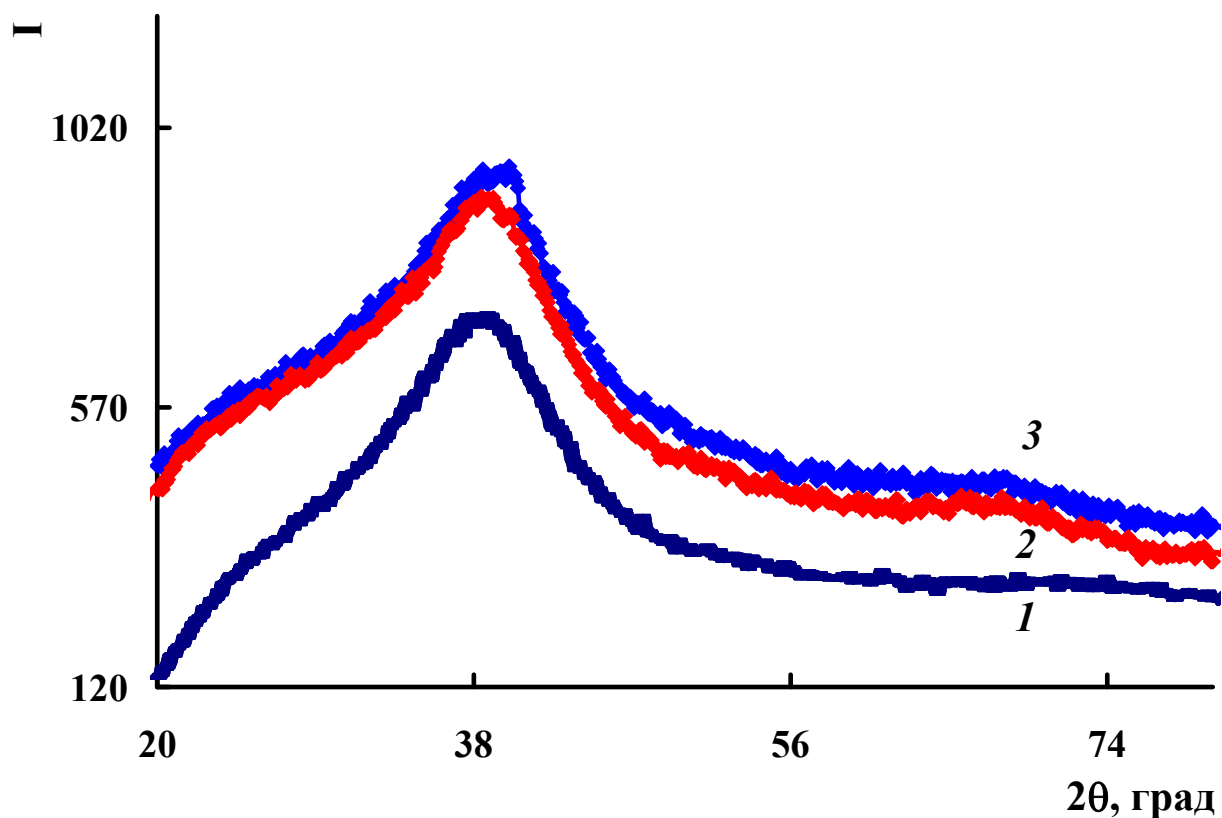


Рис. 6. Дифрактограммы ПАММФ (1) и нанокompозита ОУНТ/ПАММФ, полученного при [ОУНТ] = 2 (2) и 3 масс. % (3) относительно массы мономера

Табл. 1. Данные BET surface area test материалов

Материалы	[ОУНТ], масс. %	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, Å
ПАММФ	0	15.9	0.022	56
ОУНТ/ПАММФ	1	17.8	0.025	56
	2	15.9	0.023	57
ОУНТ	100	1067.3	1.073	40

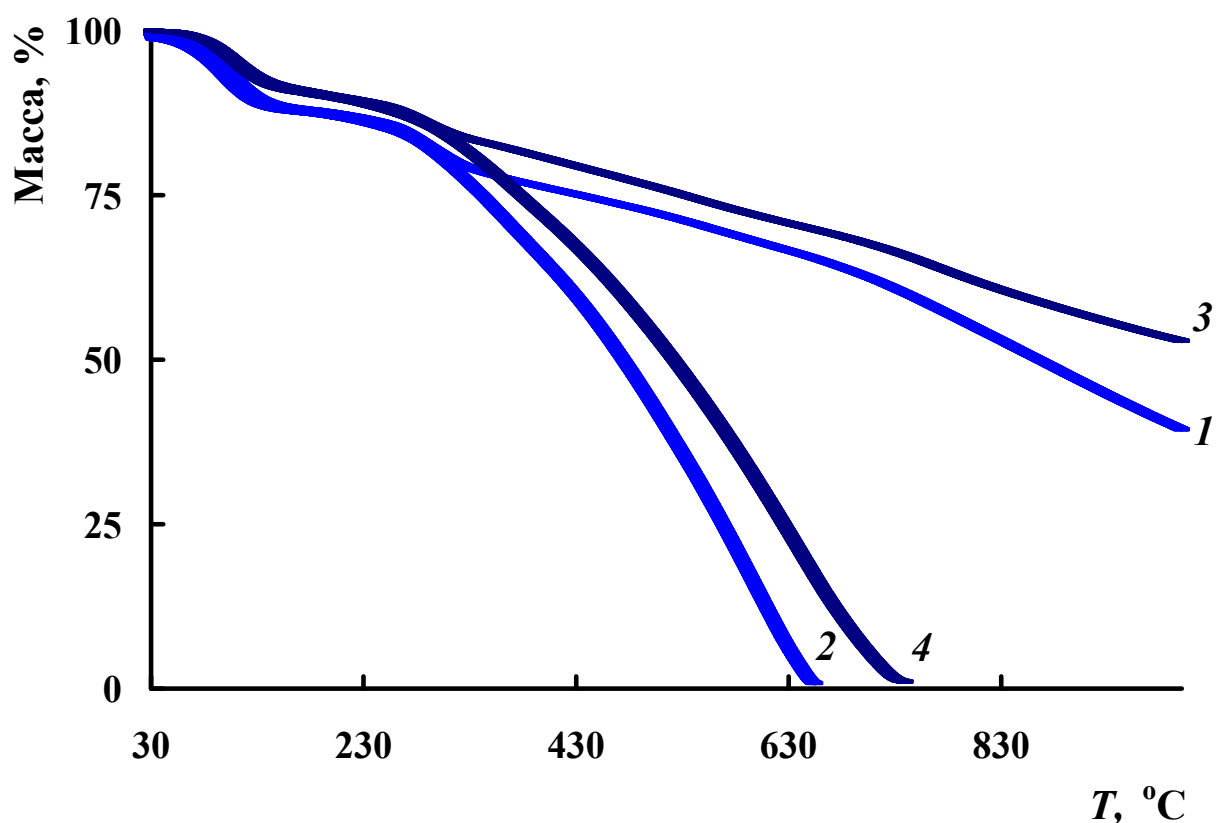


Рис. 7. Уменьшение массы ПАММФ (1, 2) и нанокompозита ОУНТ/ПАММФ, полученного при [ОУНТ] = 3 масс. % относительно массы мономера (3, 4), при нагревании до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин в токе азота (1, 3) и на воздухе (2, 4)

Табл. 2. Термические свойства материалов

Характеристики	ПАММФ	ОУНТ/ПАММФ
* $T_{5\%}$, °C	87 / 96	110 / 113
** $T_{50\%}$, °C	474 / 865	522 / >1000
***Остаток, %	0 / 39	0.98 / 53

* $T_{5\%}$, ** $T_{50\%}$ – 5 и 50% потери массы (Air / Ar),

***остаток при 1000 °C (Air / Ar). [ОУНТ] = 3 масс. %.

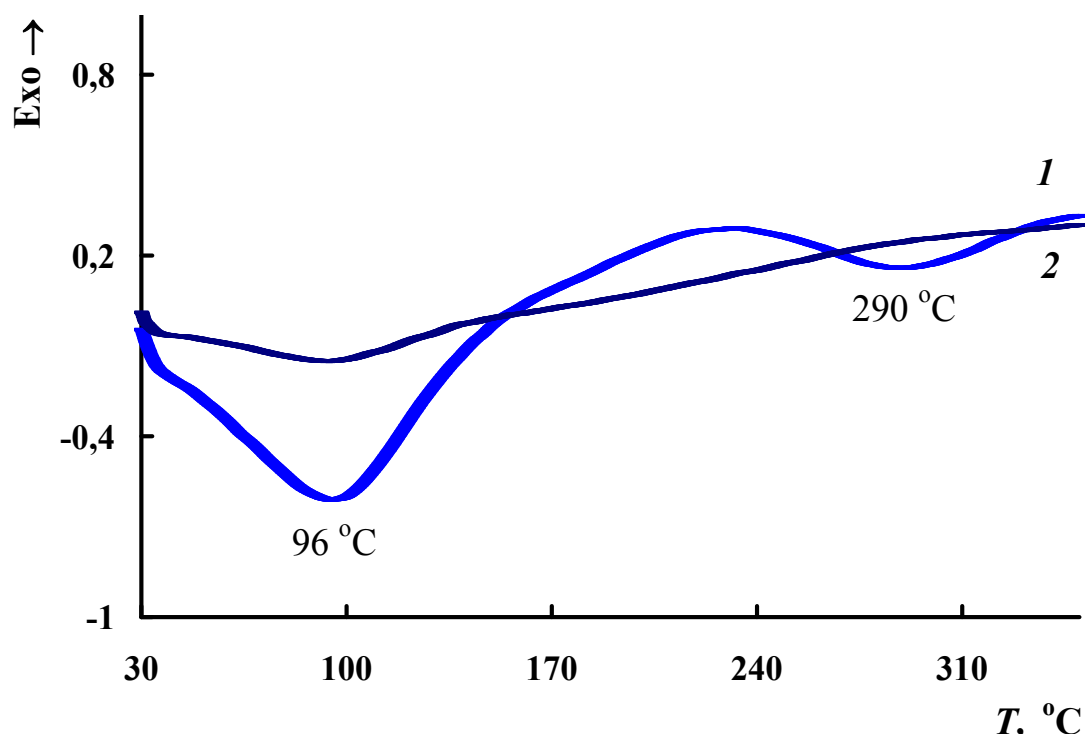


Рис. 8. ДСК-термограммы нанокompозита ОУНТ/ПАММФ, полученного при [ОУНТ] = 3 масс. % относительно массы мономера, при нагревании в токе азота до 350 °C со скоростью 10 °C/мин (1 – первое нагревание, 2 – второе нагревание)

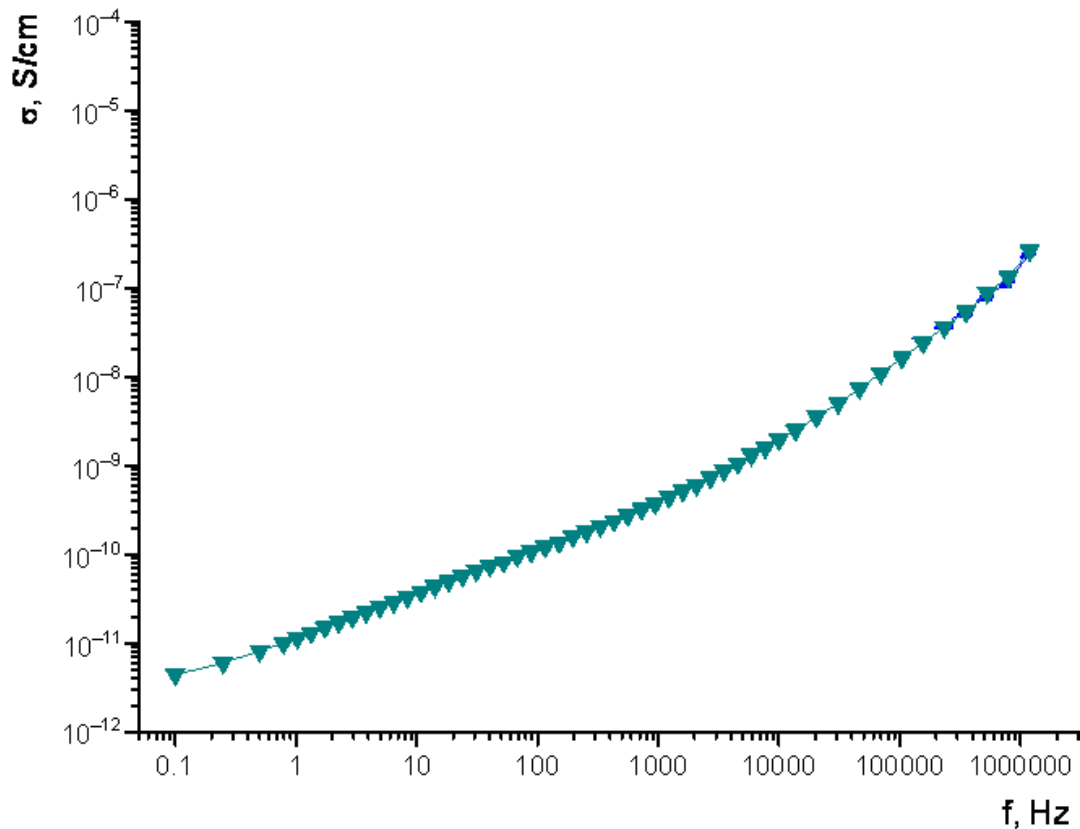


Рис. 9. Зависимость проводимости нанокompозита ОУНТ/ПАММФ, полученного при [ОУНТ] = 3 масс. %, от частоты переменного тока

Таким образом, впервые получен гибридный наноматериал на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина (ПАММФ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Формирование гибридного нанокompозита включает закрепление мономера на поверхности ОУНТ с последующей окислительной полимеризацией *in situ* в нейтральной среде в водном растворе ацетонитрила. Методами ИК Фурье спектроскопии и ЯМР ВМУ ^{13}C установлено, что в ходе окислительной полимеризации 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин гидрохлорида (нейтрального красного) в присутствии ОУНТ рост полимерной цепи осуществляется путем присоединения С–N между 3-амино группами и *para*-положением фенильных колец по отношению к азоту с одновременным отщеплением аниона Cl^- и одной метильной группы от 7-диметиламино группы. Полученный нанокompозитный материал ОУНТ/ПАММФ является термостабильным и электропроводящим. Электрические свойства обусловлены природой полимерного компонента гибридного наноматериала и присутствием углеродных нанотрубок.

Работа выполнена в ИНХС РАН (№ 79) в рамках Госзадания ФАНО России.

Литература

1. Озкан С. Ж., Карпачева Г. П. «Гибридный материал на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина и одностенных углеродных нанотрубок и способ его получения». Патент РФ № 2635606 С2; опубл. 14.11.2017.
2. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Колягин Ю.Г. Полимеры на основе 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин гидрохлорида: синтез, структура и свойства. // Высокомолек. соедин. Б. 2015. Т.57. № 2. С. 113-123.

YBRID ELECTRICALLY CONDUCTIVE MATERIAL BASED ON POLY-3-AMINE-7-METHYLAMINE-2-METHYLPHENAZINE AND SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P.

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow

A polymer-carbon hybrid nanocomposite based on thermostable electroactive poly-3-amine-7-methylamine-2-methylphenazine (PAMMP) and single-walled carbon nanotubes (SWCNT) was synthesized for the first time via in situ oxidative polymerization. The SWCNT/PAMMP nanocomposite material was characterized by means of FTIR spectroscopy, solid state HRMAS (high-resolution magic angle spinning) ^{13}C NMR spectroscopy, X-ray diffraction, TEM and FE-SEM, DSC and TGA. The chemical structure of the synthesized SWCNT/PAMMP nanocomposite, as well as its thermal and electrical properties under different synthesis conditions were studied.

АНАЛИЗ ВОЛЬТ-ФАРАДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУР
«ЭЛЕКТРОЛИТ-ДИЭЛЕКТРИК-ПОЛУПРОВОДНИК»,
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ АДсорбЦИИ
ПОЛИКАТИОННЫХ И ПОЛИАНИОННЫХ МОЛЕКУЛ

Козловский А.В., Стецюра С.В.

СГУ имени Н.Г. Чернышевского, Саратов

Исследовано изменение вольт-фарадных характеристик (ВФХ) структуры «электролит-полупроводник» при фотостимулированной по-слойной адсорбции (ФСА) молекул полиэтиленимина (ПЭИ) и фермента глюкозооксидазы (GOx). Показано, что в зависимости от типа проводимости кремниевой подложки, ФСА молекул GOx может привести как к увеличению (для n-Si/ПЭИ), так и к уменьшению (для p-Si/ПЭИ) сдвига ВФХ, что объясняется увеличением и уменьшением молекул фермента на поверхности, соответственно.

Физические принципы, лежащие в основе емкостных методов, изучали многие иностранные и отечественные авторы [1,2], поскольку анализ емкостных характеристик (вольт-фарадных, частотных и т.д.) дает много ценной информации о полупроводниковой структуре. В частности, по вольт-фарадным характеристикам (ВФХ) можно определять не только различные параметры полупроводников, но и получать сведения о границах раздела и приграничных слоях. В основе вольт-фарадных методов лежит электронная теория приповерхностной области объемного заряда и дифференциальной емкости [2], на которую также опирается особая группа емкостных методов по изучению систем электролит-полупроводник [3-6]. Так, например, величина потенциала плоских зон (ППЗ), получаемая из анализа ВФХ, может использоваться для количественного описания кинетики электрохимической реакции и строения перехода электролит-полупроводник [7].

У. Браттейн и Ч. Гаррет в середине прошлого века [8] показали определяющую роль полупроводника (Ge) в возникновении фотопотенциала и эффекта выпрямления при контакте Ge с электролитом. С тех пор исследования характеристик структуры «электролит-диэлектрик-полупроводник» ведутся достаточно интенсивно. Показано, что переход «электролит – полупроводник» представляет собой контакт 2-х проводящих сред, поэтому часть его свойств аналогична свойствам контакта «полупроводник – металл» или контакта двух полупроводников [9]. Вместе с тем, рассматриваемый переход — это контакт сред с принципиально различным характером проводимости (электронной и ионной) и различным агрегатным состоянием (твердым и жидким), и поэтому он обладает рядом специфических особенностей, что делает актуальным изучение особенностей ВФХ структуры «электролит-диэлектрик-полупроводник». Кроме того, в отли-

чие от металлов, в которых при контакте с электролитом все носители заряда локализованы на поверхности, в полупроводниках свободных носителей заряда значительно меньше, что приводит к перераспределению свободных электронов и дырок вблизи поверхности и образованию области пространственного заряда. В работе [8] предположили, что для полупроводников распределение свободных электронов и дырок в поле двойного слоя полностью аналогично распределению ионов электролита в теории Гуи - Чепмена [10]. Но важным отличием является то, что в электролите существуют только два типа зарядов – анионы и катионы, и оба они присутствуют в равных концентрациях. В полупроводнике же, помимо подвижных зарядов (электронов и дырок), существуют также неподвижные (доноры и акцепторы). Это влечет за собой ряд особенностей в интерпретации ВФХ систем «электролит-диэлектрик-полупроводник».

В нашем исследовании анализ ВФХ систем «электролит-диэлектрик-полупроводник» проводился с целью изучения эффекта фотостимулированной адсорбции (ФСА) синтетического полимера полиэтиленimina (ПЭИ) и молекул фермента глюкозооксидазы (GOx) из раствора на кремниевую подложку. Подобные структуры широко используются в качестве биосенсоров [11], в которых полупроводник является трансдьюсером.

Фотостимуляция послойной адсорбции полиэлектролитных молекул, как показали наши предыдущие исследования [12, 13], приводит к уменьшению шероховатости слоя осажденного ПЭИ [12], увеличению или уменьшению (в зависимости от типа проводимости полупроводника) поверхностной плотности осажденных молекул GOx [13, 14]. Также были получены интересные экспериментальные данные, связанные с ФСА полиэлектролитных капсул [15] и наночастиц золота [16] на кремниевые подложки, предварительно модифицированные ПЭИ.

Электрофизические характеристики сенсорных структур, полученных с помощью ФСА, изучены явно недостаточно. Ранее нами сообщалось о вольт-амперных характеристиках структур n-Si/SiO₂/ПЭИ, измеренных как методом туннельной микроскопии [16], так и с помощью металлических контактов [17]. В [13] представлены результаты расчета по частотным зависимостям емкости структуры Si/SiO₂/ПЭИ времени релаксации заряда так называемых ”быстрых“ ПЭС на границе Si/SiO₂.

В данной работе для эксперимента использовались пластины монокристаллического n- и p- Si. Подложки кипятили в перокисно-аммиачном растворе 10 минут при 75 °С и промывали деионизированной водой. Такая обработка приводит к «обновлению» естественного слоя окисла и поверхность Si приобретает отрицательный заряд в деионизированной воде из-за активации ОН-групп. Полученные подложки Si далее монтировали в электрохимическую ячейку для последующих измерений. ПЭИ с молекулярной массой 25 кДа растворяли в деионизированной воде до концентрации 1 мг/мл. Раствор NaCl с концентрацией 150 мМ использовали в качестве

электролита во всех электрохимических измерениях. В ячейку с образцом доливали раствор NaCl и ожидали 30 минут для достижения равновесия системы. Через 30 минут измеряли ВФХ сначала немодифицированных образцов [4], а затем ВФХ образцов после адсорбции ПЭИ в темноте или при освещении галогенной лампой. Время адсорбции составляло 10 мин. Далее на поверхность структуры Si/SiO₂/ПЭИ из раствора с концентрацией 0,5 мг/мл наносили фермент GOx.

На рис. показаны кривые ВФХ для p-Si и n-Si подложек, измеренные до и после нанесения ПЭИ в темноте и при освещении, а также после ФСА молекул GOx на структуры n-Si/SiO₂/ПЭИ и p-Si/SiO₂/ПЭИ. Из рис. видно, что ВФХ сдвигаются вдоль оси напряжений к более отрицательным значениям после осаждения ПЭИ, и это не зависит от типа проводимости Si. Величина сдвига ППЗ на ВФХ коррелирует с количеством адсорбированных молекул полиэлектролита. Таким образом, в случае p-Si ФСА ПЭИ увеличивает смещение ППЗ на 45% по сравнению с осаждением ПЭИ в темноте. В то время как для n-Si ППЗ сдвигается на 29% больше по сравнению с осаждением ПЭИ в темноте. В случае адсорбции последующего слоя GOx ВФХ сдвигается вправо независимо от типа проводимости Si. При этом

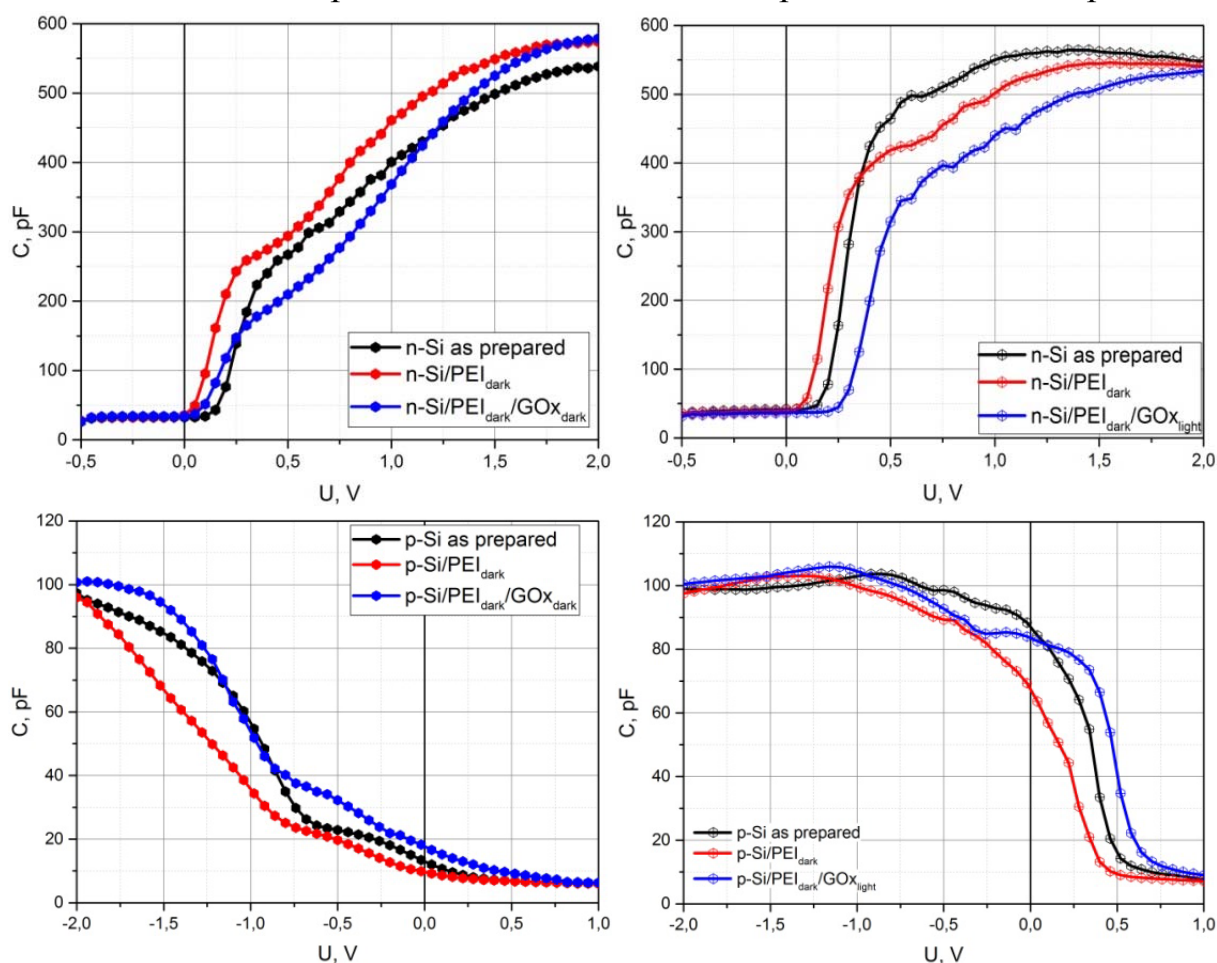


Рис. ВФХ при частоте 1 кГц для ЭДП-структур на основе n-Si (a-b) и p-Si (c-d) с слоем PEI и слоем фермента GOx, адсорбированным в темноте и при освещении

для структур на p-Si ФСА GOx уменьшает сдвиг ППЗ на 21% по сравнению с нанесением GOx в темноте. Для структур на n-Si ФСА GOx увеличивает сдвиг ППЗ на 124 % по сравнению с нанесением GOx в темноте. Это можно объяснить уменьшением в 1-ом случае и увеличением во 2-ом числа адсорбированных молекул GOx в результате перезарядки «быстрых» состояний на границе Si/SiO₂ и «медленных» состояний на границе SiO₂/ПЭИ, что приводит к уменьшению для p-Si или увеличению для n-Si электростатического взаимодействия между молекулами GOx и поверхностью структуры Si/SiO₂/ПЭИ.

Таким образом, показано, что освещение Si в процессе нанесения молекул ПЭИ из водного раствора увеличивает сдвиг ППЗ на 29-45 % по сравнению с темновой адсорбцией. Более того, по ВФХ видно, что в зависимости от типа проводимости кремния число адсорбированных молекул GOx может увеличиться (для n-Si/ПЭИ) или уменьшиться (для p-Si/ПЭИ) при освещении Si в процессе адсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №. 16-08-00524.

Литература

1. Blood P., Orton J. The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States. London: Academ. Press, 1992. - 735 p.
2. Павлов, Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высш. Шк., 1987. - 239 с.
3. Берман Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981. - 176 с.
4. Коноров П.П., Яфясов А.М. Физика поверхности полупроводниковых электродов. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2009. - 529 с.
5. Соболев М.М., Ковш А.Р., Устинов В.М. и др. Нестационарная спектроскопия глубоких уровней в лазерных структурах InAs/GaAs с вертикально связанными квантовыми точками. // ФТП. - 1997. - Т. 31, № 10. - С. 1249–1255.
6. Шашкин В.И., Каретникова И.Р., Мурель А.В. и др. Простой метод восстановления тонкой структуры легирования полупроводников из C-V измерений в электрохимической ячейке. // ФТП. - 1997. - Т. 31, № 8. - С. 926–930.
7. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников: новые проблемы и перспективы. // Успехи химии. - 1983. - Т. 52, № 4. - С. 563 - 595.
8. Brattain W. H., C.G.B. Garrett C. G. B. Experiments on the Interface between Germanium and an Electrolyte. // Bell Syst. Tech. J. - 1955. - V. 34, № 1. - P. 129 -176.
9. Гуревич, Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. - 312 с.

10. Memming R. Semiconductor Electrochemistry. 2nd edition. — Weinheim: WILEYVCH, 2015. - 484 p.
11. Poghossian A., Abouzara M., Amberger F., Mayer D., Han Y., Ingebrandt S., Offenhäusser A., Schöning M. Field-effect sensors with charged macromolecules: Characterisation by capacitance–voltage, constant-capacitance, impedance spectroscopy and atomic-force microscopy methods // Biosensors and Bioelectronics. – 2007. - Vol. 22. – p. 2100-2107
12. Маляр И. В., Santer S., Стецюра С. В. Влияние освещения на параметры полимерного покрытия, осаждаемого из раствора на полупроводниковую подложку. // ПЖТФ. - 2013. - Т. 39, № 14. - С. 69-76.
13. Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В. Влияние типа проводимости кремниевой подложки на эффективность метода фотостимулированной адсорбции полиэлектролитов. // Письма в ЖТФ. – 2017. - Т. 43, № 8. - С. 26-33.
14. Стецюра С.В., Козловский А.В. Влияние фотоэлектронных процессов в полупроводниковой подложке на адсорбцию поликатионных и полианионных молекул. // ПЖТФ. – 2017. - Т. 43, № 6. - С. 15 - 22.
15. Маляр И.В., Гуслякова О.И., Митин Д.М., Стецюра С.В. Управляемая электрическим полем адсорбция микрокапсул при создании планарных структур. // ПЖТФ. – 2018. -, Т. 44, №. 4. - С. 9-16.
16. Malyar I. V., Gorin D. A., Santer S. and Stetsyura S. V. Photo-assisted adsorption of gold nanoparticles onto a silicon substrate/ // Appl. Phys. Lett. – 2017. - V. 110, № 13. – P. 133104-1 - 133104-4.
17. С.В. Стецюра, А.В. Козловский, И.В. Маляр Электрическая пассивация поверхности кремния полиэлектролитным покрытием. // ПЖТФ. – 2015. - Т. 41, № 4. - С. 24-32.

ANALYSIS OF CAPACITANCE-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF "ELECTROLYTE-INSULATOR-SEMICONDUCTOR" STRUCTURES FABRICATED BY PHOTOSTIMULATED ADSORPTION OF POLYCATIONIC AND POLYANIONIC MOLECULES

Kozlowski A.V., Stetsyura S.V.

Saratov State University, Saratov

The change in the capacitance-voltage characteristics (C-V curve) of the "electrolyte-insulator-semiconductor" structures fabricated by photo-stimulated adsorption (PSA) of polyethyleneimine (PEI) molecules and glucose oxidase (GOx) enzyme was investigated. It was shown that, depending on the type of Si conductivity, the PSA of GOx molecules either increases (for n-Si/PEI) and decreases (for p-Si/PEI) the C-V shift, which is explained by the increase and decrease of enzyme molecules on the surface, respectively.

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ГАЗОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЛЕНОК-КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА

Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Перепечина Т.А., Митрохин В.И.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

В работе рассматриваются электрофизические и газочувствительные свойства пленок-композитов на основе SnO_2 с добавкой иттрия

Нанокристаллический диоксид олова среди полупроводниковых оксидов нашел наибольшее практическое применение. Уникальность диоксида олова как материала для газовых сенсоров вызвана рядом его фундаментальных физических и химических свойств. Во-первых, он является широкозонным полупроводником n-типа проводимости, вследствие чего электропроводность SnO_2 оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности как раз в той области температур 300–800 К, для которой на поверхности оксидов наблюдаются окислительно-восстановительные реакции. Во-вторых, поверхность диоксида олова обладает высокими адсорбционными свойствами и реакционной способностью, которые обусловлены наличием свободных электронов в зоне проводимости полупроводника, поверхностных и объемных кислородных вакансий, а также активного хемосорбированного кислорода [1].

Проводилось исследование пленки-композита на основе оксида олова на подложке из стекла, изготовленные методом реактивного ионно-лучевого распыления на переменном токе в атмосфере аргона на установке, созданной на основе вакуумного напылительного поста УВН-2Н.

Цель данной работы - исследование газовой чувствительности пленок композитов на основе SnO_2 с добавкой иттрия.

Для напыления пленок использовался метод ионно-лучевого распыления составных мишеней, который позволяет получать в одном процессе напыления композиты в широком интервале составов.

Для определения элементного состава образцы исследовались на микроанализаторе JEOL JXA-840. Содержание Sn изменяется вдоль мишени от 48 % ат. в образце № 1 до 59 % ат. в образце № 15. Содержание Y изменяется вдоль мишени от 6 % ат. в образце № 1 до 0,36 % ат. в образце № 15 (рис. 1).

После ионно-лучевого напыления исследованы оптические свойства исследуемых образцов до и после изотермического отжига (1 час при 400 °С). После изотермического отжига происходит осветление и кристаллизация образцов (рис. 2).

Кристаллизация подтверждается и температурной зависимостью внутреннего трения исследуемого образца на подложке из кремния (рис. 3).

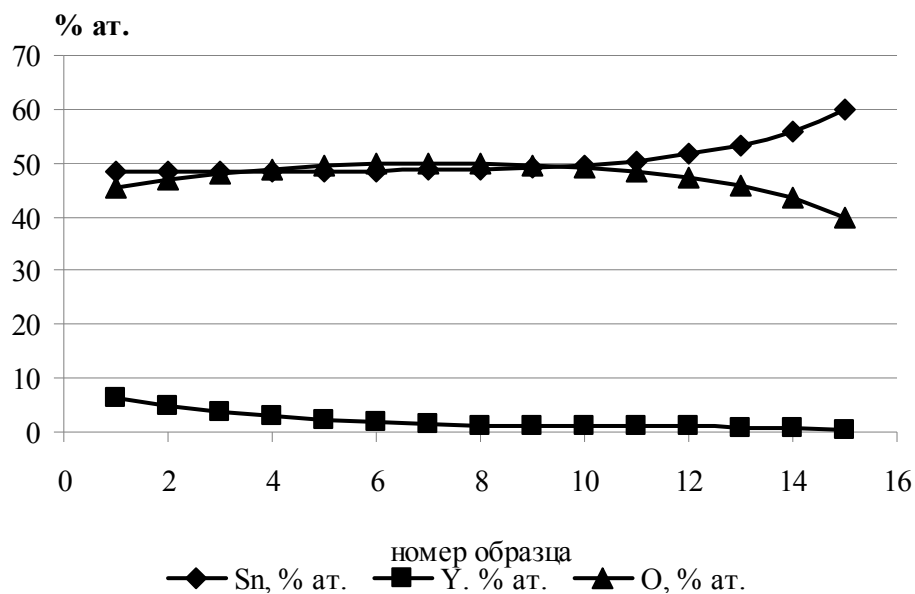


Рис. 1. Элементный состав пленки на основе SnO_2 с добавкой иттрия

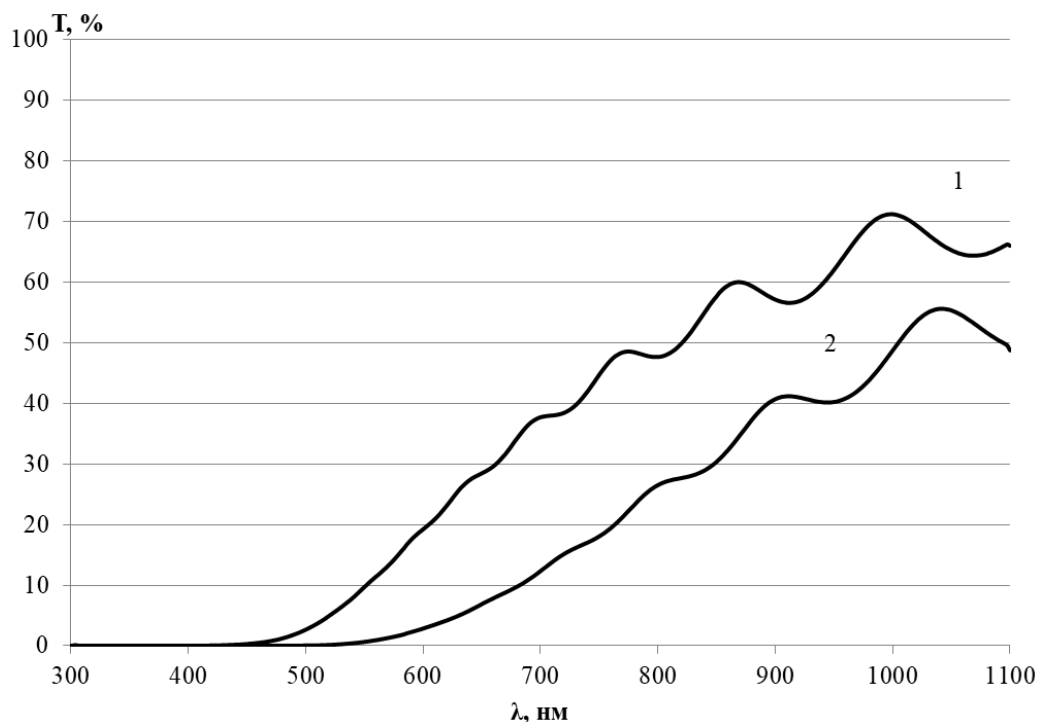


Рис. 2. Спектр оптического пропускания пленки композита на основе SnO_2 с добавкой 3,6 % ат. иттрия (2 – до отжига, 1 – после отжига)

Газовая чувствительность $S = R_B/R_G$ (R_B – сопротивление пленки на воздухе, R_G – сопротивление пленки при присутствии паров исследуемого газа в воздухе) исследовалась в интервале температур от 20 до 400 °С при присутствии паров этилового спирта с концентрацией 3000 ppm в воздухе. Измерения проводились на автоматизированной установке с использованием двухканального программного ПИД-регулятора ОБЕН ТРМ 151, измерителя двухканального ОБЕН ТРМ200, данные обрабатывались с помощью MasterSCADA.

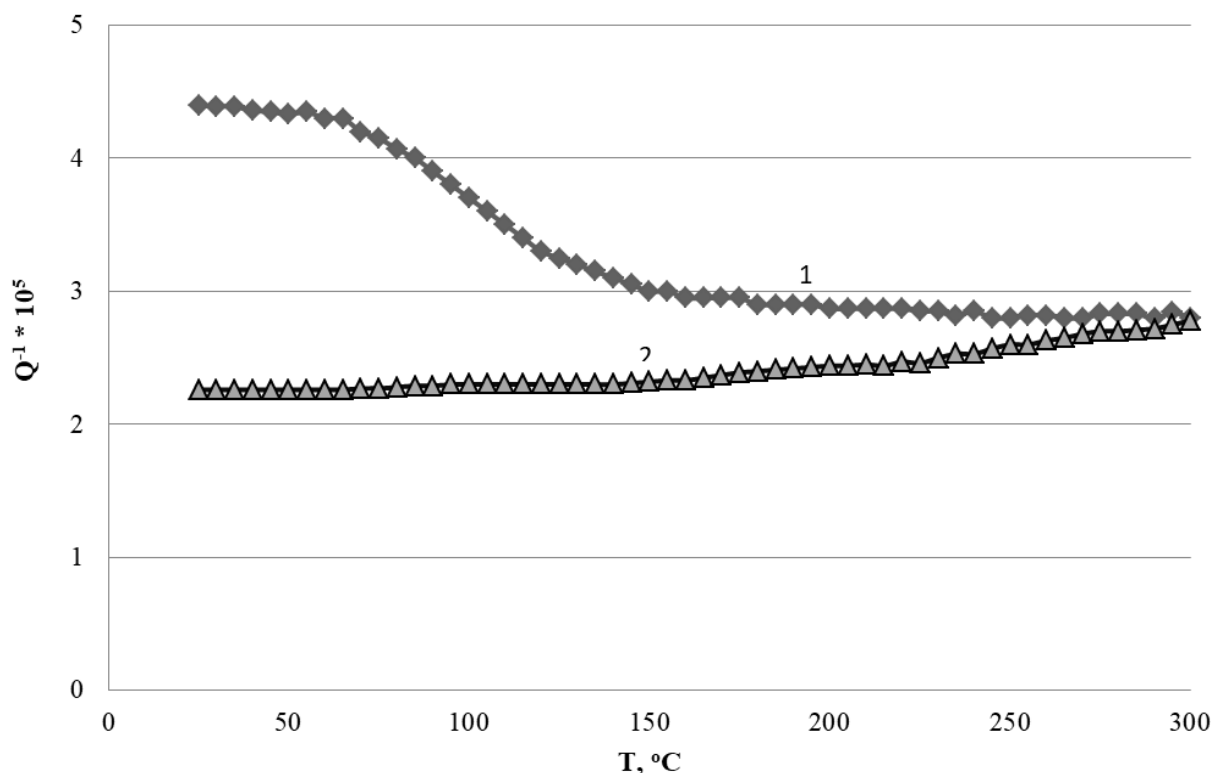


Рис. 3. Температурная зависимость внутреннего трения пленки композита на основе SnO_2 с добавкой 3,6 % ат. иттрия (1 – до отжига, 2 – после отжига)

Температурная зависимость поверхностного сопротивления имеет характерный для полупроводников на основе оксидов металлов экспоненциальный вид. Экспоненциальный характер указанной зависимости может являться результатом освобождения электронов с уровней собственных доноров, а также следствием барьерного механизма проводимости. Снималась температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок в воздухе и в парах этанола. По полученным результатам строилась зависимость газовой чувствительности S_g от температуры и определялась максимальная температура газовой чувствительности (рис. 4). Так для пленки композита на основе SnO_2 с добавкой 3,6 % ат. иттрия температура максимальной чувствительности равна 260 °C.

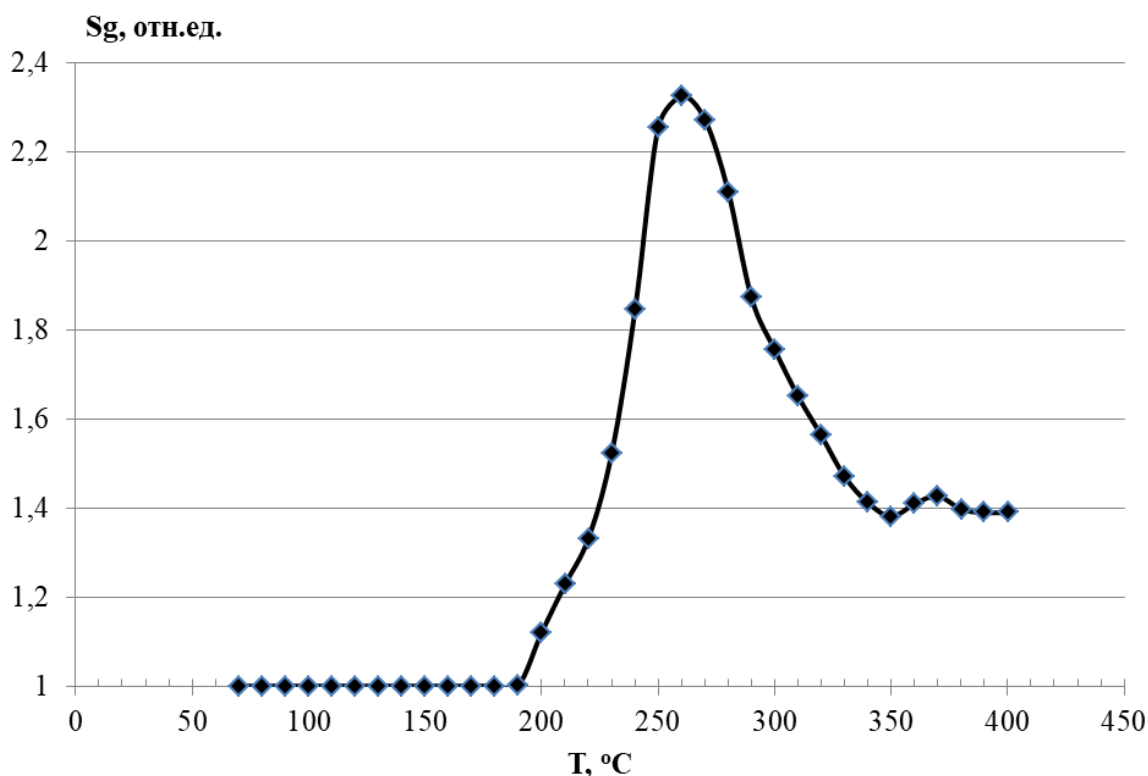


Рис. 4. Температурная зависимость газовой чувствительности при присутствии паров этилового спирта с концентрацией 3000 ppm в воздухе

Литература

1. Рембеза С.И. Влияние поверхностной модификации катализаторов на газовую чувствительность пленок $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$ / Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева, В.М.К. Аль Тамееми // Физика и техника полупроводников, 2015, т. 49, вып. 9, С. 1273 – 1277.

TO INCREASE THE SELECTIVITY OF THE GAS SENSITIVITY OF THE FILMS OF COMPOSITES BASED ON TIN DIOXIDE

Rembeza S.I., Kosheleva N.N., Perepetchina T.A., Mitrohin V.I.

Voronezh State Technical University, Voronezh

The paper deals with the electrophysical and gas-sensitive properties of composite films based on SnO_2 with the addition of Y.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ
 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$, СИНТЕЗ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ И ИХ НАНОТОЛЩИННЫХ
ПЛЕНОК ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Абдулзаде Н.Н.¹, Алиев И.И.^{1,2}, Аскерова П.А.¹, Ахмедова Д.А.¹,
Заманова А.К.¹, Мурсакулов Н.Н.¹, Сабзалиева Ч.Э.¹

¹Институт физики НАН Азербайджана, Баку,

²Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева
НАН Азербайджана, Баку

Введение. Альтернативным материалом для Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSS) в последнее время рассматриваются тонкие пленки $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})(\text{S,Se})_4$, содержащие материалы, такие как Zn и Sn, которые имеют изобильные запасы в природе. Эти материалы со структурой кестерита исследуются в эти дни многими сообществами, специализирующимися в области фотовольтаики. Материалы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ CZTS со структурой кестерита могут быть получены из CuInS_2 со структурой халькопирита, заменой их составляющих - атомов индия и галлия цинком и оловом соответственно.

Соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SeS})_4$ являются прямозонными полупроводниками со значением оптической ширины запрещенной зоны (от 0,8 до 1,7 эВ), близкой к оптимальной величине, требуемой для эффективного поглощения света и обладают р-типом электрической проводимости, что почти идеально для солнечных элементов на моно- и гетеропереходах [1]. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) имеет почти идеальную прямую запрещенную зону с $E_g \sim 1,5$ эВ, что может поглощать большую часть видимой части солнечного спектра, а также имеет высокий коэффициент поглощения (10^4 см^{-1}).

Тонкие пленки из CZTS не содержат ни редких металлов, ни токсичных материалов, и в сочетании с буферным слоем без кадмия, мы можем ожидать, что эти солнечные батареи будут иметь полностью нетоксичную технологию получения.

Нами нанотолщинные и тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SeS})_4$ с толщинами более 1 мкм получались методом магнетронного распыления из двух магнетронов со смещенными друг к другу магнитными системами. В качестве мишеней в данном случае использовались материалы из $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Качество и кристалличность, а также однородность этих материалов в качестве мишени имеет немаловажное значение. Разработка технологии получения массивных полупроводников с кестеридной кристаллической структурой является актуальной задачей. Для разработки этой технологии в работе методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализа, а также путем измерения микротвердости и плотности исследованы физико-химические свойства сплавов системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ и построена ее фазовая диаграмма. Установлено, что диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ является квазибинарным, эвтек-

тического типа. В системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ образуется одно соединение состава $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 при комнатной температуре доходят до составов 5 мол. % ZnS . Изучены температурные зависимости их удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС.

Создание физико-химических основ получения многокомпонентных фаз с заданными характеристиками требует изучения фазовых диаграмм в соответствующих системах.

В литературе имеются многие данные о взаимодействии халькогенидов меди, олова и цинка по тройным и четверным системам [2-6]. В системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ исследованы сплавы некоторых составов, однако диаграмма состояния не изучена.

В настоящей работе приводятся условия синтеза и результаты исследования некоторых физико-химических свойств полученных новых фаз. Исходные компоненты характеризуются следующими данными: Cu_2SnS_3 плавится конгруэнтно при 875°C и кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a=5,42 \text{ \AA}$; $c=10,88 \text{ \AA}$, пр.гр. P1, плотность $\rho=5,02 \text{ г/см}^3$, микротвердость $H\mu=3500 \text{ МПа}$ [7]. Соединение ZnS плавится конгруэнтно при 1830°C и кристаллизуется к типу сфалерита с параметрами кубической решетки: $a=5,41 \text{ \AA}$ [8].

Экспериментальная часть. Исходные компоненты системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ были синтезированы компонентам Cu_2SnS_3 и ZnS в вакуированных до $0,133 \text{ Па}$ кварцевых ампулах в интервале температур $900\text{--}1200^\circ\text{C}$. С целью достижения равновесного состояния образцы системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ отжигались при 700°C в течение 200 ч. Взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенографического (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

ДТА сплавов системы были осуществлены на приборе Termoscan-2 со скоростью 10 град/мин . Были использованы калиброванные хромель-алюмелевые термопары, эталоном служил Al_2O_3 . РФА проводили на рентгеновском приборе модели D-2 PHASER с использованием в CuK_α -излучении с Ni-фильтром. МСА сплавы системы $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-TlSe}$ исследовали с помощью металлографического микроскопов МИМ-8 или MicroOptix MX 1000(T) на предварительно протравленных шлифах, полированной пастой ГОИ. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава 10 мл конц. HNO_3 :5 мл $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$, время травления 20 с. Микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0,10 и 0,20 Н. Плотность сплавов системы определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол. Измерение электропроводности и термо-ЭДС проводили обычным компенсационным методом [9, 10] на образцах в форме параллелепипеда. Погрешность измерений составляла 2,7–3,0 %.

Результаты и их обсуждение. Полученные образцы компактные, с большим содержанием Cu_2SnS_3 , цвет сплавов имеет черного, остальные сплавы серо-желтого цвета. При комнатной температуре все образцы системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ устойчивы по отношению к воде, воздуху и органическим растворителям. Сильные минеральные кислоты разлагают их. Равновесные сплавы исследовали методами физико-химического анализа до и после отжига.

Результаты ДТА показывают, что почти все эффекты зафиксированные на кривых нагревания и охлаждения, обратимые. На термограммах сплавов системы обнаружено два и три эндотермических эффекта.

Микроструктурные анализ сплавов системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ показывают, что кроме сплавов содержащих 0-6 и 50 мол. % ZnS , все сплавы двухфазные. Таким образом, выявлено, что твердые растворы на основе Cu_2SnS_3 доходят до 6 мол. % ZnS , а на основе ZnS твердые растворы практически не обнаружены. Для подтверждения данные ДТА и МСА проводили РФА сплавов системы.

На дифрактограмма состава 50 мол. ZnS (рис. 1) полученные дифракционные максимумы, по интенсивности и межплоскостным расстояниям отличаются от исходных соединений. Таким образом, рентгенографический анализ сплавов, содержащих 3, 6, 50 и 70 мол. % ZnS , подтверждают существование соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (рис. 1).

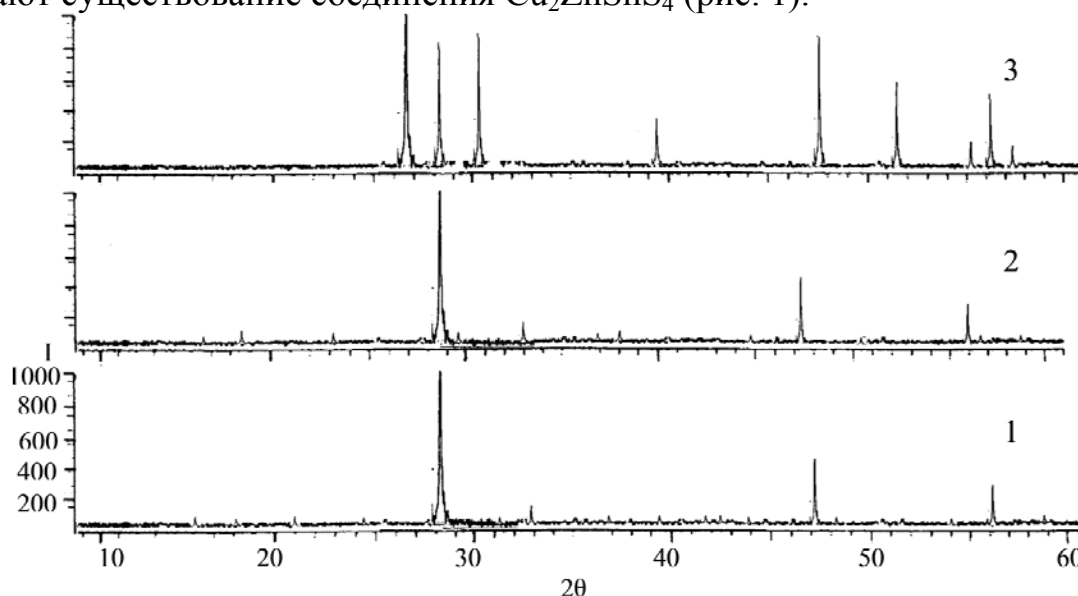


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$. 1 – Cu_2SnS_3 , 2 – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnS

На основании результатов физико-химического анализа образцов, построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ (рис.2). В системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ образуется одно новое соединение с составом $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ плавится конгруэнтно при 1060 °С. В работе [11] получены соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и рассчитаны параметры решетки. По ре-

зультатам рентгенографического анализа авторы [11] работы указывает, что соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 5,427$; $c = 10,848$ Å, пр.гр. $D_{2d}^{11}-I42m$, с плотностью $\rho = 4,55$ г/см³.

Для каждой фазы измерена микротвердость литых сплавов разреза Cu_2SnS_3 -ZnS. Получено три различных значения микротвердости, значения 3500–3700 МПа соответствует микротвердости α -фазы твердых растворов на основе Cu_2SnS_3 , значение микротвердости 1520 МПа соответствует микротвердости соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и для соединения ZnS она соответствует 1850 МПа.

Ликвидус системы Cu_2SnS_3 -ZnS состоит из трех ветвей первичной кристаллизации: α -фазы (твердые растворы на основе Cu_2SnS_3), соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и ZnS.

В интервале концентраций 0–22 мол. % ZnS по линии ликвидуса происходит первичная кристаллизация α -фазы.

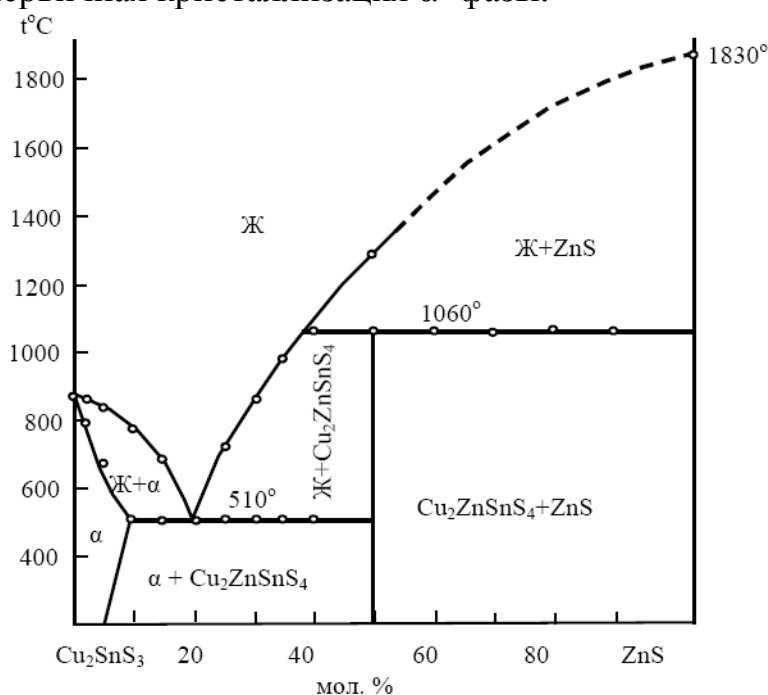


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Cu_2SnS_3 -ZnS

В пределах концентраций 22–40 мол. % ZnS из жидкости первично выделяется кристаллы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, а в интервале 40–100 мол. % ZnS первично выделяется кристаллы ZnS. В пределах 6–50 мол. % ZnS ниже линии солидуса кристаллизуется двухфазные сплавы ($\alpha + \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), в интервале 50–100 мол. % ZnS кристаллизуется двухфазные сплавы ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 + \text{ZnS}$). В системе Cu_2SnS_3 -ZnS при комнатной температуре на основе Cu_2SnS_3 образуются твердые растворы 6 мол. % ZnS. Совместные кристаллизации соединений α -фазы и $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ заканчивается в двойной эвтектике состава 22 мол. % ZnS.

Выводы. Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализа, а также путем измерения микротвердости и плотности исследованы физико-химические свойства сплавов системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ и построена ее фазовая диаграмма. Установлено, что диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ является квазибинарным, эвтектического типа. В системе $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ образуется одно соединение состава $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Работа выполнена в рамках проекта # 6848 совместной, целевой программы УНТЦ и НАНА.

Литература

1. Katagiri, H. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells. *Thin Solid Films*, V480, pp:-426-432. (2005).
2. Weber A., Krauth H., Perl S., Schubert B., Kötschau I., Schorr S., Schock H.W. Multi-stage evaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. 2009. Vol. 517. P. 2524-2526.
3. Olekseyuk, I.D. Dudchak I.V., Piskach L.V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. V. 368. P. 135-143.
4. Author links open overlay panel Wen Li, Xiuxun Han, Yun Zhao, Liang Liu, Jinqing Wang, Shengrong Yang, Tooru Tanaka $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ alloys synthesized from $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$ nanoparticles via a facile hydrothermal approach // *Materials Letters* 2014. V. 125. P. 167-170.
5. Ettlinger, R. B., Cazzaniga, A. C., Canulescu, S., Pryds, N. Pulsed laser deposition from ZnS and Cu_2SnS_3 multicomponent targets // *J. Applied Surface Science*. 2015. V.336. P. 385-390. DOI:10.1016/j.apsusc.2014.12.165.
6. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Изд-во. « Наука » 1979. 399 с.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В Т.1-3 // Под. Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 2001. 872 с.
8. Gorbachev, V.V. and Okhotin, A.S., Thermophysical properties of semiconductors. Moscow: Atomizdat, 1972. 200 p.
9. Kolomiets, N.B. Measurements of thermoelectric power and resistivity in the temperature range from 20 to 1900 °C // *Plant. Lab.*, 1962. V. 28. №. 2. P. 238–240.
10. Okhotin, A.S., Pushkarskii, N.S., Borovikova, R.P., and Smirnov, R.A., Methods for studying the thermoelectrical properties of semiconductors. М.: Atomizdat. 1969. 175 p.
11. Bonazzi P., Bindi L., Bemardini G.P., Menchetti S. A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite-kestenite series $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // *Can Mineral*. 2003. V.41. P.639-642.

ВЕРХНЕЕ КРИТИЧЕСКОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ПЛЕНКИ

Рагимов С.С., Агаева Г.И., Багирова С.М.

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку

sadiyar@mail.ru

Проведено исследование температурной зависимости удельного сопротивления сверхпроводящей $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ пленки (100 нм) при различных значениях магнитного поля. По данным $\rho(T, B)$ определены температурные зависимости верхнего критического поля $B_{c2}(T)$ при $\rho=0$, $\rho=0,2\rho_n$, $\rho=0,5\rho_n$, $\rho=0,9\rho_n$ и $\rho=\rho_n$. Оценены значения верхнего критического поля $B_{c2}(T)$, длина когерентности куперовских пар.

Выяснение природы ВТСП—одна из наиболее интересных задач физики твердого тела на сегодняшний день. Одним из его важных аспектов является исследование температурной зависимости верхнего критического поля B_{c2} . Величина верхнего критического поля B_{c2} в сверхпроводниках является важной величиной, так как она дает более точную информацию о таких микроскопических параметрах, как длина когерентности сверхпроводника и их анизотропия в СП состоянии [1-5]. Характерными для каждого сверхпроводника являются величины критической температуры T_c в нулевом магнитном поле и критическое магнитное поле B_c при нулевой температуре. Как правило, чем больше критическая температура T_c , тем больше критическое значение магнитного поля B_c . С практической точки зрения также очень важны исследования ВТСП материалов в магнитном поле.

Как известно ВТСП материалы относятся к сверхпроводникам второго рода. Фазовая диаграмма этих материалов состоит из мейснеровской области, в которой магнитное поле полностью выталкивается из образца, области смешанного состояния, в которой существует решетка абрикосовских вихрей, и нормального металла. Эти области отделены друг от друга линиями фазовых переходов второго рода: $B_{c1}(T)$ между мейснеровской и смешанной фазами и $B_{c2}(T)$ между смешанным состоянием и нормальным металлом [1, 2].

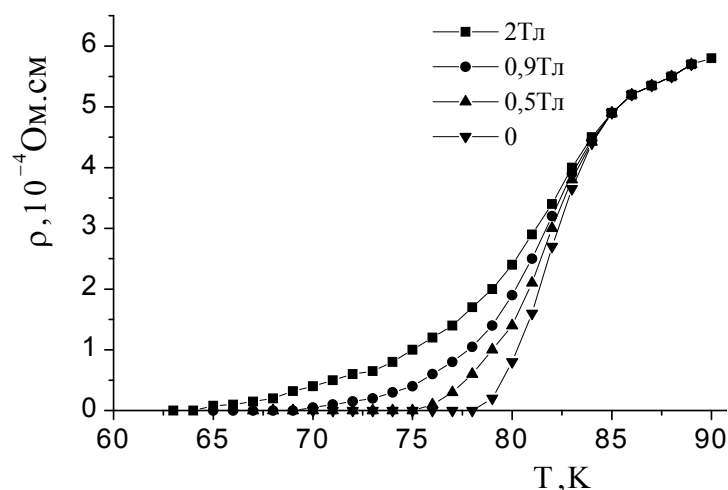
Отметим, что одним из наиболее важных параметров сверхпроводимости является значение верхнего критического поля для полного разрушения сверхпроводимости (при $\rho(B)=\rho_n$). Наиболее эффективным методом определения верхнего критического поля B_{c2} в ВТСП является резистивный метод [4].

С целью определения высоких критических магнитных полей по резистивным переходам для исследованных образцов были проведены измерения удельного сопротивления в магнитном поле.

На рисунке представлено температурная зависимость удельного сопротивления исследованного образца при различных значениях магнитно-

го поля. Как видно, отклонение зависимости $\rho(T)$ от линейности с понижением температуры начинается при 87K и заканчивается при 78K при нулевом магнитном поле.

Если учесть, что на температурной зависимости $\rho(T)$ выше температуры основного перехода (T_c) никаких особенностей, не наблюдается, то можно считать, что отклонение $\rho(T)$ от линейности обусловлено только флуктуациями параметра порядка.



Характерным полем подавления флуктуаций является B_{c2} , и, соответственно, смещение верхней части резистивного перехода соответствует зависимости $B_{c2}(T)$. В свою очередь, в нижней части перехода исчезновение сопротивления соответствует замораживанию движения вихрей.

Значение удельного сопротивления при 100 K для этого образца равно $6 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. В нормальной области сопротивление увеличивается линейно с температурным коэффициентом $\Delta\rho/\Delta T = 17 \cdot 10^{-8}$ Ом·м/K. Под действием магнитного поля интервал перехода в сверхпроводящее состояние размывается до 15 K.

По данным $\rho(T, B)$ определены температурные зависимости верхнего критического поля $B_{c2}(T)$ при $\rho=0$, $\rho=0,2\rho_n$, $\rho=0,5\rho_n$, $\rho=0,9\rho_n$ и $\rho=\rho_n$. Заметим, что иногда зависимость $B_{c2}(T)$ при $\rho=0$ и $\rho=\rho_n$ строят по данным линейной экстраполяции $\rho(T, B)$ до пересечения с температурной осью [3, 4]. Однако такая экстраполяция имеет в основном, два недостатка: во-первых, зависимость $\rho(T, B)$ в указанной области температур сильно отличается от линейного хода, во-вторых, охватывает лишь ограниченную область температур. Поскольку зависимость $\rho(T, B)$ вблизи T_c имеет явно нелинейный характер, то экстраполяционные значения температуры несколько занижены, т.е. при этих температурах сопротивление отличны от нуля. Представленная на рисунке зависимость $B_{c2}(T)$ при $\rho=0$ построена по достигнутым на эксперименте значениям $\rho=0$ (другие значения $B_{c2}(T)$ определялись по уровням $0,2\rho_n$, $0,5\rho_n$, $0,9\rho_n$). Поэтому определение значения B_{c2} для полного разрушения сверхпроводимости в данной работе при каждой фиксиро-

ванной температуре проводилось экстраполяцией $\rho(T, B)$ до ρ_n . Для оценки значения верхнего магнитного поля $B_{c2}(T)$ при $T=0$ К нами было использовано результаты теории [6]

$$B_{c2}(0) = 0.693 \cdot T_c \cdot \left(- \frac{dB_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c}$$

Расчетное значение верхнего критического поля оказалось достаточно высоким – порядка 100 Тл. Учитывая эту величину согласно соотношения Гинзбурга – Ландау

$$B_{c2}(0) = \frac{\Phi_0}{2\pi \cdot \xi^2(0)}$$

где $\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Тл·м² - квант магнитного потока, оценено длина когерентности $\xi(0) = 6$ Å для исследованного образца которое хорошо коррелирует с данными найденных из 2D-3D кроссовера [7].

Литература

1. I. Askerzade, Unconventional Superconductors: Anisotropy and Multiband Effects, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012.
2. С.С. Рагимов и др. ISJAEЕ, т. 23, стр.70-74, 2005.
3. В.А. Алексеев, В.А. Каретников, Д.А. Лапшин и др. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1990, т.3, №8, с.1678-1684.
4. А.И. Пономарев, К.Р. Крылов, Н.В. Мушников и др. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1992, т.5, №12, с.2259-2271
5. U. Welp, W. Kwok, G. Grabtree et al. Physical Review Letters, 1989, v.62, № 16, p.1908-1911.
6. N.R.Werthamer, E.Helfand, P.C.Hohenberg, Phys.Rew., 1966, v.147, p.295
7. S.S. Ragimov, A.A.Saddinova, V.M.Aliev, R.I.Selim-zade, Materials Science Forum, v. 845, p. 17-20, 2016.

UPPER CRITICAL MAGNETIC FIELD OF $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ FILM

S.S. Ragimov, G.I. Agayeva, S.M. Bagirova

Institute of Physics NAS Azerbaijan, Baku

It was investigated the temperature dependence of specific resistivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ film (100nm) at different value of magnetic fields. On the basis of $\rho(T, B)$ were determinate the temperature dependencies of upper critical magnetic field $B_{c2}(T)$ at $\rho=0$, $\rho=0,2\rho_n$, $\rho=0,5\rho_n$, $\rho=0,9\rho_n$ u $\rho=\rho_n$. It was estimated the value of upper critical magnetic field $B_{c2}(T)$ and coherence length of cooper pairs.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА AgSbTe_2 И $\text{AgSbTe}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$

Рагимов С.С., Алиева А.И., Бабаева А.Э., Селим-Заде Р.И.

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан
sadiyar@mail.ru

Проведено исследования структурных и электрических свойств AgSbTe_2 и $\text{AgSbTe}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$ в температурном интервале 80-320 К. Определена концентрация и тип носителей заряда: $p=2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (AgSbTe_2) и $p=2,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($\text{AgSbTe}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$). Получено, что частичная замена элемента теллура на селен, приводит к увеличению термоэлектрической эффективности на 10 %.

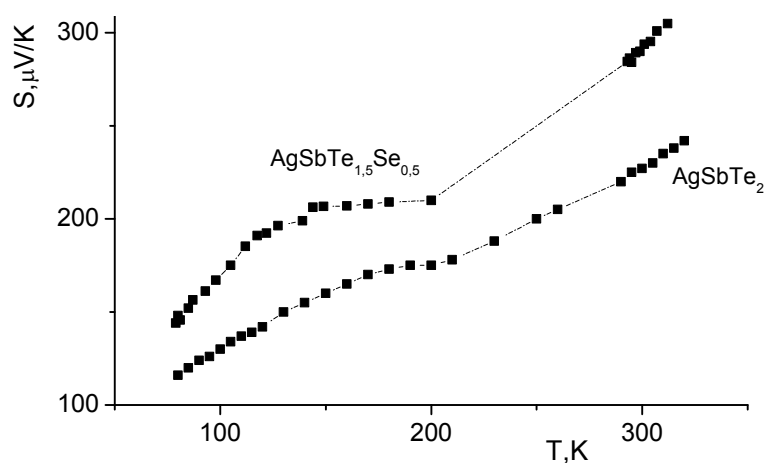
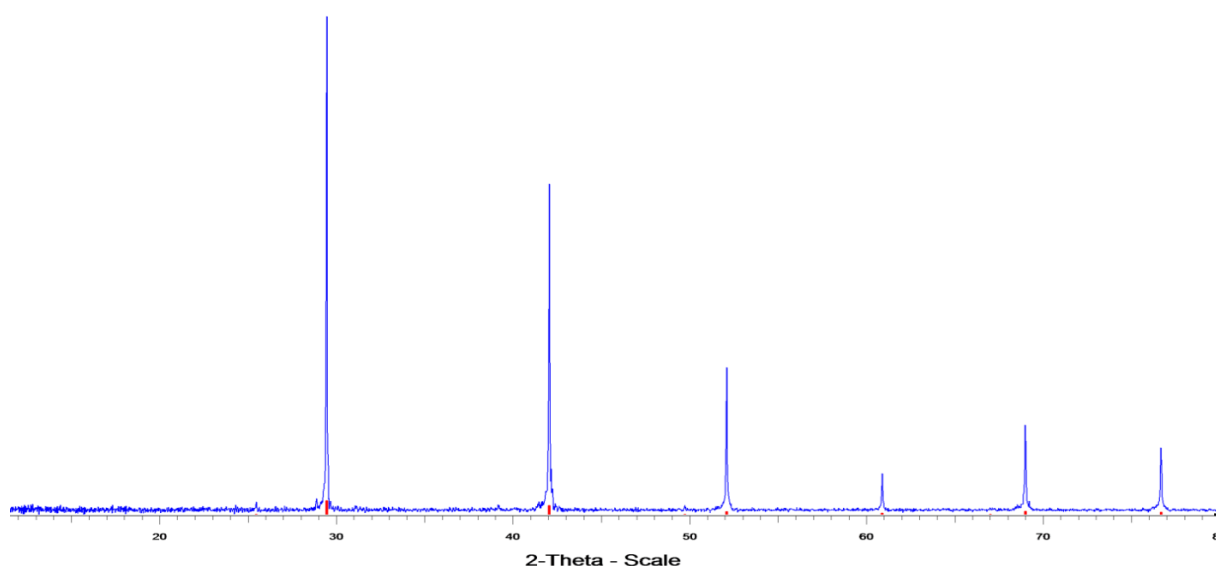
Создания тепловых преобразователей электрической энергии, а также малых термоэлектрических холодильников, применяемых в компьютерах, инфракрасных приемниках и подобных электронных устройствах являются основными направлениями развития физики термоэлектрических материалов. Перспективность подобных исследований актуальна также с точки зрения экологической "чистота" этих устройств. Одной из проблем термоэлектрического материаловедения является поиск новых соединений, а также улучшения рабочих характеристик известных материалов путем введения примесей [1].

Тройное соединение AgSbTe_2 является перспективным термоэлектрическим материалом р-типа, работающим в средней области температур. Отклонение от стехиометрии и введение примесей широко применяется при исследовании AgSbTe_2 , так как это дает возможность найти более подходящие составы для практического применения [2, 3]. С целью увеличения термоэлектрических характеристик нами было синтезирован состав $\text{AgSbTe}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$. При этом принималось во внимание то, что кристаллическая структура не будет меняться, но изменение состава приведет к дефектам в структуре, что и в дальнейшем будет, служит центрами рассеяния носителей заряда. А это приводит к уменьшению значения теплопроводности, что очень важно для термоэлектрических материалов. В данной работе приводятся результаты исследования электрофизических свойств AgSbTe_2 и $\text{AgSbTe}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$ в температурном интервале 80-320 К и структурные данные.

Исследованные образцы были получены сплавлением исходных компонентов в запаянных кварцевых ампулах с выдержкой 10 часов выше температуры плавления с дальнейшим медленным охлаждением со скоростью 1 К/мин. до комнатной температуры.

Эксперименты проводились четырехзондным методом в температурном интервале 80-320 К. Знак термоэдс положительный, он совпадает со знаком коэффициента Холла, и указывает на дырочный механизм проводимости.

На первом рисунке представлена рентгенограмма AgSbTe_2 . Рентгеноструктурный анализ был проведен на дифрактометре BRUCKER-D8 ADVANCE; обнаружено, что синтезированный образец в основном соответствует монофазному AgSbTe_2 . По результатам рентгеноструктурного анализа AgSbTe_2 имеет гранецентрированную кубическую решетку с постоянной решетки, $a=6,07600\text{\AA}$ и соответствует пространственной группе Fm-3m. Размеры кристаллитов (Crystallite Size (Scherrer)): $193.4\text{\AA}$.



Обнаружено, что при замене атомов теллура атомами селена (в случае $\text{AgSbTe}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$) кристаллическая структура не меняется (гранецентрированная кубическая сохраняется). Однако, постоянная решетки уменьшается ($a=5,98422\text{\AA}$). Этого следовало ожидать из-за разности ионных размеров элементов селена и теллура.

На втором рисунке представлены температурные зависимости термоэдс исследованных образцов. Знак термоэдс для обоих образцов указывает на дырочный тип проводимости во всем исследованном интервале температур. Значение термоэдс возрастает с температурой во всем исследованном температурной области. В температурной области 100-220 K для

AgSbTe₂ наблюдается как бы замедление роста температурной зависимости термоэдс. В случае AgSbTe_{1,5}Se_{0,5} это более ярко выражено. Значение термоэдс для исследованных составов при комнатной температуре соответствует к полуметаллическому поведению. Концентрация носителей заряда, вычисленная согласно значению коэффициента Холла при комнатной температуре была равна $p=2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (AgSbTe₂) и $p=2,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (AgSbTe_{1,5}Se_{0,5}) соответственно. Отметим, что значение электропроводности AgSbTe_{1,5}Se_{0,5} в достаточно большом интервале (80-330)K от температуры сильно не меняется. А это в свою очередь при благоприятных значениях термоэдс и теплопроводности может быть рекомендовано для практического применения. Проведенные эксперименты показали, что при 300K значение электропроводности AgSbTe₂ в два раза больше чем AgSbTe_{1,5}Se_{0,5}. Однако, значение термоэдс AgSbTe_{1,5}Se_{0,5} выше, чем AgSbTe₂. На основе полученных экспериментальных данных, согласно $Z=S^2/\kappa r$, где S, r и k- коэффициент Зеебека, электрическое сопротивление и теплопроводность было оценено термоэлектрическая эффективность этих составов. Получено, что в случае замене теллура на селен термоэлектрическая эффективность увеличивается на 10 %.

Литература

1. А.В. Дмитриев, И.П. Завягин, УФН, **180**, №8, 821-838(2010)
2. С.С. Рагимов, С.А. Алиев. Неорг. Материалы, **43**, 1321-1323(2007)
3. S.N. Guin, A. Chatterjee, K.Biswas, The Royal Society of Chemistry Adv., **4**, 11811–11815(2014).

THE STRUCTURE AND ELECTRICAL
 PROPERTIES OF AgSbTe₂ AND AgSbTe_{1,5}Se_{0,5}
 S.S.Ragimov, A.I.Alieva, A.E.Babayeva, R.I.Selim-Zade
 Institute of Physics NAS Azerbaijan, Baku

The structural and electrical properties of AgSbTe₂ and AgSbTe_{1,5}Se_{0,5} in the temperature range 80-300 K were studied. The concentration and type of charge carriers are determined $p=2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (AgSbTe₂) и $p=2,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (AgSbTe_{1,5}Se_{0,5}). It is found that partial replacement of the element of tellurium by selenium leads to an increase in thermoelectric efficiency by 10 %.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(\text{AgSbTe}_2)_{0,5}(\text{PbTe})_{0,5}$

Рагимов С.С.¹, Мусаев М.А.², Рагимли Н.Х.¹, Гашымова Н.Н.²

¹Институт Физики НАН Азербайджана, Баку

²Азербайджанский государственный
университет нефти и промышленности, Баку
sadiyar@mail.ru

Проведено исследования температурных зависимостей электропроводности и термоэдс $(\text{AgSbTe}_2)_{0,5}(\text{PbTe})_{0,5}$ в температурном интервале 80-500 К. Показано, что в данном составе значение термоэлектрической эффективности увеличивается с температурой и максимальное значение $Z=0,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ имеет при 500 К.

Исследования показали, что AgSbTe_2 имеет очень низкую решеточную теплопроводность - порядка 0,63 Вт/мК при комнатной температуре [1]. В комбинации с высоким значением коэффициентов Зеебека и электропроводности этот состав может быть перспективным кандидатом в качестве термоэлектрических материалов. В настоящее время уделяют все большее внимание для преобразовании тепловой энергии в электрической.

Эта система является важным компонентом многих известных систем термоэлектрических материалов. Одним из них являются так называемые сплавы TAGS-х, которые соответствуют формуле $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$. Для составов $x=0,85$ и $x=0,80$, которые достигают значения $ZT=1,4$ и $ZT=1,7$ при 700 и 750 К, соответственно [2, 3]. Другим составом является высокоэффективный термоэлектрический $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$, которые можно рассматривать как комбинации PbTe и AgSbTe_2 в форме $(\text{AgSbTe}_2)(\text{PbTe})_m$. Эти составы называются LAST-m (lead antimony silver telluride). Составы LAST-m имеют несколько отличительных свойств, которые исследования этих составов делают привлекательным. Во первых, как AgSbTe_2 так и PbTe кристаллизуются в структуре кубической решетки, что позволяет получение серии твердых растворов. Для LAST-m составов выполняется закон Вегарда в зависимости постоянной решетки – состав. С другой стороны эти составы имеют необычно низкой теплопроводности решетки. И наконец, LAST-m материалы термически устойчивы до их плавления ($> 1200 \text{ K}$) [4].

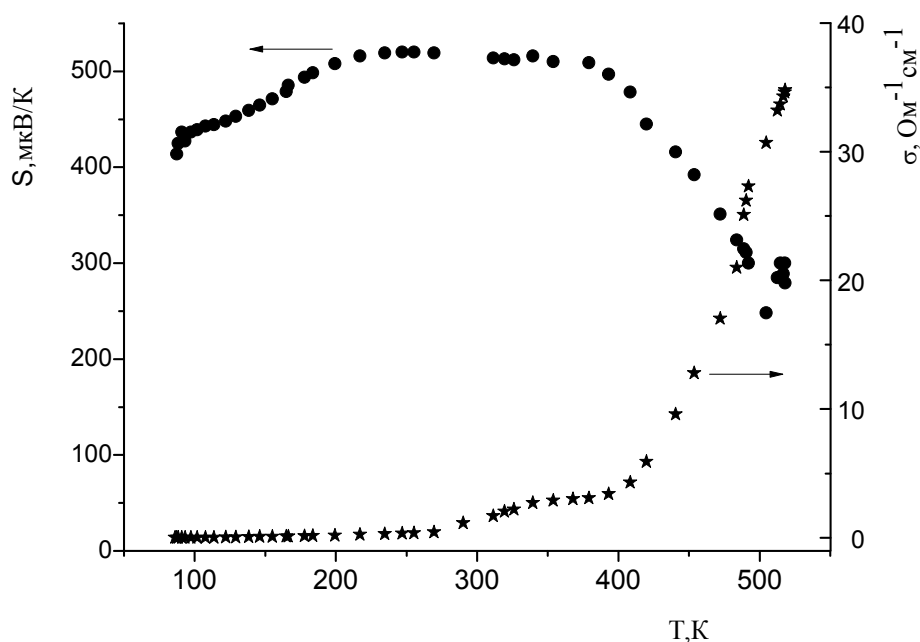
LAST-m ($m=18-22$) система показало довольно низкую решеточной теплопроводности и высокий коэффициент мощности $ZT=1,7$ при 700 К [4].

Однако, из-за сложного характера фазовая диаграмма, термоэлектрические свойства этих материалов чрезвычайно чувствительны к условиям синтеза. Известно, что даже AgSbTe_2 , разлагается на фазы в зависимости

от условий синтеза. Как видно, исследование образцов системы LAST-m представляет большой интерес с практической точки зрения.

В данной работе представлены результаты исследования термоэлектрических свойств $(\text{AgSbTe}_2)_{0.5}(\text{PbTe})_{0.5}$ в температурном интервале 80-350 К.

Исследованный образец получен методом медленного охлаждения в кварцевом ампуле со скоростью охлаждения 0,5 К/мин. Полученный слиток имел серебристый блеск и легко скалывался. Поэтому часть слитка промалывали и прессовали под давлением 4000 атм. Далее полученный образец исследовали в температурном интервале 80-550 К. Полученные экспериментальные результаты приведены на рисунке. Результаты указывают на то, что при температурах жидкого азота проводимость образца относительно низкая - порядка $0,007 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. С ростом температуры значение проводимости увеличивается. Однако достаточно сильный рост электропроводности наблюдается выше комнатной температуры. В области 325-400 К наблюдается некоторое замедление роста электропроводности. Нам кажется, что это может быть связано с наличием небольшого количества второй фазы - Ag_2Te .



Знак термоэдс указывает на дырочный тип проводимости во всем исследованном интервале температур. Температурная зависимость коэффициента термоэдс в области 80-200 К слегка растет с температурой. Далее в достаточно широком интервале температур 220-390 К значение термоэдс остается постоянной, далее с ростом температуры начинает уменьшаться.

Известно, что образцы системы Ag-Sb-Te могут быть получены путем введения дефицита Ag, который может затем действовать как способ контроля концентрации носителей. Но для этого обычно практикуется допинг другими элементами, а также нестехиометрией элементов Ag, Pb или

Sb. Не исключено в данном случае спонтанное образование второй фазы при охлаждении из расплава.

Отметим, что AgSbTe_2 кристаллизуется в гранецентрированной кубической структуре типа NaCl, в которой атомы Ag и Sb разупорядоченно расположены на местах Na. Такое распределение может, приводит к тому, что как атомы Ag^+-Ag^+ , так и атомы $\text{Sb}^{3+}-\text{Sb}^{3+}$ могут быть расположены в соседстве друг за другом энергетически не выгодных положениях. Энергетически более выгодными являются $\text{Ag}^+-\text{Sb}^{3+}$ расположение. Согласно [5] в AgSbTe_2 содержат области, упорядоченные и неупорядоченные атомами Ag и Sb. На наш взгляд эти структурные неупорядоченности, во время синтеза, или же возможность выпадения фаз Ag_2Te влияет на температурные зависимости термоэлектрических коэффициентов.

Оценено значения термоэлектрической эффективности при разных температурах 200, 300, 400, 500 K). Получено, что с ростом температуры наблюдается рост значения термоэлектрической эффективности.

Литература

1. D.T. Morelli, V. Jovovic, J.P. Heremans, Phys. Rev. Lett. **101**, 035901 (2008).
2. B.A. Cook, M.J. Kramer, X. Wei, J.L. Harringa, and E.M. Levin, J. Appl. Phys. **101**, 053715, (2007).
3. G. Christakudis, S. Plachkova, L. Shelimove, and E. Avilov, Phys. Status Solidi A **128**, 465, (1991).
4. K.F. Hsu, S.Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T.Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, Science, **303**, 818 (2004).
5. M.G. Kanatzidis, J.R. Sootsman, D.Y. Chung, Angewandte Chemie International Edition, **48**, 8616 (2009).

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF A SOLID SOLUTION $(\text{AgSbTe}_2)_{0.5}(\text{PbTe})_{0.5}$

S.S.Ragimov, M.A.Musaev, N.Ch.Rahimli, N.N.Hashimova

The temperature dependences of the electrical conductivity and the thermal power of $(\text{AgSbTe}_2)_{0.5}(\text{PbTe})_{0.5}$ in the temperature range 80-500 K have been studied. It is shown that in this composition the value of thermoelectric efficiency increases with temperature and the maximum value of $Z = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ has at 500 K.

ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р.

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала
amilraliev@mail.ru

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы процессы молекулярной релаксации в перхлоратах калия ($KClO_4$) и цезия ($CsClO_4$). Показано, что в исследованных перхлоратах $KClO_4$ и $CsClO_4$ основным механизмом уширения колебательных полос является поворотно-релаксационный. Наблюдаемые в эксперименте температурные зависимости ширины линий в спектрах КР связываются с реориентационным движением перхлорат-ионов в кристаллической решетке. Установлено, что переориентация анионов ClO_4^- в кристаллах перхлоратов $KClO_4$ и $CsClO_4$ происходит по активационному механизму. Рассчитаны временные и энергетические параметры переориентации анионов. Обнаружено, что в кристаллических перхлоратах $KClO_4$ и $CsClO_4$ структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в исследованных перхлоратах $KClO_4$ и $CsClO_4$. Обнаружено, что в предпереходной области ширины колебательных полос мало изменяются, резко возрастают в точке фазового перехода. Установлено, что изменения структурно-динамических свойств и характера локального окружения анионов ClO_4^- в предпереходной области перхлоратов $KClO_4$ и $CsClO_4$ зависят от вида катиона.

Исследованиям фазовых переходов в кристаллах в последние годы уделяется большое внимание [1]. Многие из них являются структурными переходами первого рода [2]. Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл – расплав» имеют место явления предплавления. Предпереходные явления наблюдаются в жидких кристаллах. Исследованы предпереходные явления в металлических сплавах. Можно предположить, что подобные предпереходные явления могут наблюдаться и при некоторых структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах. Наряду с дифракционными методами эти явления могут с успехом изучаться и спектроскопическими методами, чувствительными к локальным взаимодействиям и нарушениям в кристаллической решетке. В настоящей работе мы исследуем структурные фазовые переходы первого рода в кристаллах перхлоратов калия ($KClO_4$) и цезия ($CsClO_4$).

При атмосферном давлении $KClO_4$ имеет две полиморфные модификации. Низкотемпературная фаза II имеет орторомбическую структуру типа барита, параметры решетки $a=9.840 \cdot 10^{-10}$ м, $b=6.012 \cdot 10^{-10}$ м,

$c=7.806 \cdot 10^{-10}$ м пространственная группа P_{nma} . При температуре $T_0=573$ К происходит переход II-I сопровождающийся $\Delta H=15.1$ Дж/моль. Высокотемпературная фаза I имеет кубическую структуру, $a=7.515 \cdot 10^{-10}$ м, пространственная группа T^4 . При $T=855$ К кристалл плавится.

При атмосферном давлении CsClO_4 имеет несколько кристаллических модификаций. Низкотемпературная модификация III имеет орторомбическую структуру, параметры решетки $a=7.813 \cdot 10^{-10}$ м, $b=9.848 \cdot 10^{-10}$ м, $c=6.029 \cdot 10^{-10}$ м, пространственная группа $P_{nma} - D_{2h}^{16}$. Фазовый переход III-II происходит при $T_0=482$ К с $\Delta H=7.5$ кДж/моль. Высокотемпературная фаза II имеет кубическую структуру, $a=7.99 \cdot 10^{-10}$ м, пространственная группа $F_{m3m} - O_h^5$.

Молекулярный анион ClO_4^- характеризуется следующими колебаниями: $\nu_1(A)$ – валентное полносимметричное колебание (935 см^{-1} , рис. 1), $\nu_2(E)$ – дважды вырожденное колебание (463 см^{-1} , рис. 2), $\nu_3(F_2)$ – трижды вырожденное колебание (1100 см^{-1}), $\nu_4(F_2)$ – трижды вырожденное колебание (630 см^{-1}).

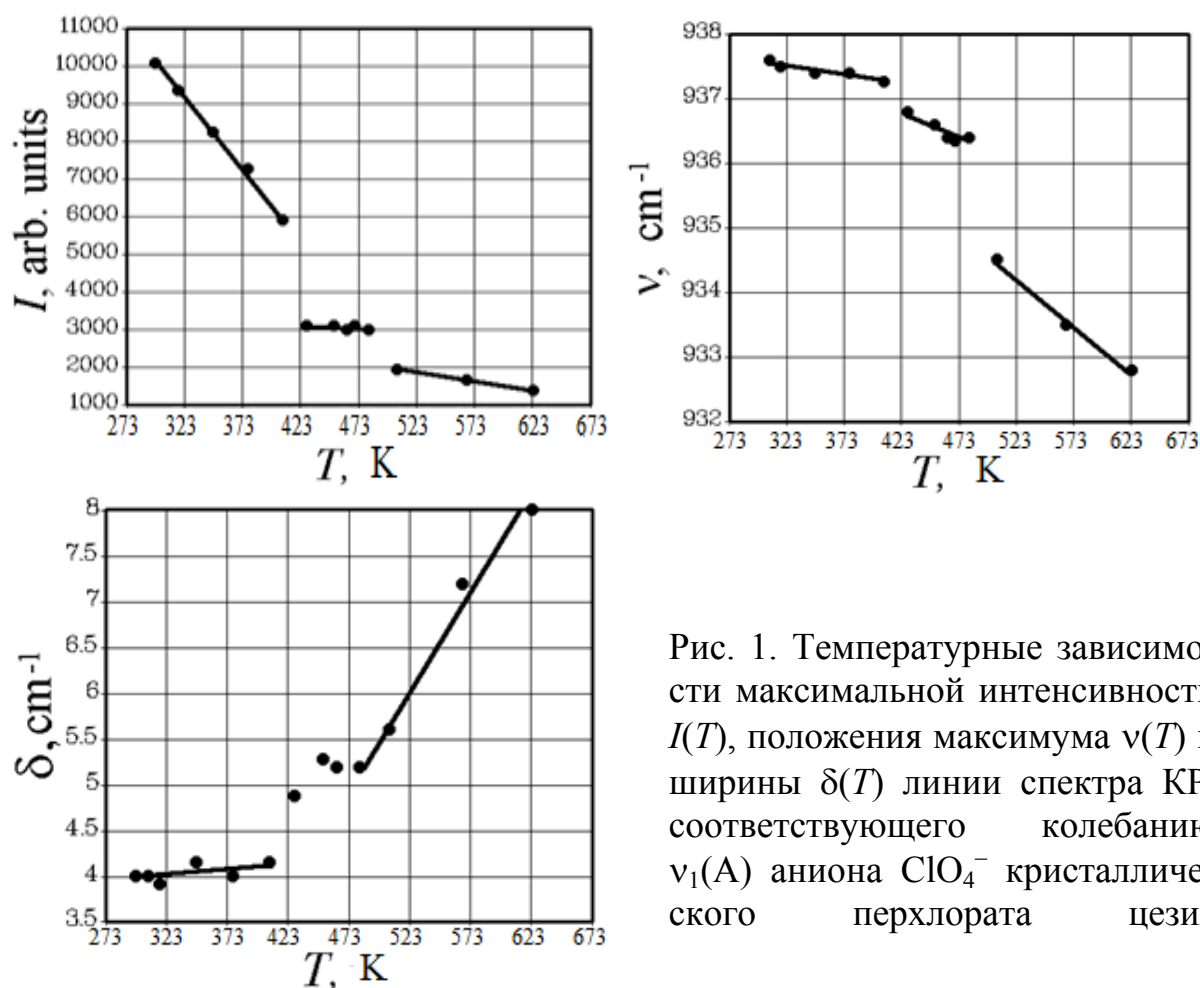


Рис. 1. Температурные зависимости максимальной интенсивности $I(T)$, положения максимума $\nu(T)$ и ширины $\delta(T)$ линии спектра КР, соответствующего колебанию $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- кристаллического перхлората цезия

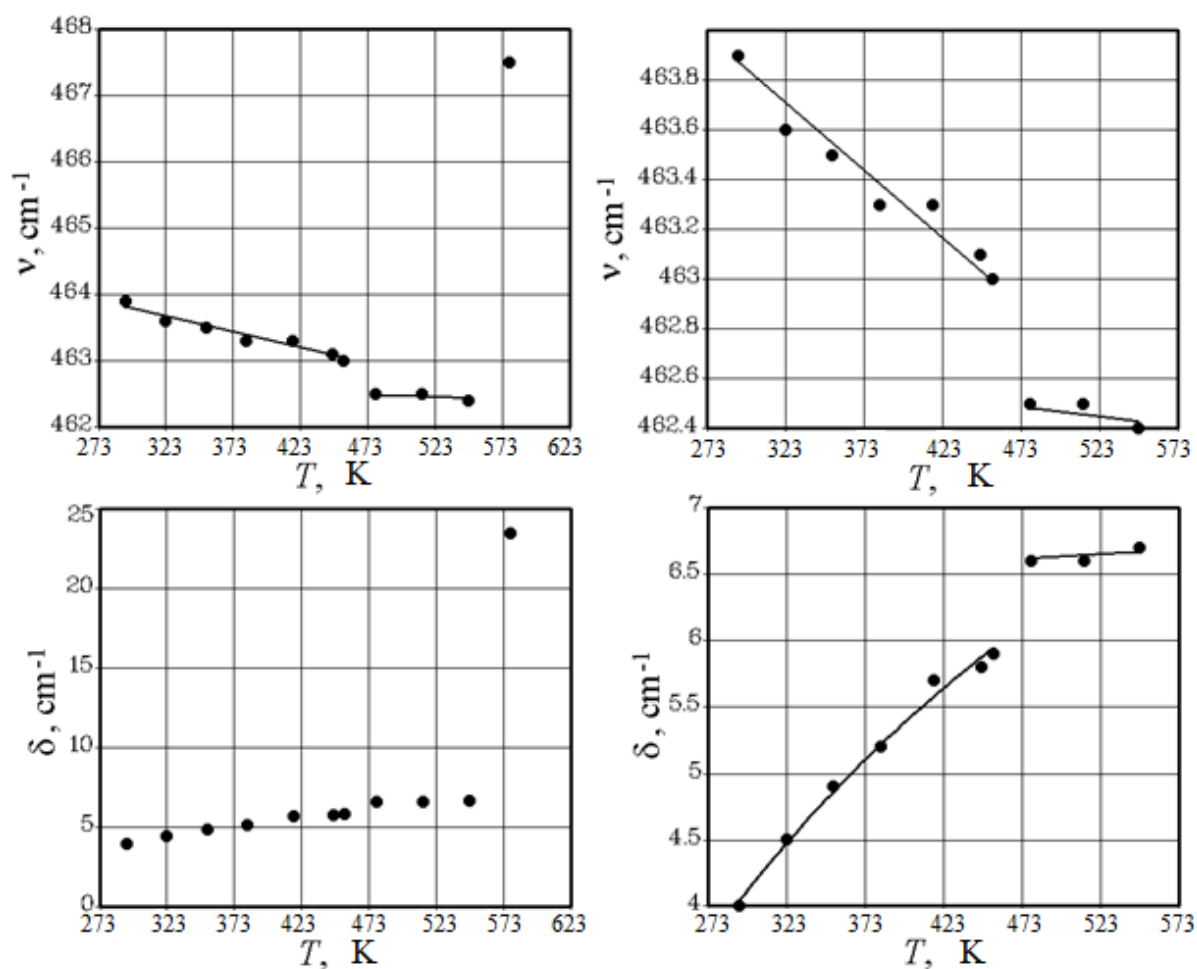


Рис. 2. Температурная зависимость частоты $\nu(T)$ и ширины $\delta(T)$ колебания $\nu_2(E)$ иона ClO_4^- в KClO_4

Исследования проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на спектрометре ДФС-24. Спектры КР, возбуждаемые аргонным лазером ($\lambda_0=488 \text{ nm}$), регистрировались при щелях монохроматора 100-150 мсм. Температуру образцов поддерживали с точностью $\pm 1^\circ \text{C}$ при помощи высокоточного регулятора температуры ВРТ-2 и измеряли отградуированной термопарой хромель-алюмель. Положение максимума спектральной полосы и ее ширина измерялись с точностью ± 0.5 и $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$, соответственно.

Результаты экспериментальных измерений показывают, что температура и фазовые переходы существенно влияют на спектры перхлоратов щелочных металлов. При этом изменению подвергаются практически все параметры полос: положение максимума (частота), форма и ширина контура, интенсивность. Такие изменения параметров колебательных полос при температурно-фазовых превращениях являются следствием возмущения характеристик молекулы за счет межчастичных взаимодействий. Под их влиянием претерпевают изменения равновесные длины связей, углы между связями и колебательные постоянные молекулы.

Общим для всех исследованных соединений в области колебания $\nu_1(A)$ является то, что температурные зависимости частот носят линейный характер и, как правило, частота уменьшается с ростом температуры. В точках фазовых переходов частоты колебаний изменяются скачками.

Температурные зависимости ширины носят приближенно экспоненциальный характер. Причины температурного уширения колебательных линий в спектрах кристаллов могут быть разными. В рамках поворотно-релаксационного механизма уширения наблюдаемые в эксперименте температурные зависимости ширины линий в спектрах КР перхлоратов можно связать с реориентационным движением анионов ClO_4^- в кристаллических решетках.

Сравнивая температурно-фазовые зависимости частот и ширины линий в спектрах КР KClO_4 и CsClO_4 в области колебаний ν_2 и ν_4 , мы также можем отметить как общие, так и отличающие их черты. Общим для обоих кристаллов является появление ярко выраженной предпереходной области (рис. 1, 2), свидетельствующей об изменении локального окружения аниона задолго до фазового перехода. Отличие в поведении спектральных характеристик связано также с большим искажением перхлорат-иона в кристалле KClO_4 . Это проявляется в том, что температурная зависимость ширины в перхлорате калия более близка к экспоненциальному виду, а также в том, что при снятии вырождения с колебания ν_4 в KClO_4 в спектре КР проявляются все три линии, в то время как в CsClO_4 наблюдаются только две линии.

Результаты проведенных нами экспериментов доказывают существование предпереходной области в исследованных нами перхлоратах KClO_4 и CsClO_4 . В этой области происходит изменение локального окружения перхлорат-ионов и, как следствие этого, меняются структурно-динамические свойства солей задолго до структурного фазового перехода первого рода.

Литература

1. Gerasimova Y. V., Oreshonkov A. S., Laptash N. M., Krylov A. S., Aliev A. R., Roginsky E. M. Raman scattering and phase transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2018. Vol. 49. First published: 6 April 2018. <https://doi.org/10.1002/jrs.5374>
2. Алиев А. Р., Гафуров М. М., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А. Особенности структурных фазовых переходов в ионно-молекулярных кристаллах перхлоратов // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60, вып. 6. С. 1191–1201.

PRETRANSITIONAL STATES OF IONIC MATERIALS IN
THE REGION OF STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS

Z. A. Aliev, M. G. Kakagasanov, A. R. Aliev, I. R. Akhmedov

Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific
Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala
amilraliev@mail.ru

Processes of molecular relaxation in potassium perchlorate (KClO_4) and cesium perchlorate (CsClO_4) have been studied by Raman spectroscopy method. It is shown that in the investigated perchlorates KClO_4 and CsClO_4 the main mechanism of broadening of the vibrational bands is the rotational-relaxation one. The temperature dependences of the line widths observed in the Raman spectra observed in the experiment are associated with the reorientational motion of perchlorate ions in the crystal lattice. It has been established that the reorientation of ClO_4^- anions in crystals of perchlorates KClO_4 and CsClO_4 occurs according to the activation mechanism. Time and energy parameters of reorientation of anions are calculated. It was found that in crystalline perchlorates KClO_4 and CsClO_4 the structural phase transition of the first kind has a stretched character. The existence of a pretransitional region in the investigated perchlorates KClO_4 and CsClO_4 is shown. It is found that in the pre-transition region the widths of the vibrational bands vary little, sharply increasing at the point of phase transition. It is established that changes in the structural-dynamic properties and character of the local environment of ClO_4^- anions in the pretransitional region of perchlorates KClO_4 and CsClO_4 depend on the type of cation.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ ИОННЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р.

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского
научного центра Российской академии наук, Махачкала
amilraliev@mail.ru

Методами колебательной спектроскопии изучены процессы молекулярной релаксации в системах нитрат – перхлорат, карбонат – сульфат, нитрат – нитрит. Обнаружено, что время релаксации колебания анионов в бинарной системе меньше, чем в индивидуальном кристалле. Увеличение скорости релаксации объясняется наличием в системе дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний аниона. Этот механизм связан с возбуждением колебания другого аниона и «рождением» решеточного фонона. Условием реализации такого релаксационного механизма является то, что разность частот указанных колебаний должна соответствовать области высокой плотности состояний фононного спектра.

Исследование процессов молекулярной релаксации методами колебательной спектроскопии дает информацию о структурно-динамических свойствах конденсированной системы [1–13]. Каждый релаксационный процесс дает вклад в общую ширину δ колебательной полосы [1–13]:

$$\delta = \delta_{\text{dep}} + \delta_{\text{dd}} + \delta_{\text{id}} + \delta_{\text{rep}} + \delta_{\text{res}} + \delta_{\text{imp}} + \delta_{\text{R}}, \quad (1)$$

где справа вклады за счет колебательной дефазировки; диполь-дипольных, ион-дипольных, отталкивательных взаимодействий; резонансной передачи колебательных квантов; внутримолекулярного фононного распада; ориентационной релаксации. Целью данной работы является сравнение процессов молекулярной релаксации в индивидуальных кристаллах и бинарных системах, а также выявление дополнительных механизмов релаксации колебательно-возбужденных состояний ионов в системах по сравнению с кристаллами. Объекты исследования: кристаллы LiNO_3 , LiClO_4 , NaNO_3 , NaClO_4 , KNO_3 , KClO_4 , Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2CO_3 , K_2SO_4 , NaNO_2 , KNO_2 , и бинарные системы $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$, $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$, $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ и $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждались лазером ЛГ-106м-1 (488 нм), регистрировались спектрометром ДФС-52М в области колебаний $\nu_3(\text{NO}_2^-)$, $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$, $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$, $\nu_1(\text{NO}_3^-)$, $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ от 800 до 1170 см^{-1} в интервале 20–640 °С. Ширины щелей монохроматора выбирались от 100 до 200 мкм. Максимумы колебательных полос фиксировались

с точностью $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$, а их ширины с точностью $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0.5 \text{ К}$.

На рис. 1–8 представлены температурные зависимости (ТЗ) ширины δ контуров $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ и $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ в кристаллах (1) и в системах (2) соответственно. Сравнение δ в системах с соответствующими данными для кристаллов показывает, что δ больше в спектре КР бинарных систем. Все перечисленные выше факторы релаксации, имеющие место в кристаллах, актуальны и для бинарных систем. В системах, имеющих два сорта ионов, возможен еще один механизм, если различные ионы имеют близкие по частотам колебания. При этом релаксация колебания ν_i одного иона может сопровождаться возбуждением колебания ν_j другого иона, а разница энергий передаваться решетке.

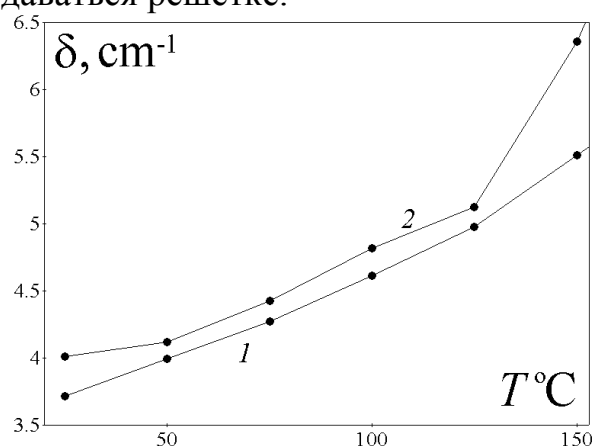


Рис. 1. ТЗ δ линии КР в области $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ в LiNO_3 (1) и в $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$ (2)

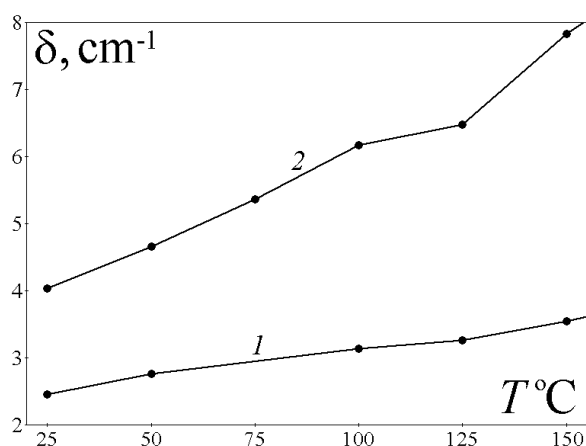


Рис. 2. ТЗ δ линии КР в области $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ в NaNO_3 (1) и в $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$ (2)

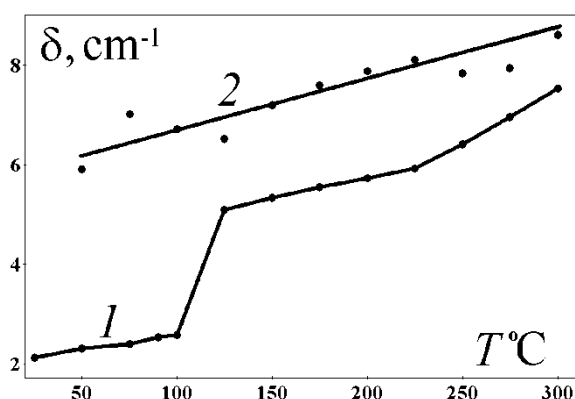


Рис. 3. ТЗ δ линии КР в области $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ в KNO_3 (1) и в $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ (2)

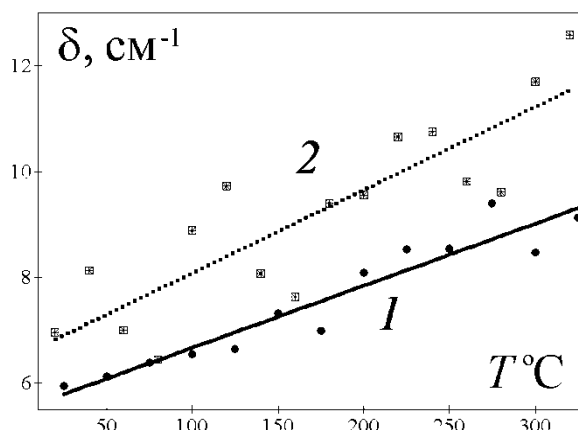


Рис. 4. ТЗ δ линии КР в области $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ в Li_2CO_3 (1) и в $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ (2)

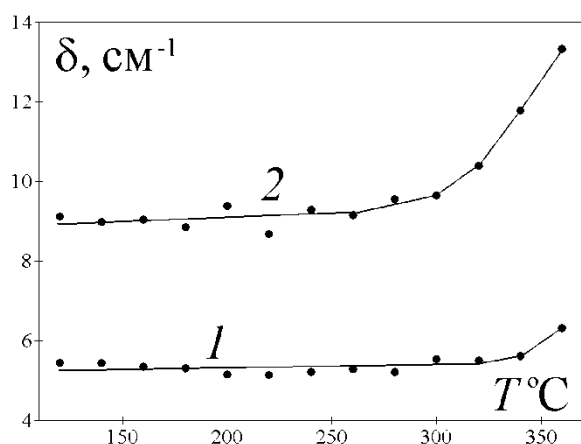


Рис. 5. ТЗ δ линии КР в области $\nu_1(\text{CO}_3)$ в Na_2CO_3 (1) и в $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (2)

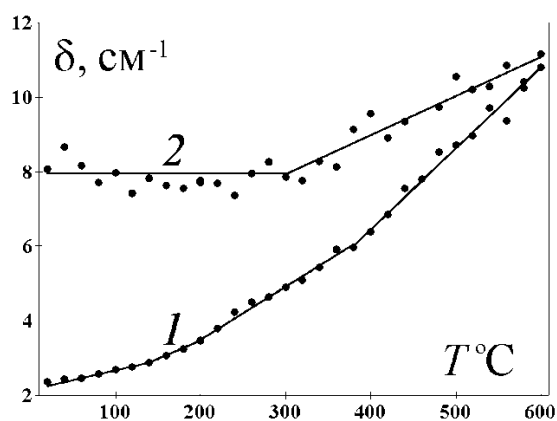


Рис. 6. ТЗ δ линии КР в области $\nu_1(\text{CO}_3)$ в K_2CO_3 (1) и в $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ (2)

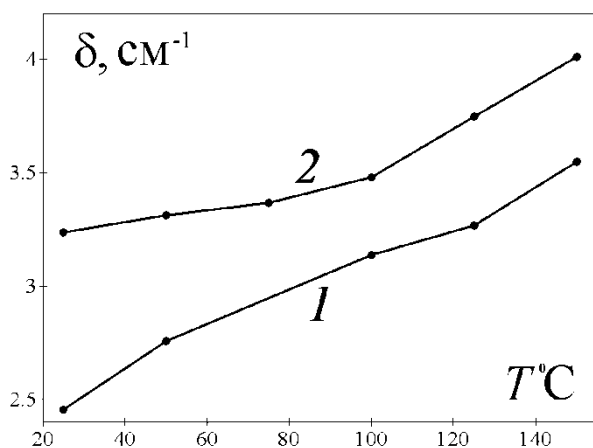


Рис. 7. ТЗ δ линии КР в области $\nu_1(\text{NO}_3)$ в NaNO_3 (1) и в $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ (2)

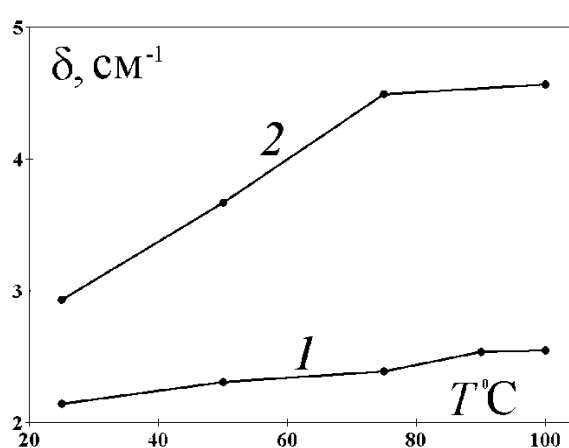


Рис. 8. ТЗ δ линии КР в области $\nu_1(\text{NO}_3)$ в KNO_3 (1) и в $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ (2)

Такой неупругий обмен реализуется при:

$$\nu_i > \nu_j, \nu_i - \nu_j < \nu_m = k_B \cdot T_D \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0.6938 \text{ см}^{-1} \text{K}^{-1}, \quad (2)$$

где ν_m – максимальная частота фононного спектра в см^{-1} , T_D – температура Дебая в К. Обычно для ионных кристаллов $T_D > 300 \text{ К}$ и, соответственно, $\nu_m > 208 \text{ см}^{-1}$. Тогда ширину колебательной полосы бинарной системы можно представить в виде:

$$\delta = \delta_{\text{dep}} + \delta_{\text{dd}} + \delta_{\text{id}} + \delta_{\text{rep}} + \delta_{\text{res}} + \delta_{\text{imp}} + \delta_{\text{emp}} + \delta_{\text{R}}, \quad (3)$$

δ_{emp} – вклад в ширину спектральной линии за счет процессов релаксации колебательно-возбужденных состояний, связанных с неупругим обменом колебательными квантами.

В системах условие (2) выполняется, если в качестве ν_i выбрать $\nu_1(\text{NO}_3^-)$, $\nu_1(\text{CO}_3^{2-}) \approx 1040\text{--}1080 \text{ см}^{-1}$, а в качестве ν_j выбрать $\nu_3(\text{NO}_2^-)$, $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$, $\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) \approx 820\text{--}1005 \text{ см}^{-1}$. Разность частот этих колебаний составляет $\nu_i - \nu_j \approx 35\text{--}220 \text{ см}^{-1}$.

Частоты фононных колебаний LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 не превышают 350, 250, 180 см^{-1} соответственно [1–13]. Это максимальные частоты ν_m фононного спектра. Они согласуются с данными о T_D , которые в ряду LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 убывают как 446, 375, 230 К [1–13]. T_D в ряду LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 убывают как 332, 280, 227 К [1–13]. T_D в ряду Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 убывают как 705, 521, 481 К [1–13]. T_D карбонатов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 – это величины того же порядка. Для NaNO_2 $T_D = 333$ К [1–13]. T_D KNO_2 – это величина примерно того же порядка.

Поэтому мы можем считать, что в бинарных системах $T_D > 300$ К и $\nu_m > 208$ см^{-1} . При этом разность $\nu_i - \nu_j$ частот колебаний будет меньше, чем максимальная частота ν_m фононного спектра системы и условие (2) окажется выполненным. Следовательно, возможна диссипация колебательной энергии ВМК ν_i с последующим возбуждением соответствующего ВМК ν_j и рождением решеточного фонона, так как разница в частотах указанных ВМК попадает в область достаточно высокой плотности состояний фононного спектра исследуемых кристаллов [1–13].

Таким образом, установлено, что имеют место факторы, способствующие увеличению скорости релаксации внутримолекулярных колебательных мод в бинарных системах по сравнению с индивидуальными кристаллами. Объяснение данному факту можно найти, если допустить наличие дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний в бинарных системах. При реализации этого механизма возможен обмен колебательными квантами между различными молекулами или ионами с близкими значениями частот внутримолекулярных колебаний. Такой неупругий межмолекулярный обмен должен сопровождаться «рождением» решеточного фонона, который забирает разницу между энергиями релаксирующего и возбуждаемого колебаний. Поэтому предлагаемый механизм релаксации актуален, когда разность частот этих колебаний меньше, чем максимальная частота фононного спектра системы.

Литература

1. З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов. *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки*, 2015, Т. 30, № 6, С. 56-61.
2. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *Физика твердого тела*, 2017, Т. 59, № 4, С. 736-740.
3. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *Оптика и спектроскопия*, 2017, Т. 123, № 4, С. 575-578.
4. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, А.И. Акаева. *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки*, 2017, Т. 32, № 2, 29-38.

5. З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, А.И. Акаева. *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки*, 2017, Т. 32, № 3, 39-43.
6. А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев. *Инженерная физика*, 2017, № 8, 84-93.
7. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев. *Оптический журнал*, 2018, Т. 85, № 1, С. 12-16.
8. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, А.М.Амиров. *Журнал структурной химии*, 2018, Т. 59, № 1, С. 85-91.
9. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *Физика твердого тела*, 2018, Т. 60, № 2, С. 341-345.
10. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, А.М. Амиров. *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2018, Т. 61, № 2, 80-86.
11. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *Журнал физической химии*, 2018, Т. 92, № 3, С. 403-408.
12. А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. *Неорганические материалы*, 2018, Т. 54, № 3, С. 274-280.
13. З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, А.И. Акаева. *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки*, 2018, Т. 33, № 1, 28-36.

INVESTIGATION OF BINARY ION SYSTEMS BY THE RAMAN SCATTERING METHOD

Z. A. Aliev, M. G. Kakagasanov, A. R. Aliev, I. R. Akhmedov

Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific
Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala
amilraliev@mail.ru

The processes of molecular relaxation in binary systems nitrate – perchlorate, carbonate – sulphate, nitrate – nitrite were studied by Raman spectroscopy methods. It is found that the relaxation time of the vibrations of anions in the systems is less than in the individual crystal. It is shown that the increase in the relaxation rate is explained by the presence in the system of an additional relaxation mechanism for vibrationally excited states of the anion. This mechanism is associated with the excitation of the vibration of another anion and the "birth" of the lattice phonon. The condition for the realization of such a relaxation mechanism is that the frequency difference of these oscillations must correspond to the region of a sufficiently high density of states of the phonon spectrum.

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ МИШЕНЬ ДЛЯ
РЕГИСТРАЦИИ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Хатукаев Х.М., Люев И.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Методами термического и электродуговым распылением на поверхности пироэлектрического кристалла дейтерированного триглицинсульфата получена матрица для регистрации инфракрасного излучения. Полученная матрица имеет двухслойные пленки из алюминия и графита.

Ключевые слова: пленка, распыление, матрица, пироэлектрик, триглицинсульфат, зарядка поверхности.

Низкий коэффициент шумов в инфракрасном диапазоне частот дает преимущества пироприемников перед другими регистрирующими устройствами (болометрами и ПЗС). Пироэлектрики могут регистрировать излучения с мощностью от 10^{-9} до 10^{20} Вт. Измерительные приемники излучений, построенные в виде матриц, состоящих из $10^3 \div 10^5$ элементов, позволяют исследовать пространственное распределение тепловых излучений. В теплотрии преобразователи на пироэлектриках для измерения температуры, теплоемкости, теплопроводности, теплообмена и т.д. имеют предельную чувствительность порядка 10^{-7} К. В настоящее время они широко внедряются в тепловизионные устройства [1].

В настоящей работе представлены методические особенности формирования проводящей матрицы на поверхность пироэлектрического кристалла триглицинсульфата с целью концентрации зарядов на выпуклой поверхности элемента матрицы (ячейки).

В [2-4] были представлены структуры полупроводниковых и пироэлектрических твердотельных преобразователей тепловой энергии в видимое изображение и получения пространственного распределения тепловой энергии на поверхности монокристаллической пластины.

Основным элементом структуры (рис. 1) является пироэлектрическая мишень. Для увеличения чувствительности и разрешения на рабочую поверхность пироэлектрического кристалла наносится металлическая матрица в виде пленки алюминия размером 16×16 мкм, затем на эту поверхность наносится графитовая пленка или углеродные нанотрубки. Это создает возможность стекания зарядов накопленных в пироэлектрике под пленкой на острия нанотрубок.

Однако нанесение пленок на поверхность пироэлектрика сопряжено с трудностями, связанными с зарядкой поверхности монокристалла в результате нагрева и низкой температурой фазового перехода кристалла дейтерированного триглицинсульфата применяемого в наших исследованиях.

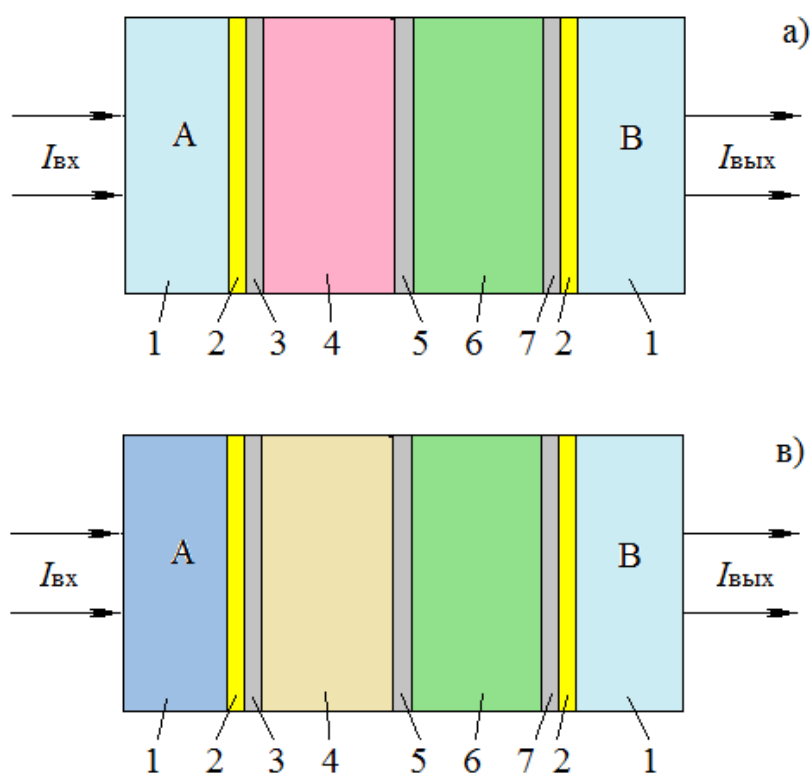


Рис. 1. Структура преобразователя изображения с полупроводниковым (а) [2] и пирозлектрическим (в) [3] фоточувствительными слоями: 1 – подложка: А – из монокристалла германия, В – из стекла; 2 – прозрачные электроды; 3, 5, 7 – диэлектрические слои; 4 – фоточувствительный слой: (а) – полупроводниковый, (в) – пирозлектрический; 6 – излучающий слой (электролюминофор)

Пленку алюминия на поверхность пирокристалл триглицинсульфата наносили в вакууме $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Па из вольфрамового испарителя. Для контроля качества напыления параллельно алюминия наносили на стеклянную подложку, применяемую в вакуумной электронике. С целью предотвращения нагрева образца в процессе распыления на образец с верхней стороны накладывали теплоотвод из медной пластины. С нижней стороны напыляемую поверхность пирозлектрика тепло отводилось металлической сеткой из никелированной меди, которая служила также шаблоном для напыления матрицы. Нагрев и распыление навески алюминия проводили при высокой скорости (~ 70 градусов в секунду). При таких скоростях пирозлектрик не успевает разогреваться до температуры Кюри, что позволяет предотвратить растрескивание кристалла при фазовом переходе. На поверхность алюминиевой пленки (матрицы) наносилась пленка графита методом электродугового распыления в вакууме ~ 10 Па в течение 2 минут.

На рисунке 2 показаны микрофотографии поверхностей матрицы из алюминиевой пленки на стеклянной подложке (рис. 2а), на ДТГС с алюминиевой пленкой (рис. 2б) и на подложке ДТГС с алюминиевой пленкой и слоем графита (рис. 2в).

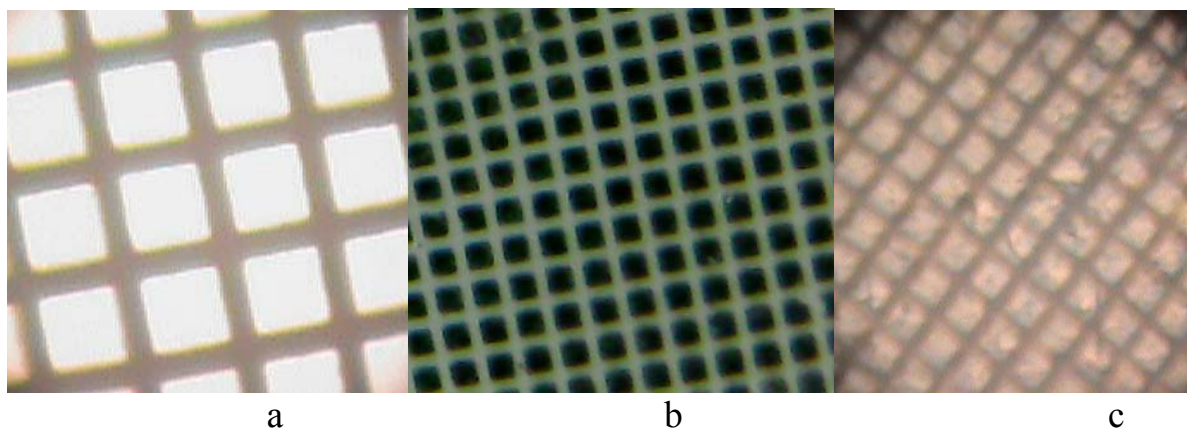


Рис. 2. Микрофотографии матриц из алюминиевой пленки на поверхности стекла (а), на поверхности ДТГС (b) и слоев алюминия и графита на поверхности ДТГС (с)

Изображения этих поверхностей, полученные на растровом электронном микроскопе (РЭМ), отличаются от фотографий, полученных с помощью оптического микроскопа. Это связано с зарядкой поверхности под действием зондирующего электронного пучка. На рис. 3 а,б,с изображены фрагменты поверхности матрицы с пленками графита с подслоем пленки из алюминия различных увеличений. На рис. 3 с видны степень зарядки ячеек матрицы при облучении первичными электронами РЭМ. Наиболее светлые ячейки соответствуют наибольшему накоплению заряда. Как видно из рисунка, каждая ячейка заряжается отдельно, независимо от соседних. Кроме того, на рисунках 3 с, d полученных с поверхности обратной стороны матрицы при разных увеличениях, четко видны границы между ячейками матрицы. Светлые линии образующие квадратные ячейки свидетельствуют о скоплении зарядов на границе между ячейками. Это свидетельствует, что под пленками (ячейками) заряд распределен равномерно. Если на поверхности пленки образуются выступы или углеродные нанотрубки, то автоэмиссии с этих выступов или нанотрубок будет максимальной.

Автоэмиссия электронов с поверхности ячейки со слоями алюминия и графита, происходит при более низких напряжениях по сравнению с поверхностью пленки чистого алюминия и чистой поверхности пироэлектрика ДТГС.

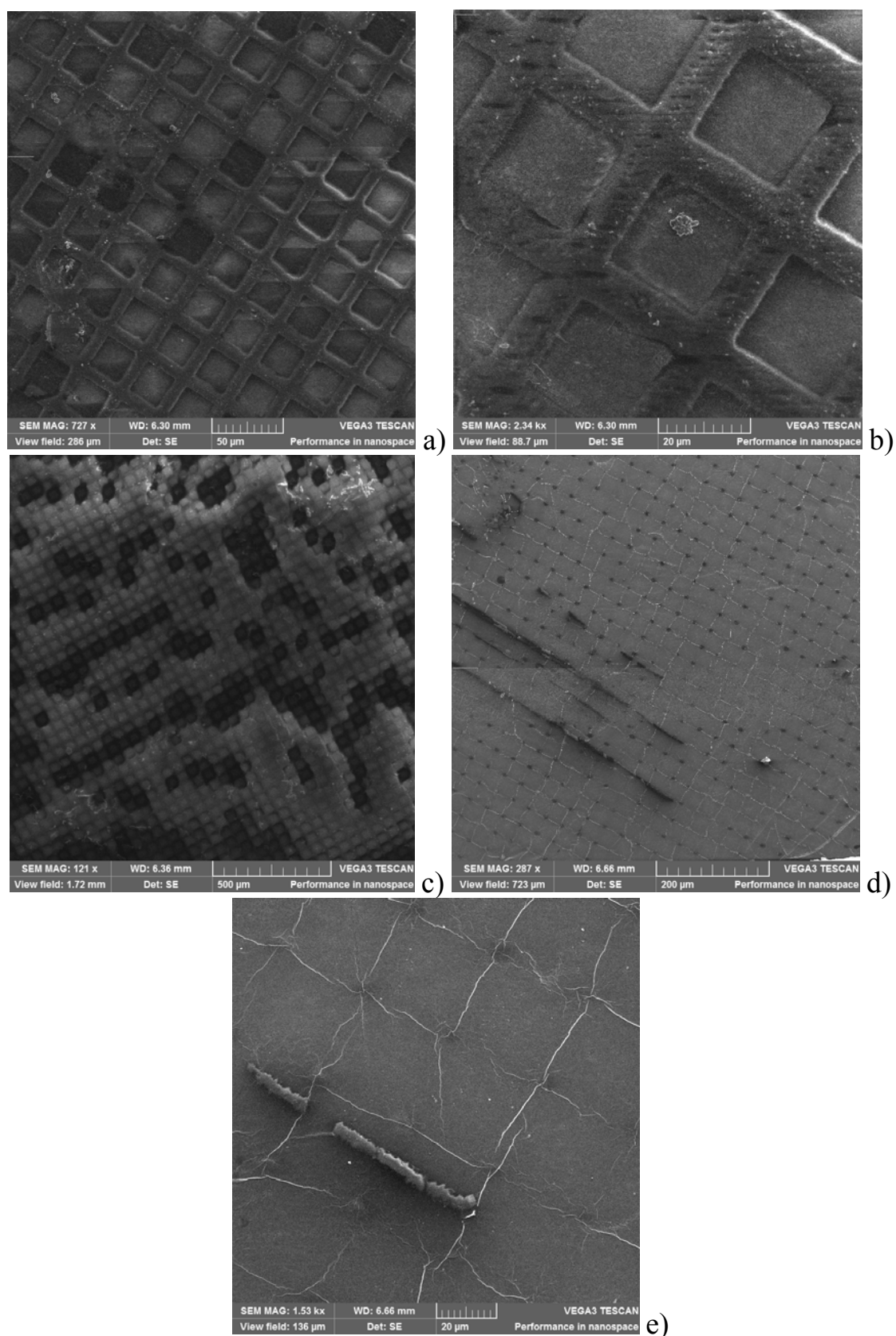


Рис. 3. Изображение поверхности (а, b и c) и обратной стороны (d, e) дейтерированного триглицинсульфата с матрицей из пленок алюминия и графита

Литература

1. Агеева Н.Д., Винаковская Н.Г., Лифанов В.Н. Электротехническое материаловедение: Учебное пособие. - Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2006. - 115 с.
2. Гибин И.С., Котенко В.П., Шурман В.Л. Твердотельный преобразователь изображений. Доклады АН ВШ РФ, 2014, № 1 (22) С. 43-51.
3. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Нагоев Б.Н., Хатукаев Х.М., Кармокова Р.Ю. Получение методом вакуумного напыления автоэмиссионных слоев на пирозлектрике / Микро- и нанотехнологии в электронике Материалы IX Международной научно-технической конференции. — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2017. С. 474-476.
4. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Платов Э.А., Хатукаев Х.М. Преобразователи ИК-изображений на пирозлектриках / Микро- и нанотехнологии в электронике Материалы IX Международной научно-технической конференции. — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2017. С. 47-52.

PYROELECTRIC TARGET FOR REGISTRATION OF INFRARED RADIATION

Khatukaev Kh.M., Lyuyev I.V., Molokanov O.A., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkaria State University, Nalchik

A matrix for recording infrared radiation was obtained by thermal and electric arc spraying on the surface of a pyroelectric crystal of deuterated triglycine sulfate. The resulting matrix has two-layer films of aluminum and graphite.

МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И РАБОТА АДГЕЗИИ НА ГРАНИЦЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА С ЖИДКИМ СВИНЦОМ

Дышекова А.Х., Кармоков А.М., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

aminatdh@mail.ru

В работе используя экспериментально полученные температурные зависимости краевого угла смачивания окисленного чистого железа и стали ЭИ-852, построены температурные зависимости межфазного натяжения и работы адгезии в этих системах. Установлено скачкообразное изменение этих параметров при температуре фазового перехода в оксиде железа.

Ключевые слова: *краевой угол смачивания, оксид железа, фазовый переход, реакторная сталь*

Структурные изменения твердой подложки при взаимодействии с жидкостью могут существенно влиять на энергетические характеристики границы раздела твердое тело-жидкость. Подобные изменения структуры оксида железа могут оказать влияние на межфазное взаимодействие с жидким свинцом в циркуляционном контуре атомного реактора, что влияет на долговечность эксплуатации энергетической установки [1]. В работах [2–4] исследовались изменения с повышением температуры краевого угла смачивания θ указанных сталей свинцом и сплавами свинца с висмутом, в которых выявлено скачкообразное изменение хода θ .

В настоящей работе, используя экспериментальные результаты, полученные в [4], построены температурные зависимости межфазного натяжения и работы адгезии на границе раздела жидкого свинца с оксидом железа и окисленной сталью ЭИ-852.

Экспериментальные исследования температурной зависимости краевого угла смачивания проводились на специально окисленных образцах чистого железа и стали ЭИ-852. Окисление проводилось в среде кислорода при температуре 500 °С в течении 30 мин. Состав полученных пленок контролировался методом рентгенофазового анализа. Результаты анализа представлены в таблице.

Таблица. Фазовый состав пленки окислов железа и стали ЭИ-852

Вещество	Состав поверхности, %	
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
Окисленное железо	71	29
Окисленная сталь ЭИ-852	100	

Как видно из таблицы, на поверхности стали ЭИ-852 образуется только фаза Fe_2O_3 , а на поверхности окисленного железа обнаружены оксидные фазы Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , причем содержание последней приблизительно в 2,5 раза меньше, чем Fe_2O_3 .

Используя эти результаты, проведен расчет температурной зависимости межфазных характеристик исследованных систем. Межфазное натяжение на границе твердой и жидкой фаз σ_{SL} рассчитывалось по формуле Юнга:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SG} - \sigma_{LG} \cdot \cos \theta,$$

где σ_{SG} и σ_{LG} — поверхностное натяжение подложки и жидкого свинца, соответственно, на границе с газом. Работа адгезии считалась по формуле Дюпре-Юнга:

$$W_a = \sigma_{LG}(1 + \cos \theta).$$

В литературе отсутствуют экспериментальные значения поверхностного натяжения оксида железа в твердой фазе, поэтому использовались значения поверхностной энергии σ_{SG} рассчитанные для различных граней оксида железа [5].

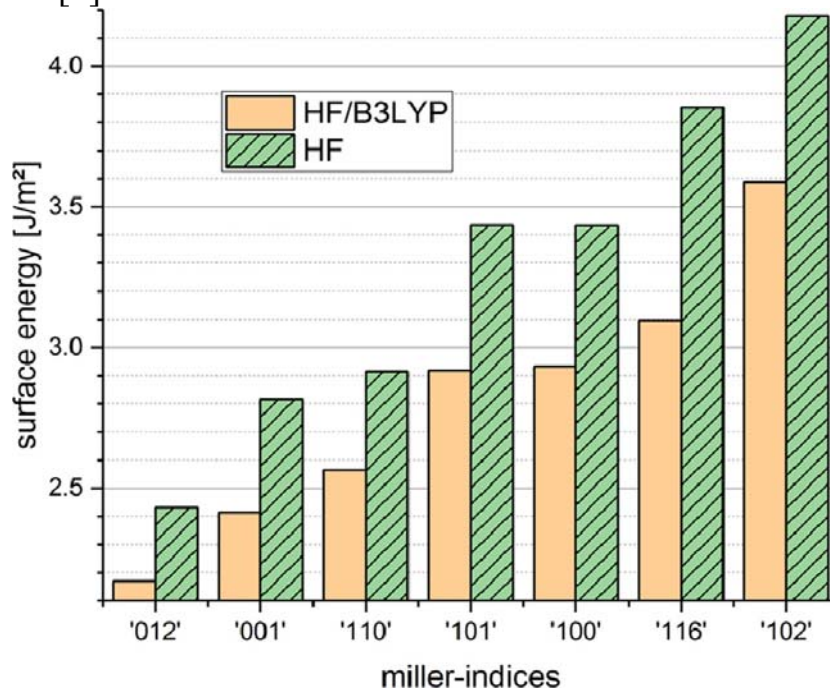


Рис. 1. Значение поверхностной энергии по данным [5]

В расчетах мы использовали усредненное значение поверхностной энергии по всем граням $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так как экспериментальные значения краевого угла смачивания получены на поликристаллических подложках. Среднее значение поверхностной энергии, использованное в наших расчетах, составляет $\sigma_{SG}=2600 \text{ мДж/м}^2$.

Температурные зависимости межфазного натяжения и работы адгезии в исследованных системах представлены на рис. 2 и 3.

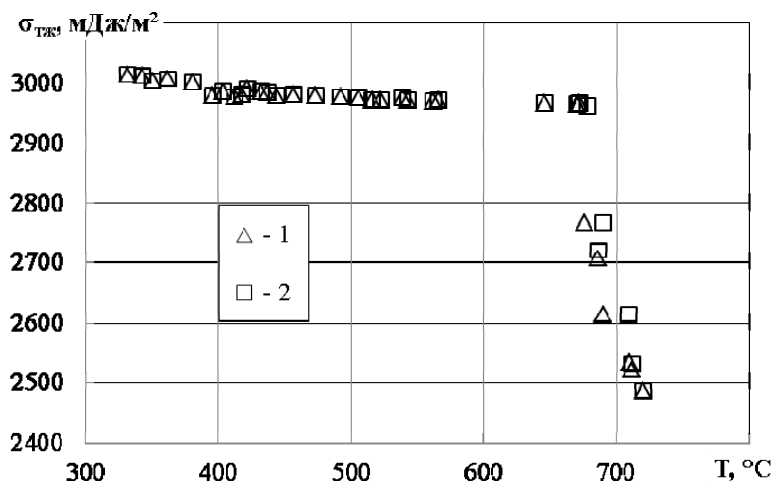
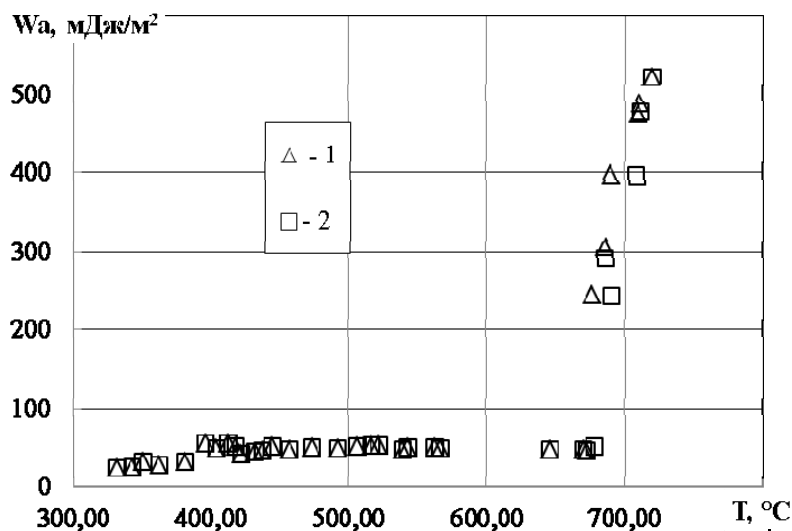


Рис. 2. Температурная зависимость межфазного натяжения жидкого свинца на границе: 1 – с окисленным железом; 2 – с окисленной сталью ЭИ-852



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. Алчагиров Б.Б. Дышекова Ф.Ф., Афаунова Л.Х., Алчагирова Л.Г., Тебубева А.Р., Изучение смачиваемости реакторной стали ЭК-173 свинцом, висмутом и эвтектическим расплавом PbBi / Межотраслевой семинар «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах». Обнинск. - 2010. с. 79-81.
3. Кашежев А.З., Мозговой А.Г., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И. Смачивание свинцом и висмутом реакторных сталей // Вестник КБГУ. Физические науки. Нальчик. Каб.-Балк. ун-т. 2008. В. 11. С. 8-10.
4. Кармоков А.М., Дышекова А.Х., Молоканова О.О. Измерение краевого угла смачивания свинцом поверхности оксида железа и реакторной стали ЭИ-852, Прикладная физика, 2017. №3. С.85-88.
5. Thomas Stirner, David Scholz, Sun Jizhong Surface Science Volume 671, May 2018, Pages 11-16.
6. Таблица физических величин, Справочник под редакцией И.К. Кикоина, М.: Атомиздат, 1976.

INTERFACIAL TENSION AND WORK OF ADHESION ON THE BOUNDARY BETWEEN IRON OXIDE AND LIQUID LEAD

A.H. Dyshekova, A.M. Karmokov, O.A. Molokanov

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik,

aminatdh@mail.ru

Using the experimentally obtained temperature dependences of the contact angle of oxidized pure iron and EI-852 steel, the temperature dependences of interfacial tension and adhesion performance in these systems are constructed. A discontinuous change in these parameters was established at the temperature of the phase transition in iron oxide.

Key words: *wetting contact angle, iron oxide, phase transition, reactor steel*

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ПУЧКОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

Тленкопачев М.В., Уначев А.С., Канаметов А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В рамках нерелятивистской электродинамики получено выражение для силы торможения заряженной частицы при ее движении параллельно поверхности диэлектрической среды и проведены численные расчеты энергетических потерь на единицу длины пути заряженной частицы для модельной диэлектрической функции многослойного графена.

Информация о величине энергетических потерь электронного или ионного пучка (пучка заряженных частиц в общем случае) вблизи поверхности графена представляет значительный интерес для изучения и модификации его диэлектрических и физических характеристик.

Для общности, будем предполагать, что заряженная частица с зарядом Ze (e – заряд электрона), имеющая нерелятивистскую скорость V , движется в вакууме вдоль оси x декартовой системы координат параллельно гладкой поверхности однородной диэлектрической среды с частотно-зависящей диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$, находясь от нее на расстоянии z_0 (рис. 1).

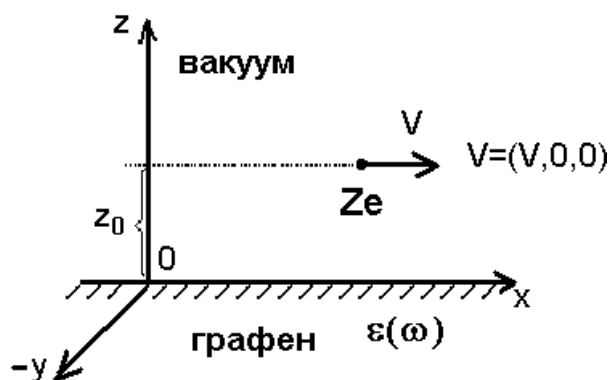


Рис. 1. Схема движения частицы и система координат

Электродинамическая задача сводится к решению уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho, \quad (1)$$

где φ – электростатический потенциал, ρ – плотность заряда. Величину ρ запишем в виде

$$\rho(\mathbf{r}, z, t) = Ze\delta(x - Vt)\delta(y)\delta(z - z_0), \quad (2)$$

где $\mathbf{r} = (x, y)$, $\mathbf{V} = (V, 0, 0)$. Уравнение (1) с правой частью (2) должно удовлетворять граничным условиям непрерывности потенциала и электрической индукции на границе $z = 0$.

$$\varphi|_{x,y,+0} = \varphi|_{x,y,-0}, \quad d\varphi/dz|_{x,y,+0} = \varepsilon d\varphi/dz|_{x,y,-0}. \quad (3)$$

Решение (1) ищем методом интегрального преобразования Фурье [1], записывая функции $\varphi(x, y, z, t)$ и $\rho(x, y, z, t)$ в виде

$$\varphi(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \varphi_{\omega k}(z) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)], \quad (4)$$

$$\rho(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \rho_{\omega k}(z) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)], \quad (5)$$

где $\varphi_{\omega k}(z)$ и $\rho_{\omega k}(z)$ – Фурье-образы исходных функций, $\mathbf{k}$ – двумерный волновой вектор в плоскости (x, y) . Общее решение задачи (1)–(5) для Фурье-компоненты индуцированной части потенциала φ^{ind} имеет вид (где $\Delta(\omega) = (\varepsilon(\omega) - 1) / (\varepsilon(\omega) + 1)$)

$$\varphi^{ind}(\omega, \mathbf{k}, z) = -\frac{4\pi^2 Ze}{k} \Delta(\omega) \delta(\omega - k_x V) \exp[-k(z + z_0)]. \quad (6)$$

Потенциал $\varphi^{ind}(x, y, z, t)$ находится подстановкой (6) в (4), а сила, действующая на частицу, вычисляется из уравнения

$$\mathbf{F} = -Ze\varphi^{ind} \Big|_{x=Vt, y=0, z=z_0}. \quad (7)$$

В рассматриваемом случае отличны от нуля проекции сил F_x и F_z . В частности, для тангенциальной силы F_x получим [1]

$$F_x = -\frac{(Ze)^2}{2\pi} \iint d^2k \frac{k_k}{k} \Delta''(k_x V) \exp(-2k z_0), \quad (8)$$

где $\Delta''(k_x V)$ – мнимая часть функции $\Delta(\omega)$, а интегрирование по волновому вектору $\mathbf{k}$ выполняется по всей плоскости (k_x, k_y) . Тормозная способность частицы (потеря энергии на единицу длины) определяется соотношением $dE/dx = F_x$. В случае нелокальной диэлектрической функции среды, $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$, где $\mathbf{k}$ – трехмерный волновой вектор с компонентами (k_x, k_y, k_z) , в формуле (8) следует сделать замену [1]

$$\Delta \rightarrow \Delta(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\pi - qI}{\pi + qI}, \quad I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{(q^2 + k_z^2) \varepsilon(\mathbf{k}, \omega)}. \quad (9)$$

В графене, однако, нелокальность носит двумерный характер [2], поэтому $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \rightarrow \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, где $\mathbf{q}$ – двумерный волновой вектор в плоскости слоев. В этом случае, учитывая (9), $\Delta \rightarrow (\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) - 1) / (\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) + 1)$. В наших расчетах использовалась диэлектрическая функция, рассчитанная по данным численного расчета вещественной и комплексной компонент проводимости σ графена при температуре 300 К и величине химического потенциала 0.15 эВ [3].

Данные численного расчета σ в [3] охватывают частотный диапазон от 10^{-3} до 10^3 ТГц.

Результаты расчета энергетических потерь в зависимости от расстояния и энергии электронного пучка показаны на рис. 2, 3. Кривые dE/dx для графита построены с использованием (8) и (10) при $\sigma = 2.07 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

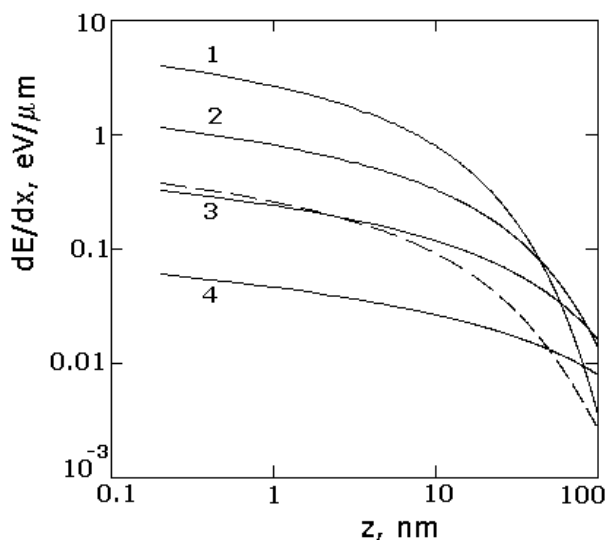


Рис. 2. Энергетические потери электронов над слоем графена при различных энергиях пучка. Кривые 1–4 соответствуют энергиям 0.03, 0.11, 0.44 и 2.8 кэВ, соответственно. Пунктирная кривая соответствует величине dE/dx над графитом (при энергии 0.44 кэВ), взятой с коэффициентом 10^3

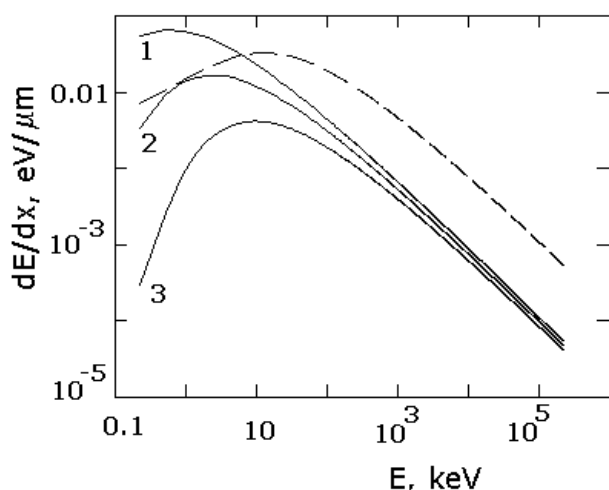


Рис. 3. Зависимость dE/dx от энергии электронного пучка. Кривые 1–3 соответствуют расстояниям от поверхности 0.5, 1 и 2 нм. Пунктирная кривая показывает результаты расчета dE/dx с коэффициентом 10^4 для графита при $z = 1$ нм

Величина ε связана с σ соотношением

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\sigma i/\omega, \quad (10)$$

Как следует из результатов, величина торможения электронного пучка над графеном превосходит величину торможения над графитом на три – четыре порядка величины в диапазоне расстояний от поверхности до 10 нм.

Максимум на кривых dE/dx (рис. 2) с ростом энергии смещается в сторону больших энергий, причем при энергиях 10^3 – 10^5 кэВ зависимость от расстояния уменьшается.

Литература

1. Дедков Г. В., Кясов А. А., ФТТ, 44(10), 1729 (2002).
2. Wunsch B., Stauber T., Sols F., Guinea F., New J. Phys. 8, 318 (2006).

3. Голованов О. А., Макеева Г. С., Вареница В. В., Надежность и качество сложных систем № 4 (8), 26 (2014).

ENERGY LOSSES OF CHARGED PARTICLE BEAMS
MOVING NEAR THE SURFACE OF GRAPHENE

Tlenkopachev M.V., Unachev A.S.

Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

An expression is derived for the braking force of a charged particle when moving parallel to the surface of a dielectric medium within the framework of nonrelativistic electrodynamics. Numerical calculations of the energy losses per unit path length for the model dielectric function of a multilayer graphene have been carried out and compared with the results for graphite.

INVESTIGATION THE INFLUENCE OF SUBSTRATE TYPE ON THE OPTICAL PROPERTIES OF CdSe QUANTUM DOTS MONOLAYER

Al-Alwani A.J.K.^{1,2}, Chumakov A.S.¹, Shinkarenko O.A.¹, Begletsova N.N.¹,
Gorbachev I.A.¹, Bratashov D.N.¹, Venig S.B.¹, Glukhovskoy E.G.¹

¹Saratov State University, Saratov

²Babylon University, Babylon

The photoluminescence of CdSe quantum dots (QDs) in different configurations at solid surfaces (glass, silicon, and ITO) is considered for three types of organization: QDs directly adsorbed on substrate surfaces. The reduction in the photoluminescence intensity of QDs thin film on conductive surfaces due to a strong quenching effect. The photo-oxidation of QDs can be turned by using suitable substrate.

Semiconductor CdSe QDs have been intensively investigated in the last decades due to their unique optical and chemical properties, etc. The CdSe QDs can be useful in optical and electrical applications [1, 2] due to tuning band gap. The QDs that used is CdSe capped with Trioctylphosphine oxide (TOPO). The formation of QDs monolayer was studied at air-water interface by Langmuir Blodgett method, and this method was selected due to high precise of control the interparticle distance of QDs and design the number of required layer for thin film. The QDs monolayer at required surface pressure was transferred on various type of substrate. The optical properties of QDs monolayer was studied by using probing nano-laboratory NT-MDT Ntegra Spectra (Russia, and the laser excitation of wavelength 473 nm.

Was found that QDs thin film on glass substrate has higher photoluminescence intensity, however with ITO substrate has lower intensity. Can explain this result due to energy transfer from QDs monolayer to the conductive surface. Also the photo-oxidation of during exposure time was tested for 60 second. The slowest photo-oxidation was for glass substrate due higher transparence and there is no reflection for laser from the substrate. However, for example silicon substrate showed photo-oxidation higher than glass due to the incident light of laser reflects from the silicon surface and contributes significantly to the QDs photo-oxidation (accelerated photooxidation process).

The study can help us to understand the important of selection the suitable substrate for required properties of QDs thin film and could enhance the photoemission of QDs film is interesting purposes for example light emitting properties.

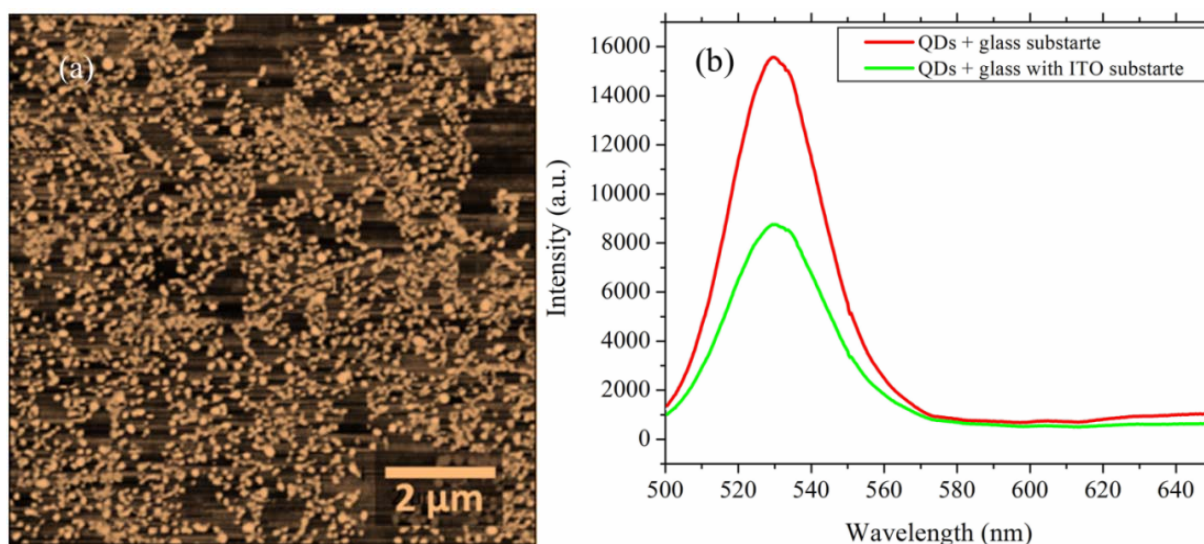


Fig. (a) AFM image and (b) photoluminescence spectra of QDs monolayer

References

1. Xie R., Kol U., Li J., Basche T., Mews A. Synthesis and characterization of highlyluminescent CdSe-core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS multi shell nanocrystals // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – P. 7480-7488.
2. Rodarte A.L., Nuno Z.S., Cao B.H, Pandolfi R.J., Quint M.T., Ghosh S., Hein J.E., Hirst L.S. Tuning Quantum-Dot Organization in Liquid Crystals for Robust Photonic Applications // ChemPhysChem. – 2014. – V. 15. – P. 1413-1421.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА ПОДЛОЖКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe

Аль-Алвани А.Ж.К.^{1,2}, Чумаков А.С.¹, Шинкаренко О.А.¹, Беглецова Н.Н.¹, Горбачев И.А.¹, Браташов Д.Н.¹, Вениг С.Б.¹, Глуховской Е.Г.¹

¹Саратовский национальный исследовательский
государственный университет, Саратов

²Вавилонский университет, Вавилон, Ирак

В работе рассматривается фотолюминесценция квантовых точек (КТ) CdSe на твердых поверхностях (стекло, кремний и ИТО) для трех типов организации, КТ адсорбированы на поверхностях всех подложек. Наблюдается уменьшение интенсивности фотолюминесценции тонкой пленки КТ из-за сильного эффекта гашения. Фотоокисление КТ можно контролировать за счет использования подходящего типа подложки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ
СЛОЕВ КРЕМНИЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Калмыков Ш.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
shagir@mail.ru

Описывается способ расчета толщины и оптических констант однородной пленки на неоднородной подложке. Способ основан на применении эффективных оптических констант неоднородной подложки, рассчитываемых по измеренным поляризационным углам, как для однородной подложки. Разработан способ определения распределения оптических констант по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника, заключающийся в аппроксимации полиномом 2-й степени экспериментальных зависимостей эффективных оптических констант ионно-имплантированного кремния от толщины нарушенного слоя на ней.

Введение

Классическая эллипсометрия занимается измерением оптических постоянных и толщины поверхностных пленок с резкими границами раздела между фазами [1, 2]. Однако, часто в реальных отражающих системах составные части, свойства которых подлежат исследованию, не являются абсолютно однородными, а границы раздела между ними резкими, как это требует математическая модель, лежащая в основе эллипсометрии. Трудности математического описания механизма отражения света от такой системы в большинстве случаев вынуждают принять более простую модель исследуемой системы, характеризующую с помощью некоторых эффективных параметров [3]. Это позволяет проводить исследования без учета таких параметров реальной отражающей системы, как неоднородность слоев, шероховатость, анизотропия и т.д. В некоторых случаях для устранения указанной трудности применяют образцы-спутники. Например, в [4], а затем в [5] при нахождении профилей оптических постоянных имплантированного кремния использовались образцы-спутники.

Для исследования ионно-имплантированных слоев кремния эллипсометрическим методом нами был разработан способ, основанный на расчетах толщины анодного окисла, выращенного на поверхности ионно-легированного кремния, и эффективных значений показателей преломления и поглощения облученного кремния, служащего подложкой для анодного окисла. [6]. Первые измерения зависимостей поляризационных углов Δ и Ψ от толщины ионно-имплантированного кремния показали, что характер этих кривых, а также вычисляемых с помощью них $n_{эф}$ и $k_{эф}$, определяется энергией и дозой облучения ионов [6]. Оказалось, что по этим

графикам можно судить о степени разрушения, а определяемые по ним толщина имплантированного слоя практически совпадает с теоретическими и экспериментальными данными. Впоследствии был найден способ установления профиля оптических констант по глубине ионно-имплантированного слоя $n(x)$ и $k(x)$ по кривым $n_{\text{эф}}(x)$ и $k_{\text{эф}}(x)$ [7, 8]. Общая форма профилей оптических констант, полученных этим методом, хорошо согласуется с профилями распределения радиационных дефектов в ионно-имплантированных слоях кремния, найденными другими методами.

Кроме того применение этого метода в сочетании с рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) позволяет определить одновременно с профилем радиационных дефектов и профили распределения ионно-внедренных атомов примеси [9].

Таким образом, описанный нами в [3] способ расчета параметров однородной пленки с помощью эффективных оптических констант подложки $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$ оказался эффективным для определения распределения оптических постоянных по глубине в ионно-имплантированном слое кремния $n(x)$ и $k(x)$.

В связи с этим этот метод используется нами до настоящего времени для определения толщины и оптических констант пленок на ионно-имплантированном кремнии, профиля распределения радиационных дефектов [6—8] и в сочетании с РФА профиля распределения ионно-внедренных атомов примеси [9].

Настоящая статья посвящена описанию этого метода и результатам исследования ионно-имплантированных слоев кремния этим методом.

Эллипсометрия

Эллипсометрия - оптический метод исследования и диагностики поверхностей жидких и твердых тел, основанный на анализе изменений состояния поляризации отраженного от поверхности светового пучка [1,2]. Если на поверхность падает поляризованный свет с определенным эллипсом поляризации, то вследствие взаимодействия с исследуемым объектом возникает отраженный и преломленный лучи, имеющие другую эллиптическую поляризацию. Изменения амплитуды Ψ и фазы Δ световой волны при отражении, названные поляризационными углами отражающей системы, определяются природой веществ и структурой образца через их оптические свойства, а также условиями эксперимента.

В общем случае зависимость между оптическими постоянными и толщинами слоев (если отражающая система является слоистой) и поляризационными углами выражается основным уравнением эллипсометрии

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = R_p / R_s, \quad (1)$$

где R_p, R_s - коэффициенты отражения для p - и s - составляющих электромагнитной волны.

Эллипсометрические измерения позволяют одновременно измерять сразу две величины: амплитудный параметр Ψ и фазовый – Δ . Поэтому из уравнения (1) можно найти любые два параметра образца, определяющие коэффициенты отражения R_p и R_s при условии, что все другие известны. В настоящее время существующие программы и вычислительная техника позволяют определять одновременно более двух неизвестных параметров отражающей системы [1, 2].

Конкретное аналитическое выражение коэффициентов R_p и R_s , следовательно, и конкретный вид уравнения (1) зависит от выбора модели исследуемой системы.

При отражении световой волны от плоской границы между изотропными средами (рис. 1) основное уравнение эллипсометрии имеет вид [1]:

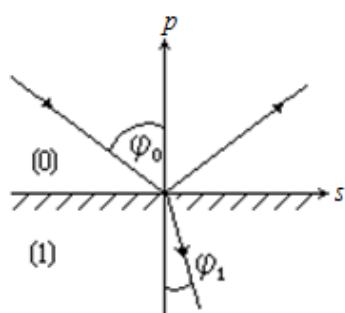


Рис. 1

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i \Delta} = r_p / r_s, (2)$$

где r_p и r_s – коэффициенты Френеля. Комплексное уравнение (1) можно представить в виде системы из двух действительных уравнений:

$$n_1^2 - k_1^2 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \left[1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right]; (3)$$

$$2n_1 k_1 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2}, (4)$$

где n_0 – показатель преломления окружающей среды; φ_0 – угол падения света на образец; Ψ , Δ – поляризационные углы отражающей системы, измеряемые экспериментально.

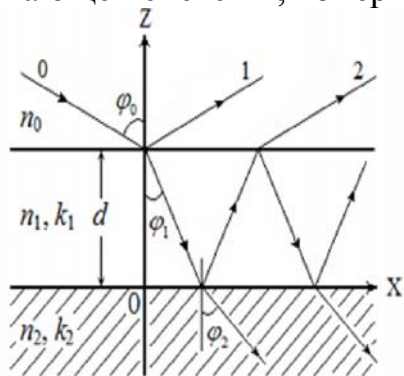


Рис. 2. Отражение света от системы среда(0)-пленка(1)-подложка(2)

Подставив значения n_0 , φ_0 и Ψ , Δ в формулы (3) и (4), можно вычислить значения показателей преломления n_1 и поглощения и k_1 исследуемого материала.

Основное уравнение эллипсометрии (1) системы «однородная изотропная подложка-однородная изотропная плоскопараллельная пленка» с резкими границами раздела между фазами (рис. 2) имеет вид [1]:

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i \Delta} = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-2i\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-2i\beta}} \times \frac{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-2i\beta}}{r_{01s} + r_{12s} e^{-2i\beta}}, (5)$$

где Ψ и Δ – поляризационные углы отражающей системы; r_{01p} , r_{01s} , r_{12p} , r_{12s} – коэффициенты отражения Френеля для p - и s -компонент электрического поля от границ раздела 0-1 и 1-2. Фазовый угол β (фазовая толщина пленки) может быть выражен через длину волны в вакууме λ , угол падения φ_0 , комплексные показатели преломления среды N_0 и пленки N_1 и толщину пленки d :

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi_0)^{\frac{1}{2}}. (6)$$

Основное уравнение эллипсометрии (5) выражает функциональную связь эллипсометрических параметров трехслойной отражающей системы Ψ , Δ , измеренных в заданных экспериментальных условиях с показателями преломления и поглощения подложки n_2 и k_2 , пленки n_1 и k_1 и толщины пленки d .

Это уравнение имеет аналитическое решение, только если число неизвестных не превышает двух при условии, что все остальные параметры известны. Если число неизвестных больше двух, то необходимо получение дополнительных экспериментальных данных и проведение весьма громоздких численных расчетов.

В ИФП СО АН СССР и ЛЭТИ созданы программные комплексы, позволяющие решать прямую и обратную задачи эллипсометрии на основе уравнения (5) [9, 10]. Прямая задача заключается в вычислении поляризационных углов Ψ и Δ отражающей системы с известными оптическими параметрами. Вычисление некоторых неизвестных оптических параметров исследуемой системы по измеренным значениям поляризационных углов Ψ и Δ называют обратной задачей эллипсометрии. Программы ПОИСК [10] и Эллипс [11] позволяют по экспериментальным значениям поляризационных углов Ψ и Δ , измеренным при разных углах падения φ_0 или при вариации толщины пленки d , определять одновременно любой набор из пяти параметров (d, n_1, k_1, n_2, k_2) отражающей системы (рис. 2).

Принцип действия программы ПОИСК заключается в поиске такого набора значений неизвестных параметров, которые обеспечили бы совпадение теоретических значений поляризационных углов Δ_j^t, Ψ_j^t с соответствующими экспериментальными значениями Δ_j^e, Ψ_j^e , измеренным при j -х различных ситуациях. Теоретические значения углов Δ_j^t, Ψ_j^t , рассчитанные с помощью (5) при тех же условиях эксперимента для определенного набора значений неизвестных оптических параметров, сравниваются с экспериментальными значениями Δ_j^e, Ψ_j^e с помощью функции.

$$S = \frac{1}{2M} \sum_{j=1}^M \left[\left\{ \frac{\Delta_j^e - \Delta_j^t}{\delta\Delta} \right\}^2 + \left\{ \frac{\Psi_j^e - \Psi_j^t}{\delta\Psi} \right\}^2 \right], \quad (7)$$

где $\delta\Delta, \delta\Psi$ – ошибки измерения углов Δ_j^e, Ψ_j^e .

Набор значений неизвестных параметров, приводящий функцию ошибки S к минимуму, принимаются за истинные значения искомых величин изучаемой отражающей системы.

Из выражения (7) следует, что значение функции S характеризует степень совпадения (соответствия) реальной системы с используемой моделью с точностью ошибок эксперимента. Причем $S \leq 1$ означает соответствие исследуемой системы с моделью в пределах ошибки эксперимента. В противном случае модель плохо отражает структуру изучаемой системы и

с ростом неточности модели возрастают ошибки в определении искомых параметров системы, и S становится >1 .

Измеряя поляризационные углы Ψ и Δ на эллипсометре ЛЭФ-3М-1 при вариации толщины пленки с помощью программы ПОИСК были рассчитаны толщину d_1 и оптические постоянные n_1 и k_1 анодной окисной пленки, выращенной на монокристаллическом кремнии типа КДБ-10, и n_2 и k_2 подложки, когда все другие параметры отражающей системы известны. Были получены следующие результаты: $n_1 = 1,43$; $k_1 \approx 0$; $n_2 = 3,89$; $k_2 = 0,05$. Эти значения совпадают с теми, которые получают другие авторы при $\lambda=6328 \text{ \AA}$.

Вычисленные значения оптических констант подложки n_2 и k_2 по измеренным углам Ψ и Δ после полного удаления пленки по формулам (3) и (4) и рассчитанные по программе ПОИСК совпадали с точностью порядка $\pm 0,01$.

Определение параметров однородной пленки по эффективным оптическим постоянным неоднородной подложки

Очевидно, что если в правой части основного уравнения эллипсометрии (5) оптические параметры подложки n_2 и k_2 корректно поменять на соответствующие им поляризационные углы Ψ_2 и Δ_2 , то равенство не нарушится. Также, если при определении параметров однородной пленки на однородной подложке в программе ПОИСК корректно заменить оптические постоянные подложки n_2 и k_2 на соответствующие им поляризационные углы Ψ_2 и Δ_2 , то результат поиска параметров пленки не изменится. Это означает, что при этом знание структуры подложки становится не обязательным. Тогда, подставляя в программу ПОИСК поляризационные углы Ψ_2 и Δ_2 , измеренные на чистой поверхности неоднородной подложки, получим такие же значения параметров однородной пленки, как если бы подложка была однородной с такими же углами Ψ_2 и Δ_2 . Следовательно, то же самое будет, если подставить в программу вместо n_2 и k_2 их эффективные значения $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$, вычисленные по формулам для однородной подложки (3) и (4) по значениям Ψ_2 и Δ_2 , измеренные на чистой поверхности неоднородной подложки, так как эти величины эквивалентны и в них содержатся вся информация о подложке.

Таким образом, применение эффективных значений оптических констант сложной подложки $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$ позволяет рассчитать параметры однородной пленки d_1 , n_1 и k_1 и обходить проблему моделирования структуры подложки.

Методика определения профилей распределения оптических постоянных ионно-имплантированных слоев кремния эллипсометрическим методом

Если применить программу ПОИСК для расчета параметров анодного окисла, выращенного на ионно-имплантированном слое кремния, и оптических констант подложки, т.е. монокристаллического кремния с радиа-

ционно-поврежденным слоем, то получим эффективные значения оптических констант $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$ такой подложки. В принципе эти значения должны полностью совпадать с эффективными оптическими константами $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$, вычисленными по измеренным углам Ψ_2 и Δ_2 после полного удаления анодной пленки. Однако, даже в пределах ошибки эксперимента, точного совпадения результатов вычисления по программе ПОИСК и формулам (3) и (4) может не быть. Разница между ними будет, очевидно, обуславливаться в основном отличием переходных слоев в системах пленка-подложка и воздух-подложка. Очевидно также, что в тех случаях, когда толщина переходного слоя в системе пленка-подложка и неоднородность пленки значительны и приводят, к ошибкам, превышающим точность эксперимента, целевая функция S будет больше 1. В таких случаях из всех результатов расчета следует выбирать значения искомых величин с наименьшим S .

Данная методика расчета толщины анодного окисла и эффективных значений оптических констант неоднородной подложки использовалась для определения профилей распределения по глубине как поляризационных углов Ψ_2 и Δ_2 , так и эффективных значений оптических констант $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$ в ионно-имплантированном слое кремния, с помощью которых потом устанавливались распределения радиационных дефектов по глубине в этом слое.

Для получения профилей распределения поляризационных углов по глубине $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$ необходимо послойное удаление контролируемых тонких слоев вещества. Удаление тонких слоев ионно-имплантированного кремния нами осуществлялось методом анодного окисления с последующим растворением окисла в растворе HF после измерения углов Ψ и Δ для трех толщин анодного окисла, варьируя толщину этой пленки частичным растворением в слабом растворе HF. После полного травливания анодного окисла в растворе HF и промывки образца в деионизованной воде на вновь образованной поверхности измерялись углы Ψ_2 и Δ_2 по двухзонной методике.

По результатам этих измерений, приняв $k_1 = 0$ и $n_1 = 1,43$, рассчитывали с помощью программы ПОИСК толщину анодной пленки d_1 и эффективные оптические постоянные $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$ облученного кремния, служащего подложкой для анодного окисла, а по углам Ψ_2 и Δ_2 , измеренным после полного удаления анодного окисла, с помощью формул (3) и (4) вычисляли $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$ новой поверхности.

Толщину снятого слоя кремния рассчитывали по удельному содержанию Si в окисной пленке $d_{\text{Si}} = 0,41 d_{\text{SiO}_2}$ [4, 12].

Первые измерения зависимостей $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$ для разных образцов по такой методике показали, что характер этих кривых, а также вычисляемых с помощью них $n_{\text{эф}}(x)$ и $k_{\text{эф}}(x)$, определяется энергией и дозой облучения ионов [3, 6]. Отсюда возникла идея о возможности использования таких зависимостей для изучения ионно-легированных слоев полупроводников.

Исследованию подвергались пластины кремния типа КДБ-10 (111), облученные при комнатной температуре ионами фосфора P^+ с разными энергиями (40, 70, 100, 130 кэВ) и в широкой области доз начиная от $6 \cdot 10^{13}$ до $1,25 \cdot 10^{17}$ ион/см² при плотности тока, исключаяющей существенный нагрев образца ($j=0,02 \div 0,1$ мкА/см²), в направлении, составляющем с осью **(111)** угол 7°.

Измерения поляризационных углов Ψ и Δ с удалением тонких слоев кремния, облученных ионами фосфора с энергией 100 кэВ показали, что слабые, но заметные изменения Ψ и Δ с глубиной начинается уже при дозе $2,5 \cdot 10^{14}$ ион/см². Отсюда следует, что с этой дозы начинается наиболее существенная перестройка монокристалла, приводящая в дальнейшем к образованию аморфной фазы в облучаемом слое кремния. Таким образом, формирование сложного профиля распределения радиационных дефектов становится возможным обнаружить эллипсометрически уже при дозе $2,5 \cdot 10^{14}$ ион/см².

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений зависимостей поляризационных углов Ψ и Δ , измеренных после удаления анодного окисла, и эффективных значений оптических констант $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$ от толщины снятого слоя ионно-имплантированного кремния x представлены на рис. 3 и 4.

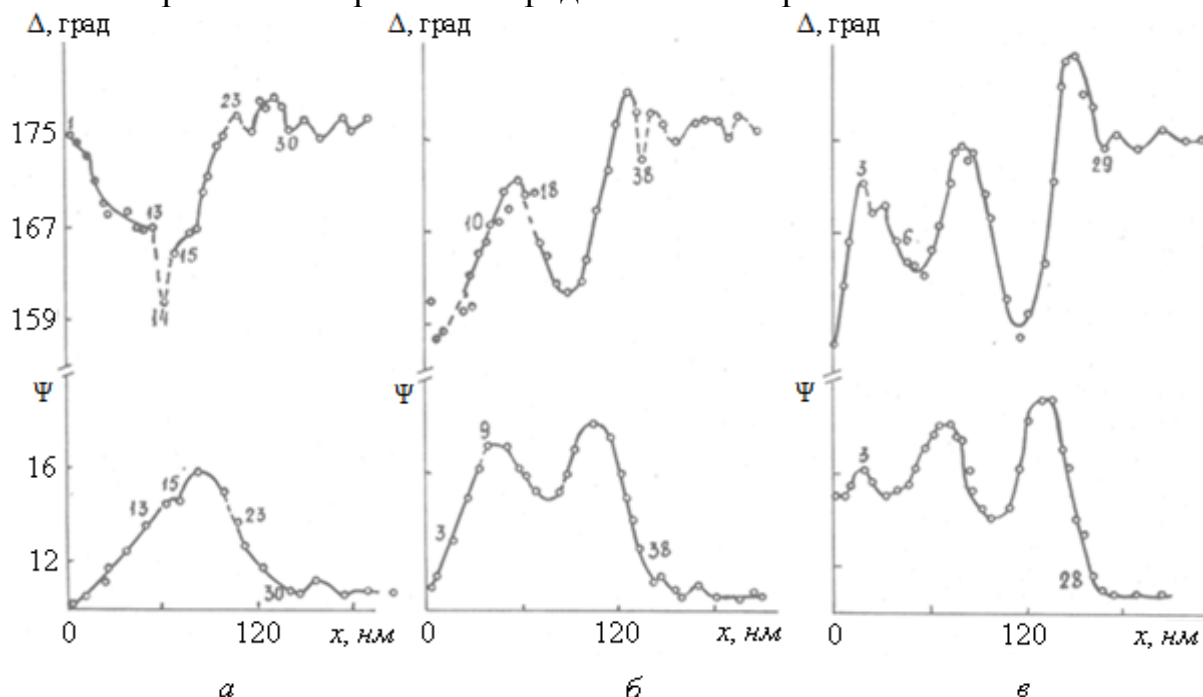


Рис. 3. Зависимости Ψ и Δ от толщины x снятого слоя кремния, легированного P^+ с $E=100$ кэВ и дозами: а – $5 \cdot 10^{14}$; б – $7,5 \cdot 10^{14}$; в – $1,25 \cdot 10^{15}$ ион/см²

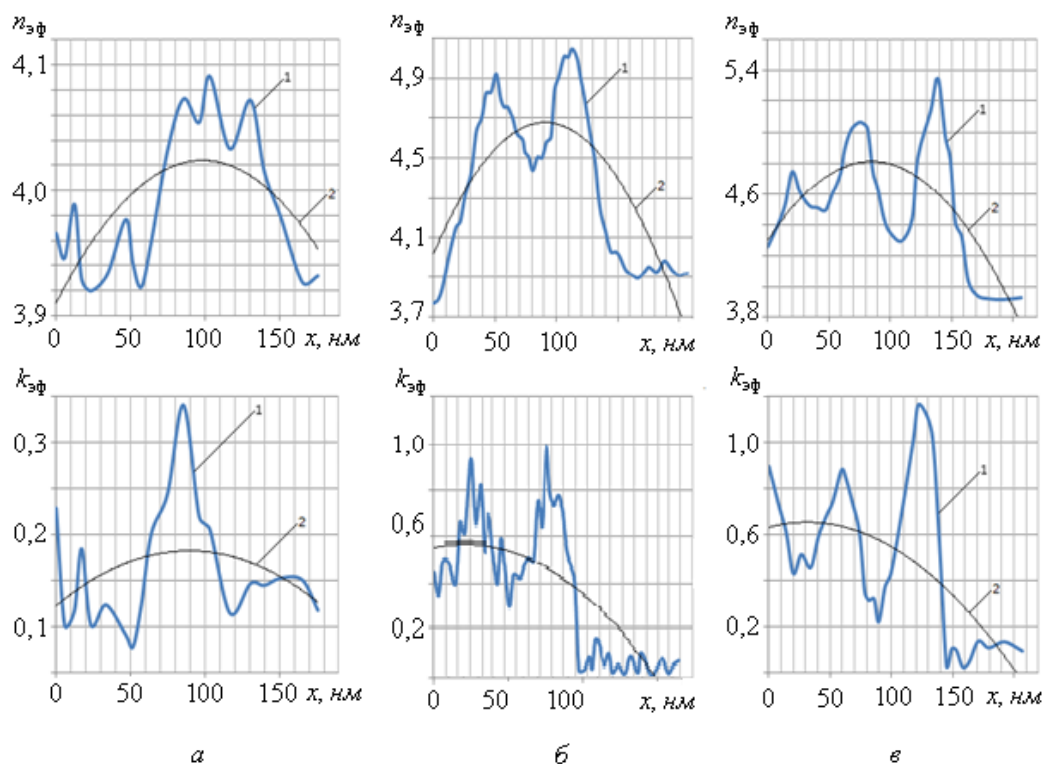


Рис. 4. Зависимости $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$ от толщины x снятого слоя кремния, легированного ионами фосфора с энергией 100 кэВ; доза: а - $2,5 \cdot 10^{14}$, б - $7,5 \cdot 10^{14}$, в - $1,25 \cdot 10^{15}$ ион/см²; 1- экспериментальные зависимости $n_{\text{эф}}(x)$ и $k_{\text{эф}}(x)$; 2 - полиномиальная линия 2-й степени

Как видно из рис. 3 и 4, значения эффективных величин $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$, как и поляризационных углов Ψ и Δ , с помощью которых они рассчитывались, испытывают значительные изменения с удалением тонких слоев имплантированного слоя кремния только начиная с дозы $2,5 \cdot 10^{14}$ ион/см². Характер этих изменений существенно меняется с ростом дозы облучения и начиная с дозы $7,5 \cdot 10^{14}$ ион/см² проявляют периодичность. Одновременно происходит расширение области изменения зависимостей $\Delta(d)$, $\Psi(d)$ и $n_{\text{эф}}(x)$ и $k_{\text{эф}}(x)$, которое, очевидно, связано с ростом значений оптических констант облучаемого слоя.

На рис. 5 представлены теоретические зависимости эффективных значений оптических постоянных $n_{\text{эф}}^T$ и $k_{\text{эф}}^T$ модельной отражающей системы однородная пленка-однородная подложка от толщины d пленки. В качестве пленки выступает ионно-аморфизованный слой кремния, комплексный показатель преломления которого $N_1 = 4,63 - 0,76i$ [1], а подложкой - монокристаллический кремний $N_2 = 3,865 - 0,023i$ [1]. Эти зависимости рассчитывали подстановкой в (3) и (4) значения функций $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$, полученные решением прямой задачи эллисометрии для этого образца.

Из сравнения графиков на рис. 4 и 5 следует, что начиная с дозы $1,25 \cdot 10^{15}$ ион/см², имплантируемый слой кремния P^+ с $E=100$ кэВ становится почти однородным.

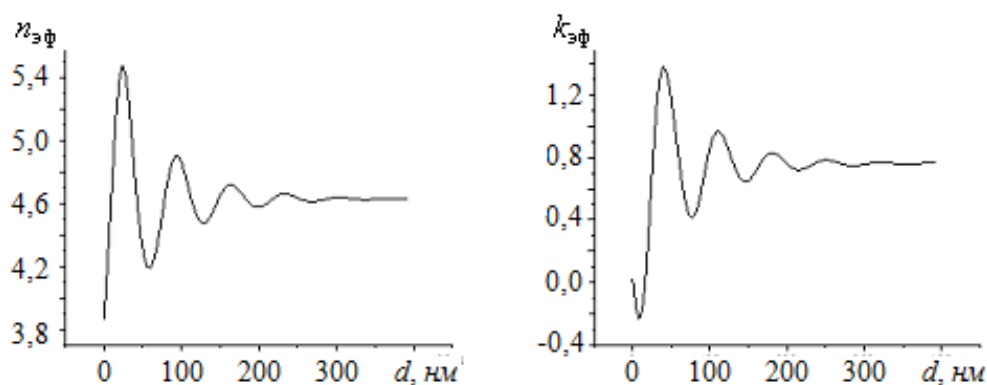


Рис. 5. Теоретические зависимости эффективных значений оптических постоянных от толщины однородной пленки для модельного образца с параметрами $N_1=4.63 - 0.76i$, $N_2=3.865 - 0.023i$ при $\lambda=632.8$ нм, $\varphi_0=70^\circ$

Очевидно, что наиболее разрушенный слой заканчивается на глубине резкого спада зависимости $n_{\text{эф}}(x)$ почти до значений характерной для многократно протравленной поверхности кремния. Как видно из графиков на рис. 3 и 4, эта глубина составляет примерно 170 нм. За ним следует хвостовая часть распределения радиационных дефектов, где одноволновая эллипсометрия на длине волны 632,8 нм обладает слабой чувствительностью. Глубину, на которой полностью прекращаются изменения Δ и Ψ , а также $n_{\text{эф}}$ и $k_{\text{эф}}$, очевидно, можно принять за толщину имплантированного слоя. Она находится, как следует из кривых $\Delta(x)$, $\Psi(x)$ и $n_{\text{эф}}(x)$, $k_{\text{эф}}(x)$, в пределах 180÷200 нм. В этом диапазоне находятся значения толщины нарушенного слоя, определяемые из расчетных [13] и экспериментальных [14] кривых распределения радиационных дефектов. Кроме того, при гауссовом распределении концентрация внедренной примеси уменьшается в 10 раз на глубине $x=R_p+2\Delta R_p$ [15], а положение максимума концентрации дефектов $R_d=0,8R_p$ [16]. Средний проективный пробег R_p и среднеквадратичный разброс пробегов ΔR_p для P^+ с $E=100$ кэВ в кремнии равны соответственно 124 и 46 нм [17]. На основании этих данных полная толщина имплантированного слоя $D_p=216$ нм. Считая, как и максимум концентрации дефектов, что $D_d=0,8D_p$, толщина нарушенного слоя будет $D_d\approx 173$ нм, а максимальная концентрация дефектов должна быть на глубине $R_d\approx 100$ нм. Таким образом, полученные результаты близки экспериментальным и теоретическим данным.

Графики на рис. 3 и 4 представляют собой результат наложения зависимостей $n(x)$ и $k(x)$, обусловленных неоднородностью ионно-имплантированного слоя, на периодичность зависимостей $\Delta(x)$ и $\Psi(x)$, присущую поляризационным углам Δ и Ψ , а также рассчитанным по ним зависимостям $n_{\text{эф}}(x)$ и $k_{\text{эф}}(x)$ для однородной пленки.

Из рис. 5 следует, что теоретические зависимости $n_{\text{эф}}^T(d)$ и $k_{\text{эф}}^T(d)$ при $d \rightarrow \infty$ превращаются в прямые горизонтальные линии, которые являются средней для всей кривой. Эти прямые указывают на значения оптиче-

ских констант материала пленки в массивном состоянии, т.е., как следует из графиков, $n_{zf}^T(\infty) = n_1 = 4,63$ и $k_{zf}^T(\infty) = k_1 = 0,76$.

Отсюда следует, что для выделения профилей распределения оптических констант по глубине слоя $n(x)$ и $k(x)$ из кривых на рис. 4, необходимо усреднить экспериментальные точки. Такой функцией, усредняющей кривую, обладающей периодичностью, является полином 2-й степени. В результате аппроксимации экспериментальных точек полиномом 2-й степени в среде Origin получаем кривые 2 на рис. 4, описывающие распределение показателей преломления оптических постоянных по глубине слоя $n(x)$ и $k(x)$.

Как видно из рис. 4, положения максимумов кривых показателя преломления $n(x)$ практически совпадают с максимумом дефектов, рассчитанным выше, и составляют ~ 100 нм. Несколько меньшее значение этой величины для третьего образца можно объяснить распылением поверхности, которое становится заметным при высоких дозах облучения. Значения n и k в максимумах профилей $n(x)$ и $k(x)$ растут в соответствии с возрастанием степени нарушения с увеличением дозы облучения и при дозе возникновения аморфного слоя достигают близких известным значениям, соответствующим аморфизованному состоянию кремния ($n=4,63$ и $k=0,76$).

Заключение

Предложен способ расчета толщины и оптических констант однородной пленки на неоднородной подложке, основанный на использовании эффективных оптических констант неоднородной подложки.

Такой подход позволяет рассчитать параметры однородной пленки, не прибегая к математическому моделированию структуры сложной подложки, тем самым существенно упрощая расчеты.

Предложен способ определения распределения оптических констант по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника. Способ заключается в аппроксимации полиномом 2-й степени экспериментальных зависимостей эффективных оптических констант ионно-легированного кремния от толщины ионно-имплантированного слоя на ней.

Таким образом, разработан способ определения распределения радиационных дефектов по глубине в ионно-легированном слое полупроводника.

Литература

1. Ржанов А.В., Свиташев К. К., Семененко А.И. и др. Основы эллипсометрии.- Новосибирск: Наука, 1979 г. – 424 с.
2. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. – 583 с.
3. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Хоконов Х.Б. Сб. Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1984, с. 101-106.
4. Adams J.R., Bashara N.M. - Surf. Sci., 1975, v. 49, № 2, p. 441-458.

5. Мардежев А.С., Серяпин В.Г., Швец В.А. Профили показателей преломления и поглощения в кремнии, имплантированном ионами фосьора. ФТП, том 22, вып. 7, 1988.
6. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Хоконов Х.Б. Сб. Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1984, с. 40-48.
7. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Хоконов Х.Б. Сб. Физика и химия поверхности. Нальчик: КБГУ, 1985, с. 100-112.
8. Калмыков Ш.А. – В дисс.: Влияние ионного облучения и окисления на поверхностные свойства кремния. Нальчик, 1986, с. 122 - 132.
9. Поверхность. Ренген., синхротр. и нейтр. исслед. 2017. №3. С. 95.
10. Алгоритмы и программы для численного решения некоторых задач эллипсометрии / И.Г. Бурыкин, Л.П. Воробьева, В.В. Грушецкий и др. - Новосибирск: Наука, 1980. – 194 с.
11. Панов М.Ф. Свид. РФ № 2010611459 Ellips0 // СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 2010.
12. Двуреченский Д.В., Серяпин В.Г. Анодное окисление кремния. Препринт. ИФП СО АН СССР. Новосибирск, 1977. – 25 с.
13. Brice D.K. Spatial distribution of energy deposited into atomic processes in ion-implanted silicon. - Rad.Eff., 1970, v.6, №1-2, p. 77 - 78.
14. Гаштольд В.Н., Герасименко Н.Н., Двуреченский А.В., Смирнов Л.С. Профили дефектов при имплантации ионов в кремнии. ФТП, 1975, т. 9, вып. 5, с. 835 - 839.
15. Мейер Дж. , Эриксон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников. М: «Мир», 1973. – 296 с.
16. Зорин Е.И., Павлов П.В., Тетельбаум Д.И. Ионное легирование полупроводников. М: Энергия, 1975. – 128 с.
17. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей: /Л.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин; Минск: БГУ, 1980. – 352 с.

THE STUDY OF ION-IMPLANTED LAYERS OF SILICON ELLIPSOMETRIC METHOD

Kalmykov Sh.A.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
shagir@mail.ru

The method for calculating of the thickness and optical constants of a homogeneous film on an inhomogeneous substrate is described. The method is based on the use of effective optical constants of an inhomogeneous substrate, calculated from measured polarization angles, as for a homogeneous substrate. The method was developed to determine the distribution of optical constants with depth in the ion-implanted layer of the semiconductor. The method is the approximation by a polynomial of the 2-nd degree of the experimental dependences of effective optical constants of ion-implanted silicon of the thickness of the broken layer on it.

ЭЛЕКТРОН-ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ

Гавриков М.В., Жуков Н.Д., Мосияш Д.С., Хазанов А.А.

Общество с ограниченной ответственностью «Реф-Свет», Саратов

Исследованы свойства электронной эмиссии в наночастицах и их мультимерных структурах (МЗС) полупроводников Si, GaAs, InSb, InAs. Установлены влияния свойств наночастиц на авто- и вторичную эмиссию. Предложен СТМ-метод измерений коэффициента вторичной эмиссии полупроводников. Методом вакуумного триода исследовано влияние фотовозбуждения мультимерной структуры полупроводниковых субмикронных частиц на их вторично-эмиссионные свойства.

Электрон-эмиссионные свойства полупроводниковых наноструктур (авто-, фото-, вторичная эмиссия) лежат в основе действия широкого ряда приборов – вакуумной микроэлектроники, визуализаторов невидимых излучений, источников электромагнитных излучений в широком спектре – от рентгеновского до СВЧ. Актуальными при этом являются выбор материалов и оптимизация структур их использования.

Детальное исследование полевой эмиссии – эффективный инструмент для определения механизмов и параметров электронных процессов в объеме полупроводника и на поверхности с конкретной формой эмитирующих элементов. Особый интерес при этом представляют исследования методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), которые позволяют провести детальный анализ физических процессов. В наших работах [1, 2] методом аппроксимаций СТМ-ВАХ найдены параметры приповерхностных локализованных состояний электронов и установлено, что автоэмиссия в наночастицах узкозонных полупроводников является низкополевой – минимум, на порядок ниже, чем для всех других материалов, включая металлы и углеродные наноструктуры. В работе [3] обоснован и исследован оптимальный вариант автокатода. В продолжение этих работ, в данной работе в краткой форме представлены результаты исследований вторичной эмиссии на зернах и субмикронных мультимерных структурах наиболее применяемых полупроводников – Si, GaAs, InSb, InAs.

При измерениях СТМ-ВАХ в области нуля для случая эмиссии из зонда («минус на зонде») на всех исследуемых образцах наблюдается аномальное поведение – ток обратного направления, нулевой ток при ненулевом напряжении, нулевое напряжение при ненулевом токе (рис. 1). Эффект сильно зависит от величины зазора: при нулевом зазоре его нет (рис. 1, кр. 1), с увеличением зазора он значительно проявляется (рис. 1, кр. 2), с дальнейшим увеличением – заметно уменьшается (рис. 1, кр. 3). При освеще-

нии он заметно уменьшается, либо исчезает (рис. 2, кр. 7). На хорошо проводящем образце (слой ИТО) эффект не проявляется.

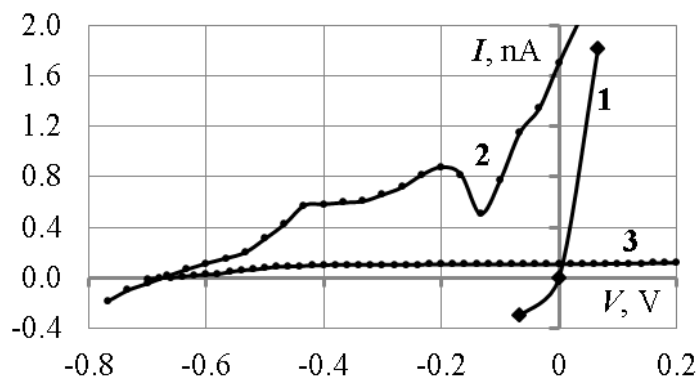


Рис.1. CTEM-BAX образца InAs при различных величинах зазора зонд – образец: 1 – 0 нм; 2 – 3 нм; 3 – 5 нм

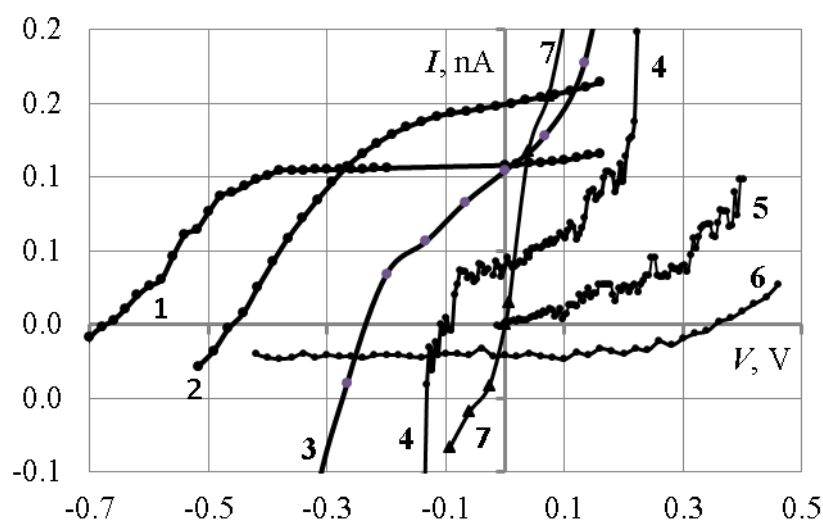


Рис. 2. CTEM-BAX образцов:
1 – InAs,
2 – InSb,
3 – Si,
4; 5; 6 – GaAs,
7 – InSb с засветкой

На образцах различных полупроводников эффект проявляется по-разному (рис. 2): на Si, InSb и InAs – стабильно, на GaAs – не стабильно (рис. 2, кр. 4; 5; 6), с различным характером поведения ВАХ и ее сильным «дребезгом». При этом на InSb и InAs проявление значительнее, чем на Si и GaAs.

Насколько нам известно, такие данные в литературе отсутствуют. Объяснение наблюдаемого явления дано нами в модели вторичной эмиссии. Вылетевшие из зонда электроны в поле зазора с большой скоростью ударяют образец, рождая вторичные электроны, которые веером разлетаются в сторону зонда. Большая часть из них вернется в образец под действием тормозящего поля в зазоре. Однако, благодаря изменению конфигурации поля за счет пролетающих первичных электронов в некоторой зоне вблизи линий их тока поле заметно ослабевает. Кроме того, вторичные электроны своим зарядом также способствуют локальному перераспределению силовых линий поля. Благодаря этим процессам части электронов удастся попасть на зонд, создавая ток, противоположный по направлению току первичных электронов. При их равенстве суммарный ток обнуляется

(на рисунках точки $I = 0$). Влияние величины зазора проявляется на характере распределения поля в нем.

Ненулевые пересечения кривых оси тока при $V = 0$ можно объяснить влиянием заряда «вернувшихся» вторичных электронов на поверхности образца, рассасывание которого требует времени, большего, чем время изменения режима измерения ВАХ. Этот эффект хорошо известен для случаев вторичной эмиссии с высокоомной поверхностью образца (эффект Мальтера) [4]. Если бы не было этого процесса, ВАХ вели бы себя так, как на рис. 1, кривая 2 – обратно направленный ток растет до некоторого значения, а затем падает до нуля, продолжая от нуля обратную ветвь («плюс» на зонде).

Влияние типа полупроводника по-разному сказывается, видимо, благодаря разным свойствам поверхности по ее проводимости. Однако, для материалов с суперлегкими электронами проводимости (InSb и InAs) определенным образом будет сказываться состояние электронной плазмы в приповерхностном слое, в частности, эффекты локализации электронов и размерного квантования их энергии [1, 2].

На рис. 3 приведены два варианта экстраполяции ВАХ для оценки коэффициента вторичной эмиссии σ как отношения разницы тока к его величине. В обоих случаях максимальное значение коэффициента примерно равно двум. При этом учитывается лишь небольшая часть вторичных электронов, которым удастся пролететь зазор с тормозящим полем. Поэтому, на самом деле, коэффициент вторичной эмиссии значительно больше. Такие высокие значения при относительно малых величинах напряжения (десятые доли вольта) можно объяснить значительным снижением работы выхода для приповерхностных электронов полупроводника благодаря действию сил изображения (величины поля более 10^5 В/см), а для узкозонных полупроводников – дополнительно, эмиссией из локализованных состояний - уровней приповерхностного слоя [1, 2].

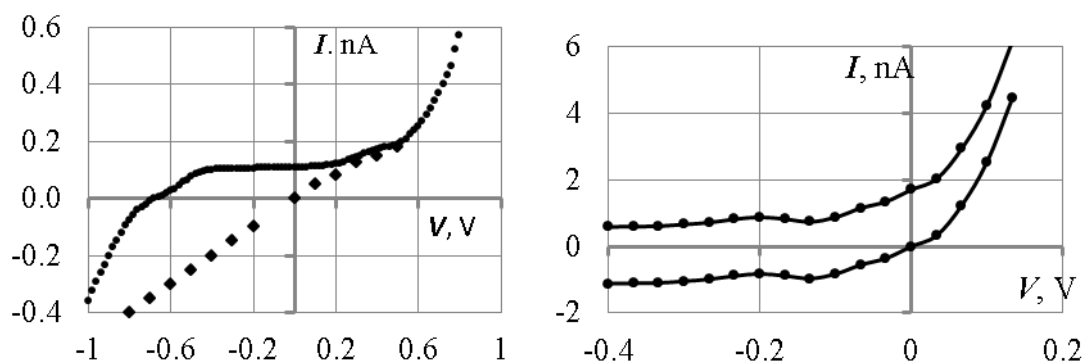


Рис.3. Варианты экстраполяции ВАХ (InAs) для вычислений коэффициента σ . Величины зазора: 5 нм (слева) и 3 нм (справа)

Измерение коэффициента вторичной эмиссии σ не является простой задачей из-за того, что пространственно сложно разделить потоки первич-

ных и вторичных электронов. В нашей работе сделана попытка использования метода вакуумного триода с целью исследования влияния фотовозбуждения мультимерной структуры полупроводниковых субмикронных частиц на их вторично-эмиссионные свойства.

Измерения проводились на тестовых образцах, представляющих собой вакуумированный стеклянный баллон, в котором размещены: прямо-накальный оксидный катод, служащий источником первичных электронов; анод – слой металлизации на стекле баллона, на который наносили порошок исследуемого полупроводника; и коллекторная сетка, размещенная между анодом и катодом параллельно плоскости анода, на которую подавалось положительное напряжение. Напряжение накала катода U_f составляло 0,7–1 В, ток эмиссии на сетку 2–2,5 мА. Анод соединен с минусом источника питания сетки через резистор 1 Мом. Напряжение на коллекторной сетке U_g выбиралось таким образом, чтобы после кратковременного подключения анода к «+» источника питания сетки анод переходил в устойчивое состояние с $\sigma > 1$. При этом на аноде устанавливается потенциал, несколько меньший, чем потенциал сетки. Разность потенциалов между анодом и сеткой в этом состоянии является характеристикой вторично-эмиссионных свойств анодного покрытия: при увеличении σ разность потенциалов уменьшается (т.е. потенциал анода возрастает), и наоборот. Фотовозбуждение материала анодного покрытия проводилось светом с длиной волны λ через стеклянную крышку прибора, модулированным излучением светодиодов мощностью около 1 Вт. Частота модуляции регулировалась в пределах от 200 до 1000 Гц. Сигналы переменной составляющей напряжения на аноде, возникающей вследствие облучения и характеризующей степень изменения коэффициента σ , измерялись осциллографом, подключенным к аноду через разделительную емкость.

Результаты измерений представлены в таблице, из которой можно сделать заключение о том, что фотовозбуждение сказывается на вторичную эмиссию значительней для частиц широкозонных (Si, GaAs) полупроводников, чем узкозонных (InAs, InSb), что можно объяснить их большей фоточувствительностью к излучению синие-спектральном диапазоне. Измерения в ближнем ИК-спектральном диапазоне ($\lambda = 840$ нм) показали отсутствие изменений для всех вариантов полупроводников.

Таблица. Сигналы переменной составляющей напряжения, мВ

Параметры воздействий	GaAs	InSb	InAs	Si
$\lambda=385$ нм, $f=200$ Гц	100	10	25	80
$\lambda=385$ нм, $f=1000$ Гц	30	5	10	50

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-07-00136-а.

Литература

1. Жуков Н.Д., Глуховской Е.Г., Мосияш Д.С. Локальная эмиссионная спектроскопия микрозерен поверхности полупроводников АПВ. // ФТП. – 2016. – Т. 50. – Вып. 7. – С. 911–917.
2. Жуков Н.Д., Глуховской Е.Г., Мосияш Д.С. Локально-эмиссионная спектроскопия микрозерен антимонида индия. // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41 – Вып. 22. – С.1-7.
3. Жуков Н.Д., Мосияш Д.С., Хазанов А.А., Абаньшин Н.П. Оптимизация структуры и материала автокатода. // Прикладная физика. – 2015. – Вып. 3. – С. 93-97.
4. Шульман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. — М.: Наука, 1977. — 551 с.

ELECTRON-EMISSION PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES

Gavrikov M.V., Zhukov N.D., Mosijash D.S., Khazanov A.A.

Limited liability company «Ref-Svet». Saratov

The properties of semiconductor (Si, GaAs, InSb and InAs) nanoparticles electron emission and their multigrain structures (MGS) were investigated. The influence of nanoparticles properties on auto- and secondary emission has been established. An STM method for measuring the secondary emission coefficient of semiconductors was proposed. The influence of photoexcitation effect of the multigrain structure of semiconductor submicron particles on their properties of secondary emission was investigated by the vacuum triode method.

МЕХАНИЗМЫ ТОКА В МУЛЬТИЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЕ
(МЗС) СУБМИКРОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЧАСТИЦ

Жуков Н.Д., Ягудин И.Т.

Общество с ограниченной ответственностью «Реф-Свет», Саратов

Исследованы ВАХ проводимости в мультизеренных слоях субмикронных частиц кремния, арсенида галлия, арсенида индия. Анализ ВАХ позволил установить, что их поведение для InAs, GaAs в интервале температуры $T = (295-383)$ К и Si (333 К для величин напряжения $V > 5$ В и 295 К для всего интервала измерений V) определяется механизмом межзеренной туннельной эмиссии из приповерхностных электронных состояний субмикронных частиц, для Si ($T=333$ К при $V > 5$ В и $T=383$ К) – термо-эмиссионным процессом.

В исследованиях и разработках все более широкое применение находят субмикронные частицы полупроводников. Например, тонкие пленки из наночастиц кремния (*nc*-Si), мультикристаллические структуры из зерен кремния, структурированный из разных форм наночастиц оксид цинка рассматриваются как перспективные элементы солнечных батарей [1].

В нашей работе проведено исследование механизмов тока в мультизеренных слоях наиболее перспективных для применений полупроводников - кремния (Si), арсенида галлия (GaAs), арсенида индия (InAs). Особый интерес при этом представляют полупроводники группы A^3B^5 , для которых могут наблюдаться квантоворазмерные эффекты в частицах относительно больших размеров [2]. Использование мультизеренных полупроводниковых структур A^3B^5 возможно в газовых и оптических сенсорах, приемниках ИК-излучений.

Используемые в работе субмикронные порошки изготавливались из монокристаллических полупроводников электронной проводимости путем их измельчения в шаровой мельнице с последующей седиментацией для получения субмикронных размеров. Частицы наносились на подложки из суспензии методом самоорганизации ансамблей на поверхности при контролируемом испарении растворителя [3]. Толщина слоя покрытия составляла ~ 2 мкм. Средние размеры исходных частиц – 0,22–0,23 мкм, отклонения – в пределах до 0,3 мкм, оценочные значения удельной поверхности – $15-25 \text{ мкм}^{-1}$.

Исследование механизма тока через МЗС проводилось путем анализа вольтамперных характеристик (ВАХ), измеряемых по методике, описанной в работе [4]. Одной из проблем при анализе является вопрос об омических контактах к слою МЗС. В работе [4] он решался путем исследования контактного сопротивления в структуре по собственным и литературным данным [5]. В нашей работе использован метод контактирования элек-

тронным лучом в вакуумном приборе. Образцы представляли собой триод анод-сетка-катод, на плоский анод которого наносилась МЗС. В образце на единой подложке размещались все типы исследуемых материалов и тестовый элемент для контроля тест-ВАХ промежутка сетка – МЗС-электрод. Значения падения напряжения на тестовом элементе вычитались от величин напряжения на образце для каждого значения измеренного тока. Тем самым находились величины падения напряжения, собственно, на МЗС и, соответственно, строились ВАХ-МЗС. При этом использование вакуумного метода позволяло исследовать температурные зависимости ВАХ, обеспечивая отсутствие влияния атмосферы на ВАХ, что замечалось при измерениях на воздухе и требовало специальных мер.

В работе [4] ВАХ-МЗС интерпретированы механизмом туннельной эмиссии электронов с приповерхностных уровней полупроводника и определены в виде: $I/I_0 \sim \exp(-B/V)$, $B = B_0 Z^* N$, где: Z^* – среднее значение величин межзеренных зазоров в МЗС (нм), N – число межзеренных зазоров в линии тока по толщине слоя, B_0 – вычисляемый параметр полупроводника.

В МЗС ток определяется межзеренными процессами [4], среди которых возможны 3 механизма тока: омический через непосредственные контакты частиц, туннельный и термо-эмиссионный. Омический контакт не рассматривается в связи с тем, что ВАХ исследуемых в работе структур во всех случаях резко не линейны, и кроме того, оценки величин сопротивления контактов свидетельствуют в пользу неомических механизмов [4, 5]. Туннельный и эмиссионный процессы характеризуются экспоненциальными зависимостями ВАХ, различаемых формулами, соответственно, $I \sim A \exp[B/V]$ и $I \sim A \exp[B/V]$. Кроме того, характерным для этих процессов является температурная зависимость ВАХ: слабая для туннелирования и сильная для эмиссии.

Исследование ВАХ для образцов InAs и GaAs показало, что во всех случаях туннельный характер зависимости $I \sim A \exp[B/V]$ проявлялся с высокими параметрами достоверности экстраполяции $R^2 \sim (0,9913-0,9972)$. Напротив, для зависимостей типа $I \sim A \exp[B/V]$ значения R^2 были на неприемлемом уровне, 0,92–0,96. На рисунке 1 приведены ВАХ, измеренные при различных температурах. По ним видно, что проявляется слабая температурная зависимость. Причем с повышением температуры для узкозонного InAs значения тока уменьшаются, а для относительно широкозонного GaAs – увеличиваются. Это можно объяснить влиянием уровня концентрации на главные параметры туннелирования электронов – подвижность (эффективную массу) и работу выхода. Для узкозонного InAs с увеличением температуры концентрация электронов проводимости несколько возрастает, их подвижность уменьшается (эффективная масса растет), а работа выхода почти не изменяется [6]. Это приводит к уменьшению вероятности туннелирования и, соответственно, значений тока. Для GaAs с повышением температуры за счет заметного возрастания концентрации электронов проводимо-

сти и, соответственно, изменения положения уровня Ферми уменьшается работа выхода, что приводит к возрастанию значений тока. При этом, изменения параметров процессов ВАХ относительно не велики.

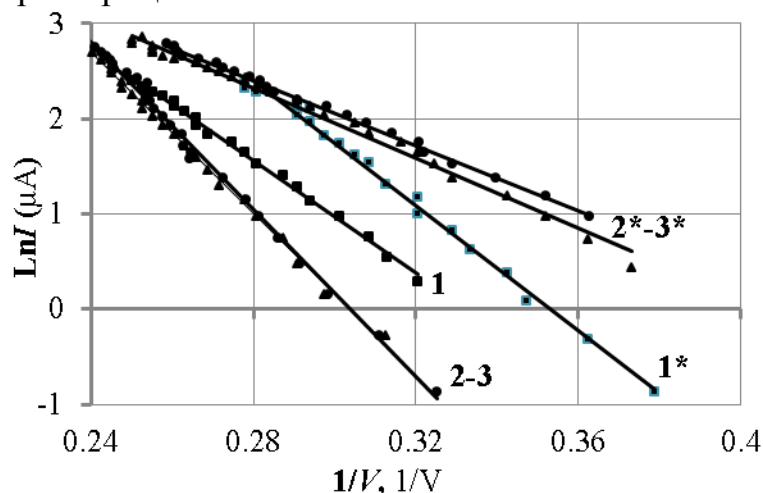


Рис. 1. ВАХ для образцов InAs (1, 2, 3) GaAs (1*,2*,3*) при различных температурах: 1, 1* - 295 К; 2, 2* - 333 К; 3, 3* - 383 К

На рисунке 2 приведены ВАХ МЗС-Si в координатах $\ln I \sim 1/V$ (а) и $\ln I \sim V$ (б). При значениях температуры 295 К и 333 К для величин напряжения $V > 5$ В ВАХ хорошо ($R^2 > 0,995$) аппроксимировались зависимостью туннельного механизма, а для 333 К при $V < 5$ В и 383 К при всех V – эмиссионного.

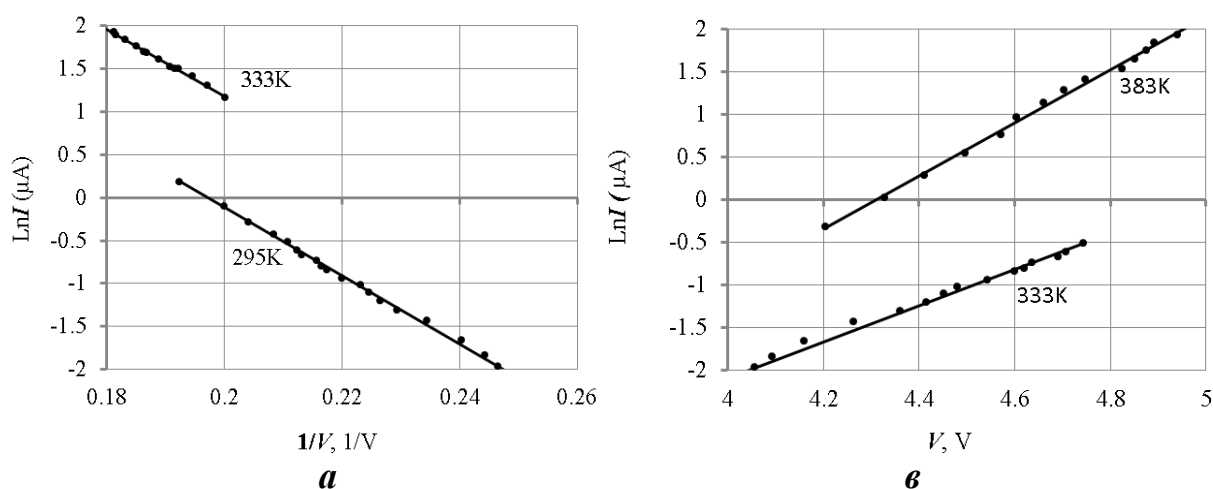


Рис. 2. ВАХ МЗС- Si при различных температурах в координатах, соответствующих туннельному (а) и термо-эмиссионному (б) механизмам тока

Во всех рассматриваемых случаях действуют конкурирующие процессы туннелирования и термо-эмиссии: повышение температуры способствует термо-эмиссии, а повышение напряжения – туннелированию (в случае, если приповерхностный слой частиц полупроводников n -типа проводимости обогащен электронами, а полярность напряжения – плюсом на n -типе образца). Разница между вариантами полупроводников A_3B_5 и кремнием в том, что подвижность электронов в первых почти в 10 раз выше и эффективная масса, соответственно, меньше. Это приводит к сильному увеличению вероятности туннелирования. Поэтому во всех случаях, неза-

висимо от величин температуры и напряжения, в InAs и GaAs надежно проявляется туннелирование с характерными свойствами $BAH - \ln I \sim B/V$ и слабой температурной зависимостью $B \sim T$. В кремнии же механизм туннелирования проявляется при больших величинах напряжения и относительно малых значениях температуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-07-00136-а.

Литература

1. Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Звероловлев В.М., Зиновьев К.В., Суханов В.Н., Суханов Н.М., Грибов Б.Г. Применение тонких пленок из наночастиц кремния для увеличения эффективности солнечных элементов. // ФТП. – 2014. – Т. – 48. – Вып. 3. – С. 375–383.
2. Адрианов В.Е., Маслов В.Г., Баранов А.В., Федоров А.В., Артемьев М.В. Спектральное исследование самоорганизации квантовых точек при испарении коллоидных растворов // Оптический журнал. – 2011. – Т. 78. – Вып. 11. – С. 11–19.
3. Михайлов А.И., Кабанов В.Ф., Жуков Н.Д. Проявление размерного квантования на выступах шероховатой поверхности полупроводников A^3B^5 . // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41. – Вып. 21. – С. 88–94.
4. Жуков Н.Д., Мосияш Д.С., Синёв И.В., Хазанов А.А., Смирнов А.В., Лапшин И.В. Механизмы тока в слоях электроосажденных субмикронных полупроводниковых частиц. // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. – 43. – Вып. 24. – С. 72–79.
5. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Механизмы протекания тока в омических контактах металл—полупроводник. Обзор. // ФТП. – 2007. – Т. 41. – Вып. 11. – С. 1281–1308.
6. О. Маделунг. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М: Мир. 1967. 477 с.

CURRENT MECHANISMS IN MULTI-CRISTALLINE STRUCTURE (MCS) OF SUBMICRON SEMICONDUCTOR PARTICLES

Zhukov N.D, Yagudin I.T.

Limited liability company «Ref-Svet». Saratov, Russia.

The current-voltage characteristics (CVC) of conductivity in multi-crystalline structure (MCS) of submicron particles of Si, GaAs, InAs. The analysis of CVC has allowed to establish that their behavior for InAs, GaAs in the temperature range $T = (295–383)$ K and Si (333 K for the voltage values $> 5V$ and 295 K for all interval of measurements V) is defined by the mechanism of MCS tunnel issue from near-surface electronic conditions of submicronic particles, for Si ($T = 333$ K at $V > 5$ and $T = 383$ K) – thermo-issue process.

ЧАСТОТНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ LuFe_2O_4

Гамзатов А.Г.¹, Гаджиев Г.М.¹, Алиев Р.А.¹, Абакарова Н.С.¹,
Эмирасланова Л.Л.², Кауль А.Р.³, Маркелова М.Н.³

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова, Махачкала

²Дагестанский государственный университет, Махачкала

³Московский государственный университет, Москва

Приведены результаты исследования диэлектрической спектроскопии в LuFe_2O_4 . Обсуждается anomальное поведение температурного коэффициента диэлектрической постоянной при разных частотах измерительного сигнала.

Мультиферроики – материалы, в которых одновременно сосуществуют по меньшей мере два типа упорядочения в одной термодинамической фазе, – вызывают большой интерес в физике конденсированных сред. Среди мультиферроиков LuFe_2O_4 рассматривается как прототипный материал, в котором сегнетоэлектричество обусловлено электронным процессом фрустрированного ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) упорядочения заряда при $T_{\text{CO}} \approx 320$ К, который также связан с магнетизмом и магнитным полем.

Исследования диэлектрической спектроскопии в LuFe_2O_4 проведены в основном в частотном диапазоне от 20 Гц до 1 МГц. В небольшом количестве публикаций [1], в которых авторы вышли за порог 1 МГц, не обсуждаются особенности поведения $\varepsilon=f(T)$ в области температур 200-300 К. Anomальное поведение температурного коэффициента диэлектрической постоянной (ТКДП) $\alpha_\varepsilon=1/\varepsilon \cdot d\varepsilon/dT$ вблизи температуры магнитного упорядочения 250 К при частоте несколько десятков МГц не изучено. В данной работе представлены результаты исследования anomального поведения ТКДП поликристаллического LuFe_2O_4 вблизи 250 К в частотном диапазоне 30-70 МГц.

Исследованные образцы были изготовлены в соответствии с методикой, описанной в [2]. На рис. 1 представлена температурная зависимость реальной части ε'

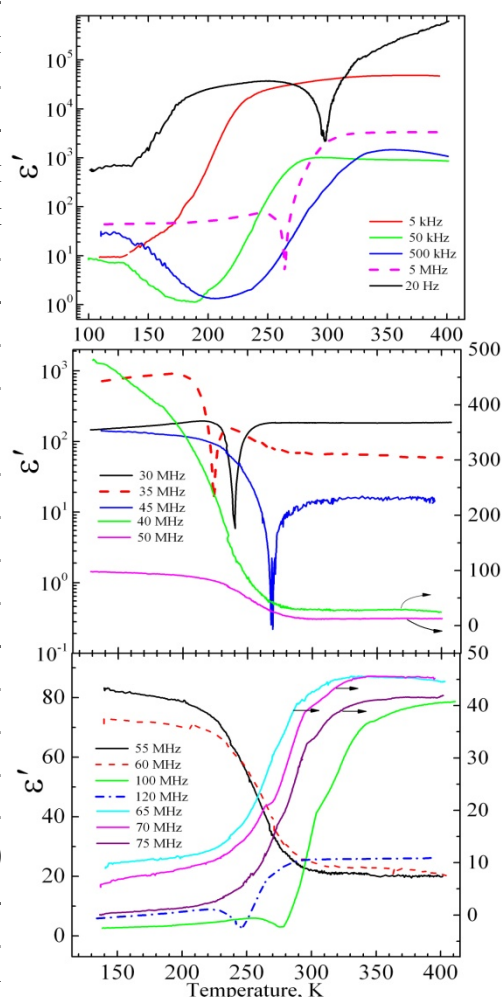


Рис.1. Температурная зависимость реальной части ε' комплексной диэлектрической проницаемости при $100 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$.

комплексной диэлектрической проницаемости для температур 100 К < T < 400 К. На кривых $\varepsilon'(T)$ наблюдаются резкие минимумы для частот переменного тестового сигнала 20 Гц, 5 МГц, 30 МГц, 35 МГц, 45 МГц. На соответствующих кривых проводимости $\sigma(T)$ наблюдались выраженные максимумы. В работе обсуждается аномальное поведение ТСПС при разных частотах измерительного сигнала.

Данная работа выполнена в рамках государственного заказа Федерального агентства научных организаций (ФАНО) России № 0203-2017-0005.

Литература

1. D. Nierman, F. Washkowski, J. de Groot, M. Angst, J. Hemberger. (2012). Dielectric Properties of Charge-Ordered LuFe_2O_4 Revisited: The Apparent Influence of contacts. *Phys. Rev. Lett.* **109**. 016405.
2. A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, M.N. Markelova, N.A. Burunova, A.S. Semislova and N.S. Perov. (2016). Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{LuFe}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ multiferroics. *Phys. Solid state* **58**. 1143.

AC FREQUENCY AND TEMPERATURE DEPENDENT DIELECTRIC RESPONSE IN THE MULTIFERROIC LuFe_2O_4

Gamzatov¹ A., Gajiev¹ G., Aliev¹ R., Abakarova¹ A.,
Emiraslanova² L., Kaul³ A., Markelova³ M.

¹Amirkhanov Institute of Physics, DSC of RAS, Makhachkala

²Dagestan State University, Makhachkala

³Moscow State University, Moscow

Dielectric spectroscopy studies of LuFe_2O_4 have been performed. The anomalous behavior of temperature coefficient of dielectric constant has been discussed at different frequencies of the measuring signal.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В TlFeSe_2 Мустафаева С.Н.¹, Керимова Э.М.¹, Матиев А.Х.², Бекбузаров И.А.²¹Институт физики НАНА, Баку²Ингушский Государственный Университет, Магас

В образцах TlFeSe_2 изучены температурные зависимости проводимости и коэффициента термоэдс в области температур 85-400 К. Установлено наличие прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Определены плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми $NF = 3.3 \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ для TlFeSe_2 ; среднее расстояние прыжков $R = 10^4 \text{ А}$ для TlFeSe_2 . В области температур $T < 250 \text{ К}$ для TlFeSe_2 установлено наличие безактивационной прыжковой проводимости.

Тройное соединение TlFeSe_2 принадлежит к классу полупроводников, обладающих магнитными свойствами. В литературе имеются лишь сведения о кристаллохимических характеристиках указанного кристалла [1, 2], а их физические свойства практически не изучены, только в [3] были представлены результаты электрических и магнитных измерений монокристаллов TlFeSe_2 . Из температурного хода проводимости кристаллов TlFeSe_2 в диапазоне температур 290-670 К была определена энергия активации собственной проводимости, которая составила 0.68 эВ. Были проведены также измерения магнитной восприимчивости монокристаллов TlFeSe_2 в интервале температур 4,2-295 К, из которых следовало, что TlFeSe_2 является квазиодномерным антиферромагнетиком [3].

В настоящей работе поставлена цель исследовать температурный ход проводимости TlFeSe_2 (в интервале 85-400 К), установить механизм проводимости, а также изучить термоэлектрические свойства указанного соединения.

Режимы синтеза соединения TlFeSe_2 и выращивания его монокристаллов подробно описаны в [3].

Монокристаллы соединения TlFeSe_2 выращены видоизмененным методом Бриджмена-Стокбаргера. Полученные слитки TlFeSe_2 , были составлены из ориентированных вдоль ампулы длинных тончайших волокон, образующих монолитный кристалл данного соединения. Массивные монокристаллы легко расчленились на монокристаллические волоски. Кристаллы TlFeSe_2 были мягкими и пластичными – ярковыраженными представителями цепочечных одномерных кристаллов.

Проведенные структурные исследования показали, что полученные кристаллы TlFeSe_2 , кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 12.02$, $b = 5.50$, $c = 7.13 \text{ А}$; $\beta = 118.52^\circ$. Наши результаты совпадают с результатами работы [3],

Образцы для электрических измерений получали прессовкой кристаллических волокон TlFeSe_2 так, что они приобретали форму параллелепипеда размерами 12,5 x 5,0 x 1,3 мм. Спрессованные образцы затем отжигали при температуре 450 К. Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди. Электрическая проводимость (σ) и коэффициенты термоэдс (α) полученных образцов TlFeSe_2 измерены четырехзондовым методом с точностью до 1 % в температурном диапазоне 85-400 К.

Далее приведены результаты изучения процессов переноса заряда в TlFeSe_2 в постоянном электрическом поле при температурах 85-400 К. На рис. 1 а показана температурная зависимость проводимости для образцов TlFeSe_2 . Из рис. 1 видно, что при температурах $T < 250$ К перенос заряда осуществляется с помощью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям, лежащим в узкой полосе энергий (ΔE) вблизи уровня Ферми (4). Такого типа проводимость описывается формулой (4)

$$\sigma \exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right] \quad (1)$$

где

$$T_0 = \frac{16}{kN_F a^3}; \quad (2)$$

k — постоянная Больцмана; N_F — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми; a — радиус локализации.

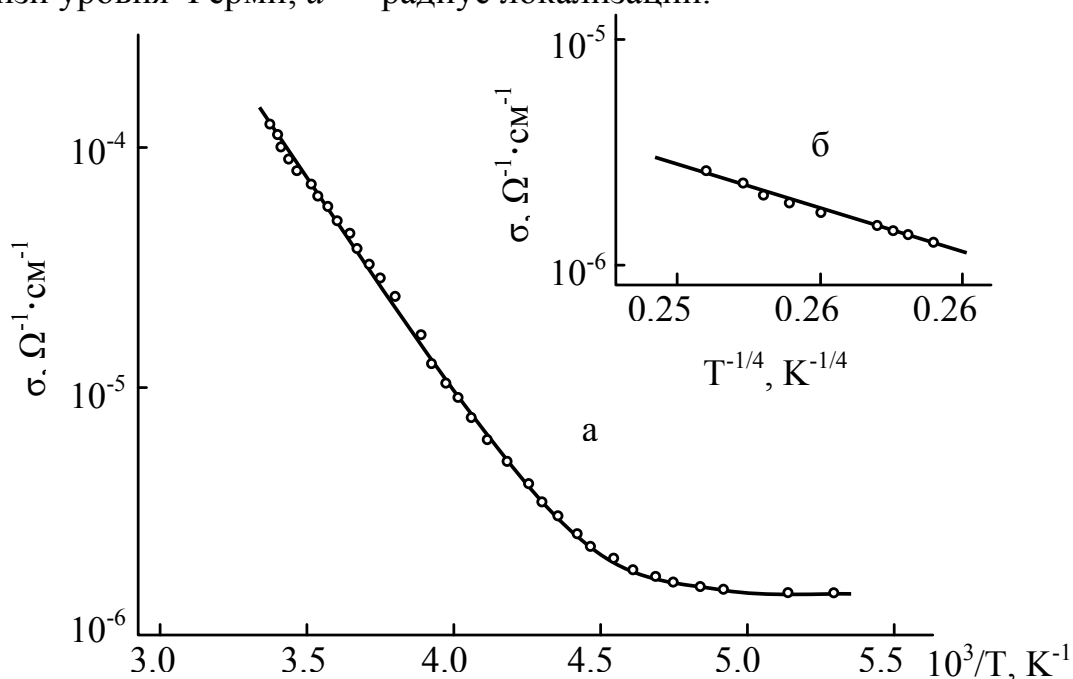


Рис. 1. Зависимость σ от $10^3/T$ (а) и $T^{-1/4}$ (б) для TlFeSe_2 .

Кривая $\lg \sigma$ от $10/T$ не имела постоянной энергии активации и постоянно уменьшалась с понижением температуры (примерное значение энергии активации составляло ~ 0.05 эВ). Однако в указанных координатах $\lg \sigma$ от $T^{-1/4}$ (рис. 1 б) эти экспериментальные точки хорошо укладываются на одну прямую, по наклону полученной зависимости определяли T_0 . Зная T_0 ,

по формуле (2) оценили плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний: $N_F = 3.3 \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$ (для радиуса локализации взято значение $a = 34 \text{ \AA}$ по аналогии с селенидом галлия [7]). Среднее расстояние прыжков в TlFeSe_2 составляло $104 \text{ \AA}$. составлял $T = 1.4 \cdot 10^6 \text{ К}$. Плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в образцах TlFeSe_2 составляла $N_F = 3.3 \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$ (для радиуса локализации взято значение $a = 34 \text{ \AA}$ по аналогии с селенидом галлия [7]). Среднее расстояние прыжков в TlFeSe_2 составляло $10^4 \text{ \AA}$.

По формуле [4]

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N_F} \quad (4)$$

оценили разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми: $\Delta E = 0.13 \text{ эВ}$ в образцах TlFeSe_2 .

В диапазоне температур 85-250 К проводимость практически не зависела от температуры. Наблюдаемая в TlFeSe_2 температурно-независимая проводимость (как и в TlFeS_2) есть не что иное, как безактивационная прыжковая проводимость.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты по изучению процессов переноса зарядов в образцах TlFeSe_2 в широкой области температур позволяют утверждать, что в этих объектах имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, которая при дальнейшем уменьшении температуры становится безактивационной.

На рис. 3 приведена температурная зависимость коэффициента термоэдс образца TlFeSe_2 .

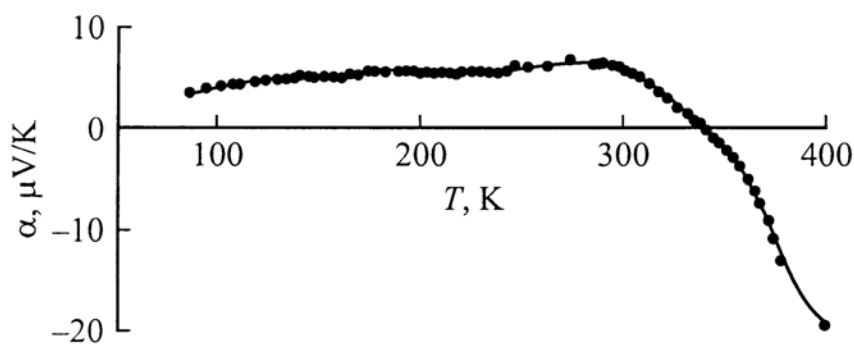


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термоэдс в образце TlFeSe_2

С ростом температуры коэффициент термоэдс слабо возрастал, достигая своего максимального значения при $T = 290 \text{ К}$, а затем спадал до нуля при $T = 340 \text{ К}$, после чего имела место инверсия знака α . При $T = 400 \text{ К}$ $\alpha = -20 \text{ мкВ/К}$.

Литература

1. A. Kutoglu. Naturwissenschaften B61, 3, 125 (1974).
2. K. Klepp, H. Boller. Monatsh. Chem. B110, 5, 1045 (1979).

3. Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, С.Н. Мустафаева, С.С. Абдин-беков. Неорган. материалы. 35, 2, 157 (1999).
4. Н. Мотт, Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). 472 с.
5. V. Augelli, C. Manfredotti, R. Murri, R. Piccolo, L. Vasanelli. Nuovo Cimento 38, 2, 327 (1977).
6. Б.И. Шкловский. ФТП 6, 12, 2335 (1972).
7. С.Н. Мустафаева. Неорган. материалы 30, 5, 619.

PHENOMENON TRANSFER CHANGES IN TlFeSe_2

¹Mustafaeva S.N., ¹Kerimova E.M., ²Matiev A.Kh., ²Bekbuzarov I.A

¹Institute of Physics NAS, Baku

²Ingush State University, Magas

In the TlFeSe_2 samples, the temperature dependences of the conductivity and the coefficient of the thermopower in the temperature range 85-400 K have been studied. The existence of hopping conductivity with a variable jump length has been established. The densities of localized states near the Fermi level $N_F = 3.3 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ for TlFeSe_2 are determined; the average jump distance is $R = 10^4 \text{ \AA}$ for TlFeSe_2 . In the temperature range $T < 250 \text{ K}$, for TlFeSe_2 , the presence of activation hopping conduction is established.

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В TlFeS_2 Мустафаева С.Н.¹, Керимова Э.М.¹, Матиев А.Х.², Беков И.И.²¹Институт физики НАНА, Баку²Ингушский Государственный Университет, Магас

В образцах TlFeS_2 изучены температурные зависимости проводимости в области температур 85-400 К. Установлено наличие прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Определены плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми $N_F = 1,7 \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$ для TlFeS_2 ; среднее расстояние прыжков $R = 10^9 \text{ А}$ для TlFeS_2 . В области температур $T < 200 \text{ К}$ для TlFeS_2 установлено наличие безактивационной прыжковой проводимости.

Тройные соединения TlFeS_2 принадлежат к классу полупроводников, обладающих магнитными свойствами. В литературе имеются лишь сведения о кристаллохимических характеристиках указанных кристаллов [1, 2], а их физические свойства практически не изучены, только в [3] были представлены результаты электрических и магнитных измерений монокристаллов TlFeS_2 . Из температурного хода проводимости кристаллов TlFeS_2 в диапазоне температур 290-670 К была определена энергия активации собственной проводимости, которая составила 0.68 eV.

В настоящей работе поставлена цель исследовать температурный ход проводимости TlFeS_2 (в интервале 85-400 К), установить механизм проводимости, а также изучить термоэлектрические свойства указанного соединения.

Режимы синтеза соединения TlFeS_2 и выращивания его монокристаллов подробно описаны в [3]. Соединение TlFeS_2 синтезировано нами сплавлением особо чистых компонентов (Tl, Fe, S), взятых в стехиометрическом соотношении в откачанных до 10^{-2} Ра кварцевых ампулах. В процессе синтеза, начиная с 400-450°C, наблюдалась бурная реакция компонентов. Вращающаяся вокруг оси ампулы с веществом постепенно (в течение 7-8 часов) вводилась в более горячую зону печи со скоростью 1,5-3,0 см/час и после выдержки при температуре 750°C около 1-2 часов медленно (за 5-6 часов) охлаждалась до комнатной температуры. Синтезированное таким образом соединение TlFeS_2 оказалось однофазным и достаточно мягким, имело черный цвет и согласно результатам дифференциального термического анализа плавилось при 720 °C.

Монокристаллы соединения TlFeS_2 выращены видоизмененным методом Бриджмена-Стокбаргера. Полученные слитки TlFeS_2 , были составлены из ориентированных вдоль ампулы длинных тончайших волокон, образующих монолитный кристалл данного соединения. Массивные монокристаллы легко расчленились на монокристаллические волоски. Кристаллы TlFeS_2 были мягкими и пластичными – ярко выраженными представителями цепочечных одномерных кристаллов.

Проведенные структурные исследования показали, что полученные кристаллы TlFeS_2 имеют цепочечную структуру со следующими параметрами кристаллической решетки: $a = 11,643$, $b = 5,306$, $c = 6,802$ Å; $\beta = 116,75^\circ$, пространственная группа $c2/m$.

Образцы для электрических измерений получали прессовкой кристаллических волокон TlFeS_2 так, что они приобретали форму параллелепипеда размерами $12,5 \times 5,0 \times 1,3$ мм. Спрессованные образцы затем отжигали при температуре 450 К. Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди. Электрическая проводимость (σ) и коэффициенты термоэдс (α) полученных образцов TlFeS_2 измерены четырехзондовым методом с точностью до 1 % в температурном диапазоне 85-400 К.

Далее приведены результаты изучения процессов переноса заряда в TlFeS_2 в постоянном электрическом поле при температурах 189-298 К. На рис. показана типичная температурная зависимость проводимости для образцов TlFeS_2 . Высокотемпературная ветвь приведенной зависимости носила экспоненциальный характер и имела наклон 0,33 эВ в области температур 235-298 К. После экспоненциального спада проводимость характеризовалась монотонно убывающей энергией активации с уменьшением температуры. Этот факт свидетельствует в пользу того, что при температурах $T < 235$ К перенос заряда в образцах TlFeS_2 осуществляется с помощью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям, лежащим в узкой полосе энергий (ДА) вблизи уровня Ферми [4]. Такого типа проводимость описывается формулой [4]

$$\sigma \exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right] \quad (1)$$

где

$$T_0 = \frac{16}{kN_F a^3}; \quad (2)$$

k — постоянная Больцмана; N_F — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми; a — радиус локализации.

Экспериментальные данные по электропроводности σ для образца TlFeS_2 при $T < 235$ К, перестроенные в координатах Мотта ($\lg \sigma$ от $T^{-1/4}$), приведены на вставке к рис. В указанных координатах экспериментальные точки спрямлялись; наклон полученной зависимости составлял: $T_0 = 4 \cdot 10^7$ К. Зная T_0 , по формуле (2) оценили плотность локализованных вблизи уровня Ферми состояний: $N_F = 1,7 \cdot 10^{18}$ эВ $^{-1}$ см $^{-3}$. При этом для радиуса локализации взято значение $a = 14$ Å (по аналогии с бинарными сульфидами элементов III группы [5]). Полученное для N_F достаточно высокое значение свидетельствует о том, что исследуемые образцы TlFeS_2 по своей энергетической структуре близки к аморфным полупроводникам. Для аморфного состояния характерно наличие сильно деформированных и даже разорванных химических связей, которые склонны к проявлению акцепторных свойств. Роль этих дефектов особенно высока для кристаллов со слоистой или цепочечной структурой. Существованием таких дефектов и объясняется, в частности,

высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми. Вносила свой вклад в увеличение степени разупорядочения, приводящей в свою очередь к значительной концентрации локализованных электронных состояний, и проведенная нами при изготовлении образца прессовка кристаллических волокон. Иными словами, полученные нами для электрических измерений образцы TlFeS_2 представляли собой беспорядочное сочленение областей ближнего порядка. Наличие дефектных центров высокой концентрации обуславливает заметную проводимость по локализованным состояниям в запрещенной зоне даже и при сравнительно высоких температурах.

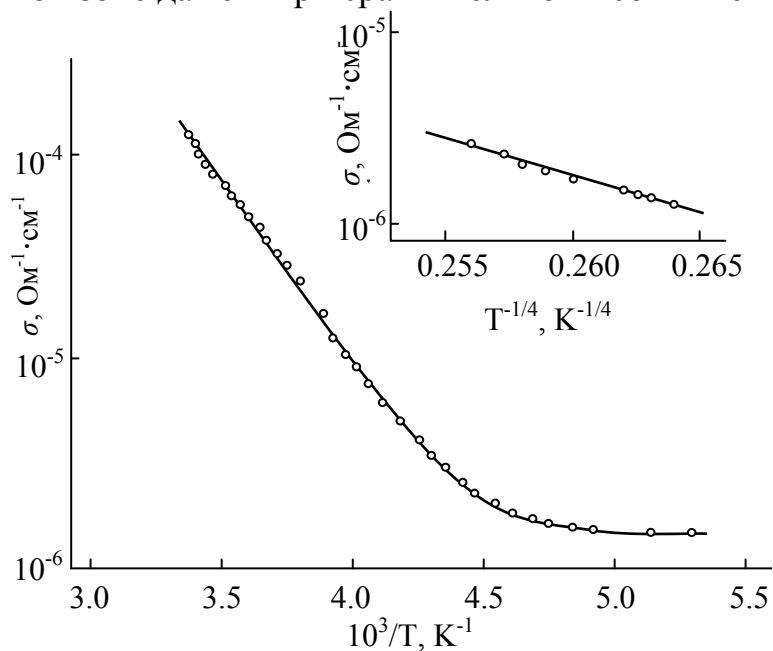


Рис. Температурная зависимость проводимости образца TlFeS_2 в координатах Аррениуса и Мотта (вставка в правом верхнем углу)

По формуле

$$R = \frac{3}{8} a \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \quad (3)$$

определяли расстояния прыжков в TlFeS_2 при различных температурах. Так, при $T = 230$ К $R = 10^7$ Å, а при $T = 203$ К $R = 111$ Å. Среднее расстояние прыжков в указанном интервале температур составляло 10^9 Å, а отношение R/a было равно 8, т.е. среднее расстояние прыжка существенно превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда.

В рассмотренной выше области температур 200-235 К при прыжках носителей заряда с одного локализованного центра на другой поглощаются фононы. Наличие энергии активации, монотонно уменьшающейся с понижением температуры, связано с разбросом локализованных уровней по энергиям. С понижением температуры растет вероятность прыжков носителей заряда на пространственно более удаленные, но энергетические более близкие центры, что и является причиной убывания энергии активации прыжка и увеличения расстояния прыжков по мере уменьшения температуры. И, наконец, наступает момент, когда проводимость перестает зависеть от температуры; в этом случае прыжки носителей заряда происходят с испусканием фононов [6]. Из полученных нами экспериментальных ре-

зультатов следует, что при $T < 200$ К проводимость образцов TlFeS_2 не зависит от температуры.

Не зависящая от температуры проводимость может быть обусловлена и туннельным переходом носителей заряда в сильном электрическом поле из локализованных состояний в разрешенную зону. В нашем случае экспериментальные данные (относительно слабые электрические поля $E < 10^2$ В/см, удаленность от поля пробоя) позволяют утверждать, что безактивационная проводимость в образцах TlFeS_2 при $T < 200$ К осуществляется локализованными носителями заряда, т. е. является по существу прыжковой проводимостью, когда прыжки носителей заряда происходят с испусканием фононов.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты по изучению процессов переноса зарядов в образцах TlFeS_2 в широкой области температур позволяют утверждать, что в этих кристаллах имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, которая при дальнейшем уменьшении температуры становится безактивационной.

Литература

1. A. Kutoglu. Naturwissenschaften B61, 3, 125 (1974). K. Klepp, H. Boller. Monatsh. Chem. B110, 5, 1045 (1979).
2. K. Klepp, H. Boller. Monatsh. Chem. B110, 5, 1045 (1979).
3. Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, С.Н. Мустафаева, С.С. Абдинбеков. Неорганические материалы. 35, 2, 157 (1999).
4. Н. Мотт, Э. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). 472 с.
5. V. Augelli, C. Manfredotti, R. Murri, R. Piccolo, L. Vasanelli. Nuovo Cimento 38, 2, 327 (1977).
6. Б.И. Шкловский. ФТП 6, 12, 2335 (1972).
7. С.Н. Мустафаева. Неорганические материалы 30, 5, 619

JUMP CONDUCTIVITY IN TlFeS_2

¹Mustafaeva S.N., ¹Kerimova E.M., ²Matiev A.Kh., ²Bekov I.I.

¹Institute of Physics NAS, Baku

²Ingush State University, Magas

In the TlFeS_2 samples, the temperature dependences of the conductivity were studied in the temperature range 85-400 K. The existence of hopping conductivity with a variable jump length was established. The densities of the localized states near the Fermi level $N_F = 1.7 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ for TlFeS_2 are determined; the average jump distance is $R = 10^9 \text{ \AA}$ for TlFeS_2 . In the temperature range $T < 200$ K, for TlFeS_2 , the presence of an activation-free hopping conductivity was established.

ХАРАКТЕР ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ $TlInS_2$ Мадатов Р.С.¹, Наджафов А.И.¹, Матиев А.Х.², Котиев С.В.²¹Институт физики НАНА, Баку²Ингушский Государственный Университет, Магас

Приведены исследования анизотропии электропроводности в гексагональных кристаллах $TlInS_2$, облученных γ -квантами. Установлено, что при облучении малыми дозами (~ 50 крад) происходит накопление радиационных дефектов в междуслоевом пространстве и в плоскости слоев. В результате этого уменьшается электропроводность $\sigma \perp C$ и $\sigma \parallel C$. При увеличении дозы облучения (выше 200 крад) вследствие взаимодействия радиационных дефектов с исходными неоднородностями происходит образование сложных дефектов, в результате чего электропроводность в обоих направлениях экспоненциально увеличивается.

В литературе имеются данные о значительной концентрации дефектов в анионной подрешетке бинарных и тройных халькогенидов типа A^3B^6 и $A^3B^3C^6_2$ [1-3]. Этот факт особенно ярко выражен в сульфидах вышеуказанных соединений. $TlInS_2$ -один из немногих полупроводниковых соединений, в кристаллах моноклинной модификации которого наблюдается последовательность несоразмерных и сегнетоэлектрических фазовых переходов. Очевидно, что вакансии, имеющиеся в анионной подрешетке этих соединений, должны отражаться на особенностях электропроводности в температурной области 170-220 К, а также на фотоэлектрических свойствах.

Характерным свойством кристаллов $TlInS_2$ является их способность к образованию дефектов упаковки, очень влияющих на электропроводность этих кристаллов [4, 5]. По всей видимости, такая высокая концентрация собственных дефектов связана с сильной анизотропией сил связей в таких структурах, которая способствует возникновению многочисленных дефектов стыковки слоев, вакансий и дислокаций. Это приводит к нарушению трансляционной инвариантности кристаллической структуры и возникновению локализованных состояний в запрещенной зоне кристалла. Влияние дефектов упаковки на электрические свойства дефектных кристаллов, а также взаимодействие этих дефектов с радиационными дефектами до настоящего времени не изучено.

В данной работе приводятся результаты исследования анизотропии электропроводности кристаллов $TlInS_2$ гексагональной модификации, облученных γ -квантами при комнатной температуре.

Для исследования были выращены монокристаллы $TlInS_2$ путем отжига монокристаллов моноклинной модификации при 650 К в течение 30

дней. Кристаллы имели n-тип проводимости и обладали удельным сопротивлением $(1-6) \cdot 10^6$ Ом.см. Параметры элементарной ячейки этих кристаллов имеют следующие значения: $a = 3$, качестве омических контактов использовался индий. Измерения проводились в направлении, параллельном и перпендикулярном оси с кристаллов [6]. Облучение образцов γ -квантами осуществлялось на установке Co^{60} при комнатной температуре. При этом для исключения их нагрева кристаллы охлаждались парами жидкого азота, причем их температура не поднималась выше 290 К.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости электропроводности кристаллов TlInS_2 гексагональной модификации (ГМ) в направлении, перпендикулярном ($\sigma \perp C$) и параллельном ($\sigma \parallel C$) оси с, облученных γ -квантами при 300 К.

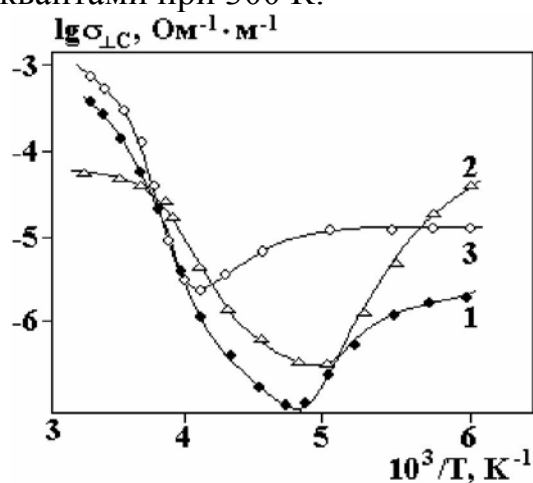


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности $n\text{-TlInS}_2$ ГМ в направлении $\sigma \perp C$ до (1) и после облучения γ -квантами дозой 50 (2) и (1) 100 крад (3)

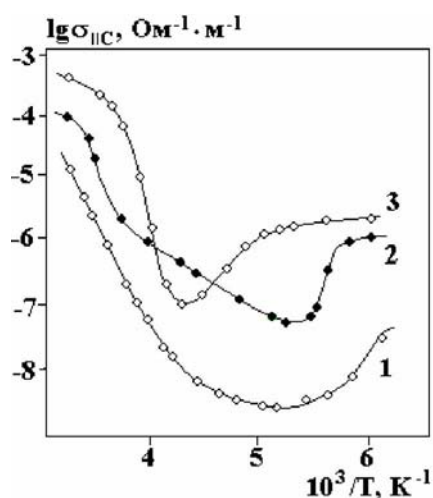


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности $n\text{-TlInS}_2$ ГМ в направлении $\sigma \parallel C$ до и после облучения γ -квантами дозой 50 (2) и 100 крад (3)

Как видно из рис. 1, электропроводность необлученных кристаллов в направлении $C \perp C$ в области температур 210—220 К имеет глубокий минимум с энергией активации $E + 0,49$ эВ и при дальнейшем уменьшении температуры претерпевает экспоненциальный рост (кривая 1). При облучении образцов дозами 50 и 100 крад электропроводность кристалла увеличивается и характер зависимости сохраняется, но при этом наблюдается смещение минимума в сторону высоких температур (250 К), в результате его глубина и ширина уменьшаются (кривые 2 и 3). Из рис. 2 также видно, что на кривой зависимости $\sigma \parallel C (T)$ наблюдается минимум в области температур 180—190 К, который также смещается в сторону высоких температур, его глубина и ширина уменьшаются с ростом дозы облучения. Анализ температурной зависимости электропроводности показал, что согласно данным [7, 8] в кристаллах TlInS_2 гексагональной модификации различие

механизмов проводимости в различных кристаллических направлениях обусловлено влиянием неконтролируемых примесей, осаждающихся на дефектах упаковки. Это, вероятнее всего, служит причиной уменьшения анизотропии электропроводности во всем температурном интервале по мере увеличения дозы облучения.

На рис. 3 приведены зависимости $\sigma_{\perp C}$ и $\sigma_{\parallel C}$ от дозы облучения при комнатной температуре. Как видно из рисунка, при дозах до 30 крад электропроводность кристаллов незначительно изменяется в обоих направлениях. При дозах облучения в интервале 30–120 крад (кривая 1) зависимость $\sigma_{\perp C} \sim f(D)$, проходя через минимум, резко возрастает, в дальнейшем с ростом дозы облучения наблюдается незначительный рост электропроводности. Следует отметить, что в интервале 30–120 крад электропроводность в направлении, параллельном оси C ($\sigma_{\parallel C}$), экспоненциально растет, и далее характер зависимости $\sigma_{\parallel C} \sim f(D)$ повторяется, как и в случае $\sigma_{\perp C} \sim f(D)$. Сравнение кривых 1 и 2 (рис. 3) показывает, что при облучении малыми дозами нелегированного n -TlInS₂ ГМ вводятся радиационные дефекты типа собственного акцепторного дефекта в объеме и межслоевом пространстве кристалла.

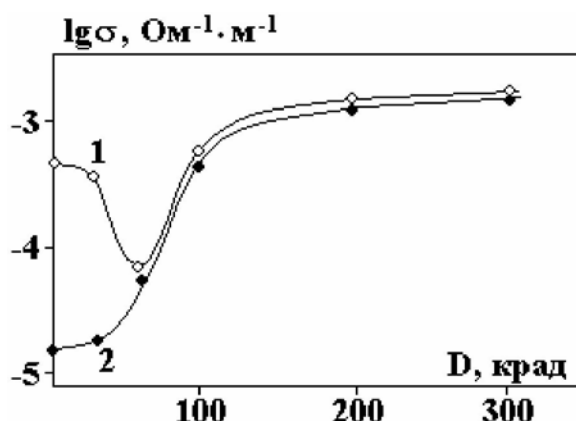


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности (при 293 К) n -TlInS₂ от дозы облучения. 1 - в направлении, перпендикулярном оси C ; 2 — в направлении, параллельном оси C

Действительно, полученные результаты свидетельствуют о том, что различие механизмов проводимости в разных кристаллических направлениях обусловлено влиянием неконтролируемых примесей, осаждающихся на дефектах упаковки кристаллов TlInS₂. Указанный характер изменения электропроводности кристаллов n -TlInS₂ ГМ свидетельствует об образовании при облучении в запрещенной зоне TlInS₂ непрерывного ряда глубоких акцепторных уровней [9], принимающих на себя часть электронов. При дальнейшем облучении характер зависимости $\sigma_{\perp C}$ и $\sigma_{\parallel C}$ изменяется (рис. 1, 2). Это связано с тем, что длительное облучение смещает уровень Ферми ближе к середине запрещенной зоны, радиационные уровни, созданные облучением, оказываются при этом этого уровня. Поэтому при повышении температуры электропроводность растет за счет увеличения концентрации электронов в зоне проводимости. Это и служит причиной

уменьшения анизотропии электропроводности во всем температурном интервале по мере увеличения дозы облучения. Уменьшение $\sigma_{\perp C}$ в интервале доз до 60 крад по сравнению с $\sigma_{\parallel C}$ происходит вследствие накопления радиационных дефектов в межслоевом пространстве кристалла. Это означает, что накопления радиационных дефектов на межслойных пространствах приводят к искривлению дна зоны проводимости и образованию потенциальных ям для носителей заряда. Увеличение количества дефектов служит причиной разупорядочения в расположении слоев и тем самым способствует росту межслоевого барьера. Широкий диапазон значений анизотропии электропроводности обусловлен присутствием вышеуказанных неконтролируемых примесей, которые, осаждаясь на дефектах упаковки, вносят разупорядочение вдоль оси C . Дислокация таких примесных включений при термообработке способствует проявлению трехмерного характера „ c “ зоны кристаллов $TlInS_2$ ГМ.

Полученные результаты, в частности спад $\sigma_{\perp C}$ при малых дозах облучения, свидетельствуют о том, что, начиная с некоторой дозы (зависящей от исходной концентрации примесей), наблюдается накопление радиационных дефектов в межслоевом пространстве вдоль плоскости и в слоях. В результате этого уменьшаются подвижность основных носителей и, следовательно, электропроводность в обоих направлениях. При увеличении дозы облучения вследствие взаимодействия радиационных дефектов с исходными неоднородностями происходит образование сложных дефектов, в результате чего электропроводность в обоих направлениях экспоненциально увеличивается. Полагаем, что уменьшение электропроводности при малых дозах в случае CTC связано с частичной компенсацией исходного уровня донорного типа. Облучение большими дозами (выше 200 крад) $n-TlInS_2$ ГМ приводит к образованию скоплений радиационных дефектов в межслоевом пространстве и сильной компенсации материала.

Анализ результатов проведенных экспериментов показал, что неравновесные точечные радиационные дефекты, образованные в слоях, мигрируя, скапливаются в межслоевом пространстве и тем самым снижают анизотропию кристалла при высоких дозах облучения.

Литература

1. Шелег А. У., Плющ О.Б., Алиев В.А. Рентгенографические исследования несоизмеримой фазы в кристаллах $p-TlInS_2$ // ФТТ. 1994. Т. 36. В. 1. С. 226-230.
2. Керимова Э.М., Мустафаева С.Н., Магеррамов А.Б. Влияние примесей Ag, Cu и Sn на электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов $TlInS_2$ // Неорг. материалы. 1997. Т. 33. В.11. С.1325-1326.
3. Mamedov K.K., Abdullaev A.M., Kerimova E.M. Heat capacities of $TlInS_2$ crystals at low temperatures // Phys. Stat. Sol.(a). 1986. V. 94. № 1. P. 115-119.

4. Алиев С.Н., Наджафов А.И., Алекперов О.А. Получение и исследование свойств гексагонального TlInS_2 // Изв. АН СССР, Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 3. С. 621-622.
5. Алекперов О.А., Наджафов А.И. Аномалии диэлектрической проницаемости в политипах моноклинной модификации TlInS_2 // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 12. С. 1423-1426.
6. Лысов В.Ф. Практикум по физике полупроводников. М.: Просвещение, 1976. 207 с.
7. Шелег А. У., Иодковская К.В., Родин С.В., Алиев В.А. Влияние у-облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов р- TlInS_2 в области существования несоразмерной фазы // ФТТ. 1997. Т. 39. № 6. С. 1088-1090.
8. Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах TlGaS_2 и TlInS_2 // ФТТ. 1996. Т. 40. № 4. С. 612-615.
9. Мадатов Р.С., Наджафов А.Н., Мамедов В.С., Мамедов М.А. Эффект переключения в монокристаллах TlInS_2 , облученных у-квантами // Известия НАН Азербайджана. 2008. Т. 27. № 2. С. 64-67.

CHARACTER OF ELECTRICAL
CONDUCTIVITY IRRADIATED CRYSTALS TlInS_2
¹Madatov R.V., ¹Najafov A.I., ²Matiev A.Kh., ²Kotiev S.V.

¹Institute of Physics NAS Baku

²Ingush State University

Investigations of anisotropy of electric conductivity in the hexagonal crystals of TlInS_2 , irradiated by gamma-rays are conducted. It is found that at low-dose irradiation (~50 krad) the accumulation of radiation defects takes place in the interlayer space as well as in the plane of layers. This results in decrease of $\sigma \perp c$ and $\sigma \parallel c$ electric conductivity. At high-dose irradiation (more than 200 krad) a formation of complex defects takes place due to the interaction between radiation defects with the original inhomogeneities. As a result, electric conductivity in both directions increases exponentially.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА НА ВЗАИМНУЮ ДИФФУЗИЮ И МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ В БИНАРНЫХ РАСПЛАВАХ, РАСТУЩИХ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ

Багов А.М., Тамаев Т.Х., Тебаев И.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Рассмотрены теоретические основы процесса электропереноса (ЭП) в расплавах, растущих при контактном плавлении (КП) двойных систем. Показано, при каких условиях будут осуществляться режимы данного процесса - ускоряющий и замедляющий. Установлено, что электроперенос вносит дополнительный вклад в величину скорости макроскопического течения (определенного по смещению инертных меток), обусловленного неравенством парциальных коэффициентов диффузии компонентов расплава D_1 . Это новое слагаемое зависит так же от соотношения парциальных объемов компонентов.

Электрический ток, проходящий через жидкую прослойку, образовавшуюся за счет контактного плавления (КП) [1, 2], может оказывать весьма существенное влияние на скорость ее роста [3, 4]. В зависимости от направления тока может наблюдаться как увлечение, так и уменьшение скорости КП [3-7]. Во втором случае при некоторой предельной выдержке рост жидкой прослойки практически прекращается. Это явление служит удобным и наглядным методом исследования ЭП в расплавах, позволяет определять эффективные заряды компонентов [7, 8].

В данной работе рассматриваются основные закономерности процесса ЭП при нестационарном КП [4, 8], изучается влияние на его параметры степени различия некоторых физико-химических характеристик компонентов расплава [7].

Для бинарного раствора (расплава), через который проходит ток I , потоки вещества компонентов записываются в виде [9, 10]:

$$j_1 = l_1 \frac{I}{\chi} - D_1 \nabla C_1, \quad (1)$$

$$j_2 = l_2 \frac{I}{\chi} - D_2 \nabla C_2, \quad (2)$$

где χ - электропроводность системы, D_i - собственные коэффициенты диффузии компонентов, C_i - концентрация (количество молей компонента i на единицу объема), $l_i = b_i C_i$; b_i - подвижность ионов в электрическом поле, $\nabla C_i = \partial C_i / \partial x$, ($i = 1, 2$).

Эффективные заряды ионов e_i^* вводятся согласно соотношению [9, 10]:

$$b_i = \frac{D_i^0}{kT} e_i^* \quad (3)$$

где D_i^0 - коэффициент самодиффузии.

Учитывая (3) и закон Ома ($I = \chi E$), запишем уравнения (1) – (2) в виде:

$$j_1 = \frac{C_1 D_1^0}{kT} e_1^* E - D_1 \nabla C_1, \quad (4)$$

$$j_2 = \frac{C_2 D_2^0}{kT} e_2^* E - D_2 \nabla C_2. \quad (5)$$

Вследствие различия парциальных атомных объемов компонентов (Ω_i) и парциальных коэффициентов диффузии ($D_1 \neq D_2$) в растворе, во избежание появления градиента давления, должно возникнуть макроскопическое течение, скорость которого обозначим через w . Уравнения для потоков вещества имеют вид:

$$J_1 = j_1 + C_1 w, \quad (7)$$

$$J_2 = j_2 + C_2 w. \quad (8)$$

Подставив (4)-(5) в (7)-(8), используя атомные объемы компонентов, и введя $n_i = \Omega_i C_i$, получим:

$$w = (D_2 - D_1) \nabla n_2 - \frac{n_2}{kT} E e_2^* \left(D_2^0 - \frac{\Omega_1}{\Omega_2} D_1^0 \right), \quad (10)$$

$$J_1 = \frac{C_1 F}{\Omega_1 kT} e_1^* E - \tilde{D} \nabla C_1, \quad (11)$$

$$J_2 = \frac{C_2 F}{\Omega_2 kT} e_2^* E - \tilde{D} \nabla C_2, \quad (12)$$

где $F = n_1 \Omega_2 D_2^0 + n_2 \Omega_1 D_1^0$, $\tilde{D}$ - коэффициент взаимной диффузии:

$$\tilde{D} = n_1 D_2 + n_2 D_1. \quad (13)$$

В отсутствие ЭП (11), (12) примут вид уравнений Фика, а (10) будет напоминать известное соотношение Даркена (для эффекта Киркендалла) [9-11]:

$$w_0 = (D_2 - D_1) \nabla n_2. \quad (14)$$

Сопоставление (10) и (14) показывает, что ЭП изменяет скорость макроскопического течения в расплаве (определяемого на практике по смещению инертных меток [12]) на величину:

$$\Delta w = -\frac{n_2}{kT} E e_2^* \left(D_2^0 - \frac{\Omega_1}{\Omega_2} D_1^0 \right). \quad (15)$$

Таким образом, скорость макроскопического течения при наличии ЭП будет определяться не только неравенством коэффициентов D_1 и D_2 , а зависит также от величины и направления $\Delta \vec{w}$.

Лишь при условии, что $\alpha_1 = \alpha_2$ и $D_1^0 = D_2^0$, величина Δw , как видно из (15), будет равна нулю. Заметим, что $\Delta w \sim E$; направления вектора $\Delta \vec{w}$ зависят от знака $E e_2$, а также от знаков разностей $(D_2^0 - D_1^0)$ и $(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2})$.

Для определенности будем считать в дальнейшем, что $\nabla C_2 > 0$, а $\nabla C_1 < 0$.

Простой анализ уравнений (11), (12) показывает, что:

1. $E e_1 > 0$ ($E e_2 < 0$). При этом первое слагаемое в правой части (11) будет положительным, и с ним будет складываться положительная величина $(-\nabla C_1)$. Таким образом, произойдет увеличение (по сравнению с бестоковым вариантом КП) диффузионного потока компонента 1 на величину первого слагаемого. А в уравнении (12) первое слагаемое будет отрицательным, из которого вычитается положительная величина ∇C_2 . При этом также происходит увеличение (по абсолютной величине) диффузионного потока компонента 2. Таким образом, электрическое поле будет увеличивать абсолютные значения диффузионных потоков, возникающих в расплаве в момент начала процесса КП. Поскольку скорость КП прямо пропорциональна величинам $|J_1|$ и $|J_2|$ [1,2], то это означает, что в данном варианте произойдет увеличение скорости процесса (по сравнению с бестоковым вариантом КП).

2. $E e_1 < 0$ ($E e_2 > 0$). При этом первое слагаемое в правой части (11) будет отрицательным, тогда как второе слагаемое (∇C_1) будет положительным. Таким образом, произойдет уменьшение (по абсолютной величине) диффузионного потока компонента 1 на величину первого слагаемого. А в уравнении (12) первое слагаемое будет положительным, тогда как второе слагаемое отрицательно. При этом происходит уменьшение (по абсолютной величине) диффузионного потока компонента 2 на величину первого слагаемого. Таким образом, в данном варианте электрическое поле будет уменьшать абсолютные значения диффузионных потоков обоих компонентов, т.е. произойдет уменьшение скорости процесса (по сравнению с бестоковым вариантом КП).

Необходимо заметить, что мы рассматриваем процесс КП в бесконвективном режиме, т.е. считается, что практический эксперимент будет осуществляться так, чтобы в расплаве отсутствовали конвективные потоки. Для этого опытные образцы выбранной системы компонентов 1-2 закрепляются в вертикальном положении, причем образец с меньшей плотностью располагается сверху.

Допустим, что $e_1 > 0$, а $e_2 < 0$. Тогда ускоряющий вариант процесса будет осуществляться при $E > 0$ (электрический ток направлен вниз, т.е. в сторону более тяжелого компонента), а при обратном направлении тока будет осуществляться замедляющий вариант.

Если же $e_1 < 0 < 0$, а $e_2 > 0$, то ускоряющий режим будет выполняться при $E < 0$ (электрический ток направлен вверх), а при обратном направлении тока будет иметь место замедляющий вариант процесса. Приведенный анализ подтверждается результатами работы [13].

Заметим, что если бы с изменением знака E происходила бы смена (инверсия) знаков эффективных зарядов компонентов, то на практике не наблюдалось бы перехода от ускоряющего к замедляющему (или наоборот) при смене направления тока.

Если процесс протекает в замедляющем варианте, то при некоторой выдержке наступает момент, когда разность потоков компонентов в расплаве становятся равными нулю (это вызвано тем, что вторые слагаемые правых частей уравнений (11), (12), будучи обратно пропорциональными толщине прослойки, убывают со временем благодаря ее росту, тогда как первые слагаемые не изменяются со временем). При достижении такого момента наступает «стационарное состояние», когда жидкая прослойка остается неизменной по величине (если не изменяется величина и направление тока). Эту предельную величину L^* можно найти, приравняв равенства (11), (12) к нулю, а также приняв для предельных градиентов концентраций: $\nabla C_i \approx \Delta C_i / L^*$, где ΔC_i - интервал (диапазон) концентраций компонента i в расплаве при температуре опыта:

$$L^* = \frac{\alpha_1 \widetilde{D} k T \Delta C_1}{C_1 Fe_1 E} = \frac{\alpha_2 \widetilde{D} k T \Delta C_2}{C_2 Fe_2 E}, \quad (16)$$

где C_i - средняя концентрация компонента i в расплаве.

При $E \rightarrow \infty$ будем иметь из (16): $L^* \rightarrow 0$. Если же $E \rightarrow 0$, то $L^* \rightarrow \infty$ (что соответствует бестоковому варианту КП).

Нетрудно видеть, что для выхода из рассматриваемого «стационарного состояния» с целью дальнейшего роста контактной прослойки достаточно лишь незначительно уменьшить величину пропускаемого через систему постоянного тока.

Если же произойдет увеличение E , то будем иметь обратный выход из «стационарного состояния»: уменьшение толщины контактной прослойки (L), т.е. кристаллизацию некоторой ее части.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00572 мол_а.

Литература

1. Багов А.М. Влияние электропереноса на взаимную диффузию и макроскопическое течение расплава, образующегося при контактном плавлении. Автореф. дисс. ... кандидата физ.-мат. наук / Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. Нальчик, 2016.
2. Ахкубеков А.А., Савинцев С.П., Багов А.М. К вопросу о скорости контактного плавления между металлом и сплавом бинарной системы Расплавы. 2007. № 2. С. 81-85.

3. Рогов И.В., Ахкубеков А.А., Савинцев П.А., Рогов В.И. Влияние электропереноса на кинетику контактного плавления // Изв. АН СССР, Металлы.-1983. - №2.-С.66-68.
4. Савинцев С.П. К вопросу о влиянии электропереноса на кинетику контактного плавления // Металлы.-1999.-№4,-С.36-37.
5. Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С. Связь параметров диффузии и электропереноса компонентов бинарных расплавов при контактном плавлении // Письма в ЖТФ, 2002, Т. 28, Вып. 2, С.60-66
6. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Зубхаджиев М.А.В. К вопросу о соединении (схватывании) однородных металлов. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 3. С. 365.
7. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Багова М.Ф., Тамаев Т.Х. Связь эффективных зарядов с электроотрицательностью атомов. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 5. С. 699-702.
8. Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос в низкоплавких металлических системах при контактном плавлении: Автореф. дисс. д.ф.-м.н.-Нальчик, 2001.-39 с.
9. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. - М.Металлургия, 1978.-270 с. Белашенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках.- М.:Атомиздат, 1970.-399 с,
10. Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases. - New York; Academic Press, 1952. - p. 558.
11. Гаврилов Н.И., Рогов В.И., Савинцев П.А. Парциальные коэффициенты диффузии в эвтектических системах // Физика металлов и металловедение. -1974.-т.36.-св. 638-640.
12. Карамурзов Б.С, Ахкубеков А.А, К методике определения направления электропереноса в бинарных расплавах // Вестник КБГУ, сер. физические науки. - Нальчик: КБГУ,- 2000.-Вып.8.- С, 72-78.

THE EFFECT OF ELECTROTRANSPORT ON
INTERDIFFUSION AND MACROSCOPIC FLOW IN BINARY
MELTS, GROWING IN CASE OF CONTACT MELTING

Bagov A.M., Tamaev T.Kh., Tebaev I.I.

Kabardino-Balkarian State University

The theoretical footing of the process of electrotransport (ET) in melts, growing under the contact melting (CM) of binary systems are considered in the article. The conditions of the regimes process - accelerating and slowing down are revealed. It is established that electrotransport adds an additional contribution to the magnitude of the macroscopic flow rate (determined from the displacement of inert labels), which is due to the inequality of the partial diffusion coefficients of the melt components D_i . The new component also depends on the ratio of the partial volumes of the component.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА НА КОНЦЕНТРАЦИИ В БИНАРНЫХ РАСПЛАВАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ

Ахкубеков А.А., Багов А.М., Тамаев Т.Х., Тебаев И.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Получено решение уравнения диффузии для жидкой прослойки, растущей в процессе контактного плавления, при наличии в системе продольного электрического тока. Для решения диффузионного уравнения применена более сложная подставка, чем известное соотношение Смолуховского. Показано, что кривые распределения концентрации и их градиенты для двух режимов рассматриваемого процесса (ускоряющего и замедляющего) будут иметь довольно различный вид.

Электрический ток может оказывать весьма существенное влияние на перенос вещества в жидких прослойках, растущих при контактном плавлении (КП). В зависимости от направления тока может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение скорости КП [1,2,5]. При этом рост жидких прослоек не подчиняется известному параболическому закону, в отличие от обычного(бестокового) КП в нестационарно-диффузионном режиме [3-5] и других диффузионных процессов в многофазных системах [6].

В данной работе рассматривается вопрос о влиянии постоянного электрического тока на распределение концентраций в расплаве, образованном при КП, а также на процесс передвижения межфазных границ.

Поток вещества компонента $i(i=A,B)$ при наличии электропереноса складывается из двух слагаемых [7,8]:

$$\vec{j}_i = -D_i \vec{\nabla} C_i + \frac{C_i D_i^0}{kT} e_i^* \vec{E}, \quad (1)$$

где C_i - концентрация, e_i^* - эффективный заряд, D_i^0 - коэффициент самодиффузии, D_i - собственный коэффициент диффузии компонента i , $\vec{E}$ - напряженность поля тока, проходящего через рассматриваемую систему.

Вследствие различия D_i , а также парциальных объемов (Ω_i) компонентов в расплаве должно возникнуть макроскопическое течение, скорость которого обозначим через $\vec{\omega}$.

В неподвижной (лабораторной) системе координат поток компонента i равен:

$$\vec{J}_i = \vec{j}_i + C_i \vec{\omega}. \quad (2)$$

При этом потоки, концентрации и эффективные заряды компонентов можно считать связанными соотношениями [8];

$$\Omega_A \vec{J}_A + \Omega_B \vec{J}_B = 0; \quad (3)$$

$$\Omega_A C_A + \Omega_B C_B = 1; \quad (4)$$

$$C_A \ell_A^* + C_B \ell_B^* = 0. \quad (5)$$

Записав (2) для каждого компонента и умножив эти равенства на Ω_i , получим, используя (1), (3) – (5):

$$\vec{J}_A = -D \vec{\nabla} C_A + \frac{C_A \Omega_B}{kT} P \ell_A^* \vec{E}, \quad (6)$$

$$\vec{J}_B = -D \vec{\nabla} C_B + \frac{C_B \Omega_A}{kT} P \ell_B^* \vec{E}; \quad (7)$$

где $D = C_B \Omega_B D_A + C_A \Omega_A D_B$ - величина, имеющая значения коэффициента взаимной диффузии, $P = C_B D_A^0 + C_A D_B^0$.

Подставляя равенства (6)-(7) в уравнение непрерывности $(\partial \ell_i / \partial t = -\text{div} \vec{J}_i)$, получим для нашей одномерной задачи, допуская в первом приближении, что D, P, ℓ_i^* не зависят от координат:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - r_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (8)$$

$$\text{где } r_A = \frac{\Omega_B P \ell_A^* E}{kT}, \quad r_B = \frac{\Omega_A P \ell_B^* E}{kT}.$$

Далее имеет смысл решать уравнение (8) лишь для одного из компонентов. Для определенности будем считать, что $i=B$.

Для решения уравнения вида (8) применяется обычно подстановка Смолухоского [6,9]:

$$C(x,t) = n(x,t) e^{r(2x-rt)/4D}, \quad (9)$$

где $n(x,t)$ - некоторая функция, имеющая размерность концентрации.

При помощи соотношения (9) дифференциальное уравнение (8) преобразуется к каноническому виду:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (10)$$

Однако, при $t \rightarrow \infty$ соотношение (9) может дать $C(x) \rightarrow 0$ (учитывая, что вид функции $n(x,t)$ является пока неизвестным), что никак не согласуется с условиями нашей диффузионной задачи. Поэтому вместо (9) надо использовать иную подстановку. К соотношению (9) необходимо добавить некоторую функцию $f(x)$:

$$C(x,t) = n(x,t) e^{r(2x-rt)/4D} + f(x). \quad (11)$$

Анализируя вид уравнения (8), нетрудно заметить, что для того, чтобы соотношение (11) также позволяло преобразовать (8) к виду (10), необходимо выполнение условия:

$$D \frac{d^2 f}{dx^2} - r \frac{df}{dx} = 0.$$

Последнее уравнение интегрируется без труда:

$$f(x) = a_1 e^{rx/D} + a_2, \quad (12)$$

где a_1 и a_2 – некоторые константы.

Уравнение вида (10) для случая, когда диффузия происходит в трехфазной системе (т.е. имеются две плоские границы, перемещающиеся в ходе процесса в противоположных направлениях.) имеет решение вида [6]:

$$n(x,t) = b_1 + b_2 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (13)$$

Подставляя (13) в (11) и учитывая (12), получим общее решение уравнения (8):

$$C(x,t) = (b_1 + b_2 \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}) \cdot e^{r(2x-rt)/4D} + a_1 e^{rx/D} + a_2. \quad (14)$$

Ниже мы займемся нахождением величин a_1, a_2, b_1, b_2 . В зависимости от своего направления, электрический ток может оказывать на процесс КП противоположные воздействия [1,2,5]. Это объясняется тем, что слагаемое в правой части уравнения (7), знак которого определяется знаком $e_e^* \vec{E}$,

Может вносить диаметрально противоположный вклад в величину и направление общего потока $\vec{J}_B$ (аналогичные выводы можно сделать и в отношении $\vec{J}_A$). В соответствии с этим, процесс электропереноса при КП осуществляется в двух различных режимах:

1. Если $e_e^* E < 0$, то имеет место ускорение процесса КП (по сравнению с бестоковым вариантом)

2. Если $e_e^* E > 0$, то наблюдается замедление КП, вплоть до прекращения роста жидкой прослойки при некоторой выдержке; при этом процесс переходит в стационарное состояние.

Будем считать, что начало отсчета координаты x находится в плоскости начального контакта, а направление от этой плоскости к твердой фазе 2 (где компонент A отсутствует, либо представлен в виде некоторой примеси, если образец 2 является твердым раствором A в матрице B) будем считать положительным. При этом вектор $\vec{E}$ считается положительным, если его направление совпадает с вектором координаты x .

Как известно, образцы плавящихся твердых фаз при КП располагаются в вертикальном положении [3,5]. Будем считать, что твердая фаза 1 – это верхний образец, который по условиям опыта должен иметь несколько меньшую плотность, чем нижний (для предотвращения конвекции в расплаве). Таким образом, если проходящий ток направлен от верхнего образца к нижнему, то следует считать, что $E > 0$, и наоборот.

Что же касается знаков эффективных зарядов e_a^* и e_b^* , то они определяются взаимодействием компонентов в расплаве и не зависят от направления тока [8, 10].

Запишем граничные условия для нашей диффузионной задачи:

$$c(-l_1, t) = c_l; \quad (15)$$

$$c(l_2, t) = c_2; \quad (16)$$

где $-l_1$ и l_2 – координаты межфазных границ, c_1 и c_2 – граничные концентрации (компонента В) в расплаве.

Записав равенство (14) для условий (15) – (16), получим:

$$(b_1 - b_2 \operatorname{erf} u_1) \exp(-rl_1/2D) \exp(-r^2 t/4D) + a_1 \exp(-rl_1/D) + a_2 = c_1, \quad (17)$$

$$(b_1 + b_2 \operatorname{erf} u_2) \exp(rl_2/2D) \exp(-r^2 t/4D) + a_1 \exp(rl_2/D) + a_2 = c_2, \quad (18)$$

где $u_1 = l_1/2\sqrt{Dt}$, $u_2 = l_2/2\sqrt{Dt}$.

Процедура определения искомых величин a_1, a_2, b_1, b_2 , будет различной для каждого из двух указанных выше режимов.

1. Для ускоряющего режима величина r (т.е. r_8) будет отрицательной, поскольку при этом $e_6^* E < 0$.

Из равенства (18) при $t \rightarrow \infty$ (что означает: $l_1, l_2 \rightarrow \infty$) получаем: $a_2 = c_2$

Умножим обе части (17) на $\exp(rl_1/D)$:

$$(b_1 - b_2 \operatorname{erf} u_1) \exp(rl_1/2D) \exp(-r^2 t/4D) + a_1 = (c_1 - c_2) \exp(rl_1/D).$$

При $t \rightarrow \infty$ последнее равенство дает: $a_1 = 0$.

Тогда равенства (17), (18) несколько упрощаются, и из этой системы находим:

$$b_1 = -b_2 \operatorname{erf} u_2, \\ b_2 = \frac{(c_2 - c_1) e^{rl_1/2D} e^{r^2 t/4D}}{\operatorname{erf} u_1 + \operatorname{erf} u_2}.$$

Подставив найденные соотношения для a_1, a_2, b_1, b_2 в равенство (14), получим:

$$C(x, t) = \frac{\operatorname{erf} u - \operatorname{erf} u_2}{\operatorname{erf} u_1 + \operatorname{erf} u_2} (c_2 - c_1) e^{r(x+l_1)/2D} + c_2, \quad (19)$$

где $u = x/2\sqrt{Dt}$, $-u_1 \leq u \leq u_2$.

В частном случае, когда ток в системе отсутствует ($r = 0$) равенство (19) примет вид:

$$C(x, t) = \frac{\operatorname{erf} u - \operatorname{erf} u_2}{\operatorname{erf} u_1 + \operatorname{erf} u_2} (c_2 - c_1) + c_2,$$

которое нетрудно преобразовать к известному виду [6, 11]:

$$C(x, t) = c_1 + \frac{\operatorname{erf} u + \operatorname{erf} u_1}{\operatorname{erf} u_1 + \operatorname{erf} u_2} (c_2 - c_1). \quad (20)$$

Дифференцируя (19), получим равенство для градиента концентрации при ускоряющем режиме:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \left[\frac{r}{2D} (\operatorname{erf} u - \operatorname{erf} u_2) + \frac{e^{-u^2}}{\sqrt{\pi Dt}} \right] (c_2 - c_1) \frac{e^{r(x+l_1)/2D}}{\operatorname{erf} u_1 + \operatorname{erf} u_2}. \quad (21)$$

Во всех диффузионных процессах, протекающих в многофазных системах, особое значение имеют пограничные градиенты концентрации, определяющие кинетику передвижения межфазных границ [6, 3, 4]. Записав равенство для $u = -u_1$ ($x = -l_1$) и для $u = u_2$ ($x = l_2$), получим для пограничных

градиентов концентрации:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_1 = \left[\frac{(c_2 - c_1)e^{-u_1^2}}{\sqrt{\pi Dt}(erfu + erf u_2)} \right] - \frac{r(c_2 - c_1)}{2D} \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_2 = \frac{(c_2 - c_1)e^{-u_2^2} e^{r(l_1+l_2)/2D}}{\sqrt{\pi Dt}(erfu_1 + erf u_2)}. \quad (23)$$

Если сопоставить равенства (22)-(23) с их частными случаями, соответствующими отсутствию тока при КП (при этом в (22)-(23) надо считать $r = 0$), то нетрудно заметить, что в ускоряющем режиме электроперенос увеличивает градиент концентрации у границы 1 (расплав-твердая фаза) – за счет слагаемого $-r(c_2 - c_1)/2D$ (при этом $r < 0$). При этом другой пограничный градиент концентрации будет уменьшенным – за счет множителя $\exp[r(l_1+l_2)/2D]$.

2. Для замедляющего режима величина r (т.е. r_B) будет положительной, поскольку при этом $e_B^* E > 0$.

Заметим, что для замедляющегося режима выдержка $t \rightarrow \infty$ соответствует стационарному состоянию, когда останавливается рост жидкой прослойки, а суммарные потоки вещества каждого компонента становятся равны нулю. При этом равенство (7) дает:

$$D \frac{\partial c}{\partial x}(x, \infty) = \frac{\Omega_A^c}{kT} P e_B^* E = r c(x, \infty). \quad (24)$$

С другой стороны из (14) при $t \rightarrow \infty$ имеем:

$$C(x, \infty) = a_1 e^{rx/D} + a_2, \quad (25)$$

откуда, дифференцируя, получаем:

$$\frac{\partial c}{\partial x}(x, \infty) = \frac{r}{D} a_1 e^{rx/D}. \quad (26)$$

Сопоставление (24) и (26) дает:

$$a_1 = c(x, \infty) e^{-rx/D}. \quad (27)$$

Подставляя (27) в (25), получаем: $a_2 = 0$.

Из (27) видно, что a_1 равна концентрации в плоскости $x=0$ при стационарном состоянии: $a_1 = C(0, \infty)$.

Из (27) видно, что a_1 равна концентрации в плоскости $x=0$ при стационарном состоянии: $a_1 = C(0, \infty)$.

Из (17)-(18) можно найти соотношения для v_1 и v_2 . Прделав эту процедуру и обратившись снова к равенству (14), получаем распределение концентраций, имеющее более сложный вид, чем (19):

$$C(x, t) = \left[K_1 + (K_2 - K_1) \frac{erfu + erf u_1}{erfu_1 + erf u_2} \right] e^{rx/2D} + a_1 e^{rx/D}, \quad (28)$$

где $K_1 = c_1 e^{r l_1 / 2D} - a_1 e^{-r l_1 / 2D}$, $K_2 = c_2 e^{-r l_2 / 2D} - a_1 e^{r l_2 / 2D}$.

В частном случае, при отсутствии тока в системе ($r = 0$), равенство (28) примет известный вид (20), как и найденное выше для ускоряющего режима равенство (19).

Дифференцируя (28), получим для градиента концентрации:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \left[K_1 r + (K_2 - K_1) \frac{r(\operatorname{erfu} + \operatorname{erfu}_1) + 2(\sqrt{D} / \sqrt{\pi t}) e^{-u^2}}{\operatorname{erfu}_1 + \operatorname{erfu}_2} \right] \frac{e^{rx/2D}}{2D} + \frac{ra_1}{D} e^{rx/D}. \quad (29)$$

Записав (29) для $u = u_1(x = -l_1)$ и $u = u_2(x = l_2)$, получим равенства для приграничных градиентов концентрации:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_1 = \left[\frac{K_1 r}{2D} + \frac{(K_2 - K_1) e^{-u_1^2}}{\sqrt{\pi D t} (\operatorname{erfu}_1 + \operatorname{erfu}_2)} \right] e^{-r l_1 / 2D} + \frac{ra_1}{D} e^{-r l_1 / D}, \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_2 = \left[\frac{K_2 r}{2D} + \frac{(K_2 - K_1) e^{-u_2^2}}{\sqrt{\pi D t} (\operatorname{erfu}_1 + \operatorname{erfu}_2)} \right] e^{r l_2 / 2D} + \frac{ra_1}{D} e^{r l_2 / D}. \quad (31)$$

Как видно из (21) и (29), электроперенос может существенно влиять на величину градиента концентрации.

В частном случае, при отсутствии тока, когда $r = 0$, равенства (21) и (29) принимают одинаковый вид, совпадающий с производной от (20):

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{(c_2 - c_1) e^{u^2}}{\sqrt{\pi D t} (\operatorname{erfu}_1 + \operatorname{erfu}_2)}. \quad (32)$$

При отсутствии тока при КП величины u_1 и u_2 являются постоянными опыта, а концентрация в расплаве, как видно из (20), является функцией u (т.е. $x / 2\sqrt{Dt}$). Однако, при наличии тока закон изменения координат межфазных границ отклоняется от параболического [1,2,5] и, следовательно, параметры u_1 и u_2 будут зависеть от времени. Кроме того, зависимость концентрации от координаты и времени, как видно из (19) и (28), усложняется наличием x , l_1 , l_2 в показателях степени экспонент.

Кинетика передвижения межфазных границ определяется, как известно, разностью приграничных потоков вещества [6, 4]:

$$\vec{j}_i - \vec{j}_{si} = -|c_i - c_{si}| \frac{d l_i}{dt}, \quad (33)$$

где $\vec{j}_i, \vec{j}_{si}$ – приграничные потоки в расплаве и твердой фазе i ($i = 1, 2$), c_i и c_{si} – соответствующие граничные концентрации.

С учетом (7) равенство (33) можно записать в виде:

$$\left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_i - r c_i = \frac{|c_i - c_{si}|}{1 - \gamma_i} \frac{d l_i}{dt}, \quad (34)$$

где $\gamma_i = j_{si} / j_i$.

Равенства для приграничных градиентов концентрации, обозначенные как (22), (23), (30), (31), можно представить в следующем общем виде:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_i = g_1 + \frac{1}{\sqrt{t}} g_2.$$

Подстановка последнего соотношения в (34) дает:

$$\frac{dl_i}{dt} = G_1 + \frac{G_2}{\sqrt{t}}, \quad (35)$$

где G_1 и G_2 – величины, не содержащие (так же как и g_1 и g_2) в явном виде t^n (где n – любое положительное или отрицательное число), но все же изменяющиеся со временем по причине непостоянства координат межфазных границ ($-l_1, l_2$) и зависящих от них параметров u_i .

Интегрирование (35) дает:

$$l_i(t) = \bar{G}_1 t + 2\bar{G}_2 \sqrt{t} + const, \quad (36)$$

где $\bar{G}_1$ и $\bar{G}_2$ – некоторые средние (во времени) значения величин G_1 и G_2 . Для ускоряющего режима $G_i > 0$. Для замедляющего режима знаки G_i будут определяться знаками величин K_2 , $(K_2 - K_1)$ и других разностей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00572 мол_а.

Литература

1. Багов А.М. Влияние электропереноса на взаимную диффузию и макроскопическое течение расплава, образующегося при контактном плавлении. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. Нальчик, 2016.
2. Савинцев С.П. К вопросу о влиянии электропереноса на кинетику контактного плавления // Металлы, 1999. – №4. – С. 36-47.
3. Савинцев П.А., Рогов В.И. Определение коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах методом контактного плавления // Заводская лаборатория, 1969. – т. 35. – №2. – С. 195-199.
4. Савинцев С.П. Контактное плавление двойных систем в нестационарно-диффузионном режиме. // Металлы, 1998. – №4. – С. 36-40.
5. Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос в низкотемпературных металлических системах при контактном плавлении. Автореф. дисс. ... доктора физ.-мат. наук. – Нальчик, 2001. – 39 с.
6. Josr W. Diffusion in solids, liquids, gases. – New York: Academic Press, 1952, p. 558.
7. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
8. Белашенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. – 400 с.
9. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М.: Физматгиз. 1961. – 462 с.

10. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Багова М.Ф., Тамаев Т.Х. Связь эффективных зарядов с электроотрицательностью атомов. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 5. С. 699-702.
11. Савинцев П.А., Зильберман П.Ф., Савинцев С.П. Физика контактного плавления. Нальчик: КБГУ, 1987. – 80 с.

THE INFLUENCE OF ELECTRO TRANSFER ON CONCENTRATION
IN BINARY MELTS, FORMED DURING CONTACT MELTING

Ahubekov A.A., Bagov A.M., Tamaev T.Kh., Tebaev I.I.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The solution of diffusion equation for the liquid layer, growing during of process of contact melting, in the presence of longitudinal current is obtained. For the solution of diffusion equation, the more complicated stand has been used rather than well-known Smoluchowski equation. It is shown that the distribution concentration curves and their gradients for the two regimes of the process under consideration (accelerating and decelerating) will have a rather different form.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ПКР-61, ПКР-38

Гаджиев Г.Г.¹, Абдуллаев Х.Х.¹ Омаров З.М.¹,
Магомедов М.М.¹, Амирова А.А.¹, Резниченко Л.А.²

¹Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала
Gadjiev@mail.ru

²Научно-исследовательский института физики ЮФУ, Ростов-на-Дону

Исследована температурная зависимость теплопроводности, теплоемкости и коэффициента теплового линейного расширения ПКР-61, ПКР-38 в интервале температур 300-900К. Установлено, что в исследованном интервале температур при нагреве и охлаждении аномалии отсутствуют. Из анализа экспериментальных данных предложены уравнения расчета их теплофизических свойств.

Большинство пьезосегнетокерамик (сегнетокерамические материалы - СПМ) серийно выпускаемых в мире составляют многокомпонентные системы свинцовосодержащих сложных оксидов на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС). Экологические требования к этим пьезокерамикам делает необходимым исключение токсичного оксида свинца из технологического процесса и изыскать новые пьезоэлектрические материалы по своим свойствам, не уступающим ЦТС керамик.

Многолетний опыт разработки высокоэффективных СПМ в НИИ физики Южного Федерального университета (Ростов н/Д) позволил получать группу безсвинцовых материалов на основе ниобатов щелочных металлов НЦМ (ниобаты лития, натрия, серебра), обладающих рядом уникальных свойств не реализуемых в ЦТС составах. [1-5]

Их достоинствами являются:

- высокая скорость звука, определяющая высокочастотный (ВЧ) диапазон эксплуатации преобразователя, а также получать заданную частоту на менее тонких пластинах, что упрощает технологию изготовления ВЧ-устройств (это выгодно и с точки зрения уменьшения емкости преобразователя);
- низкая плотность, приводящая, с одной стороны, к значительному снижению веса изделий, а с другой – к уменьшению акустического импеданса;
- очень низкая диэлектрическая проницаемость, что немаловажно для электрического согласования с генератором и нагрузкой;
- низкие диэлектрические и умеренные механические потери, что важно для получения коротких импульсов и равномерных амплитудно-частотных характеристик.

Пьезосегнетокерамики НЦМ применяются в устройствах, работающих на основе поверхностных акустических волн (ПАВ), благодаря относительной простоте возбуждения и приема, возможности реализации раз-

личных амплитудно-частотных характеристик, малым габаритам, высокой надежности, совместимости с промышленными процессами.

При работе в экстремальных условиях наиболее важное значение имеет поведение теплофизических свойств (ТФС), особенно в областях структурных фазовых переходов, где возможны их аномалии.

В данной работе представлены экспериментальные данные о температурной зависимости теплопроводности (λ), теплоемкости (C_p) и коэффициента линейного расширения (КТР) сегнетопъезокерамик на основе ниобата лития ПКР-61 и ПКР-38 (пъезокерамика изготовлена в НИИ Физики Южного Федерального университета Ростова-на-Дону).

Характеристика образцов

1. **ПКР-61** - пьезокерамика на основе твердого раствора ниобата лития ($0.97\text{LiNbO}_3 + 0.03\text{EuTiO}_3$), модифицированного другими химическими элементами. Она обладает высокой температурой Кюри ($t > 1200^\circ\text{C}$), низкой плотностью и высокой скоростью ультразвука, имеет повышенную рабочую температуру до 9500°C и крайне низкую диэлектрическую проницаемость, особенно благоприятную при использовании в высокочастотных устройствах (пьезодатчики быстроменяющихся давлений генераторного типа в системах контроля объектов, испытывавших экстремальные внешние воздействия) $t > 9300^\circ\text{C}$, $P > 200\text{МПа}$.

2. **ПКР-38** - пьезокерамика ($0.97\text{LiNbO}_3 + 0.01\text{B}_2\text{O}_3 + 0.02\text{SiO}_2$) является высокотемпературным материалом, $t_k > 12000^\circ\text{C}$, рабочая температура выше 10000°C . Отличительная особенность до 10000°C отсутствие структурных фазовых переходов. Она очень чувствительна к изменению давления, влажности и температуры. На его основе можно создать пьезодатчики для кожухов ТВЕЛ (атомных реакторов на быстрых нейтронах), которые способны с высокой точностью регулироваться системой охлаждения (температура кожуха больше 6000°C), системы контроля в плавильных печах.

Однако, исследования их теплофизических свойств в научнотехнической литературе отсутствуют, хотя принцип работы в экстремальных условиях (высокие температура, давление, влажность) в большой степени зависят от характера и изменения теплофизических свойств. Без наличия точных данных о температурной зависимости ТФС, характера их изменений, связанных со структурными фазовыми переходами, не возможно конструировать пьезодатчики с заданными свойствами.

В данной работе представлены экспериментальные данные ТФС при высоких температурах, уравнения расчета теплопроводности (λ), теплоемкости (C_p), коэффициента теплового линейного расширения – КТР (α).

В таблице приведены экспериментальные данные ТФС исследованных керамик в интервале $300\text{--}900\text{K}$.

Таблица. Температурная зависимость теплопроводности, теплоемкости и коэффициента теплового расширения керамик ПКР-61, ПКР-38

Т, К	ПКР-61			ПКР-38		
	λ , Вт/м К	C_p , Дж/кг К	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	λ , Вт/м К	C_p , Дж/кг К	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹
300	2.804	572.2	8.25	5.71	544	9.05
320	2.842	596.7	8.36	5.62	556	9.17
340	2.878	615.4	8.48	5.51	572	9.30
360	2.931	632.4	8.64	5.42	587	9.68
380	2.967	646.5	8.80	5.33	601	10.17
400	2.994	657.2	9.00	5.25	612	10.48
420	3.074	668	9.08	5.17	624	10.79
440	3.120	677.4	9.13	5.14	635	11.03
460	3.178	687.6	9.33	5.00	670	11.38
480	3.247	696.2	9.62	4.95	660	11.65
500	3.305	705.7	9.73	4.88	680	11.96
520	3.218	712.4	9.82	4.83	693	12.24
540	3.200	720	9.95	4.77	702	12.55
560	3.102	727.2	10.06	4.71	708	12.84
580	3.183	734	10.21	4.68	713	13.12
600	3.297	741	10.40	4.63	719	13.40
620	3.336	747	10.57	4.60	726	13.70
640	3.540	753	10.75	4.58	734	14.00
660	3.675	760	10.92	4.56	748	14.28
680	3.773	765	11.18	4.53	758	14.52
700	3.887	772	11.39	4.55	768	14.82
720	4.000	776.4	11.63	4.56	777	14.90
740	4.117	782.5	11.87	4.58	782	15.02
760	4.200	787	12.00	4.60	785	15.13
780	4.291	791.3	12.40	4.62	787	15.26
800	4.375	795	12.60	4.65	790	15.40
820	4.472	799	12.81	4.68	792	15.52
840	4.554	802	13.02	4.70	793	15.65
860	4.637	804	13.24	4.75	794	15.79
880	4.724	808	13.46	4.79	795	15.93
900	4.793	812	13.67	4.84	796	16.07

ПКР-61

Теплопроводность с температурой растет подобно как в стеклообразных полупроводниках и неупорядоченных твердых растворах, где теп-

лоперенос осуществляется только фононной (решеточной) составляющей, т.к. вкладом в электронную составляющую можно пренебречь (электропроводность $\sigma=10^{-10}\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$).

Сравнение экспериментальных данных с расчетными по известной формуле Дебая $\lambda = 1/3 C_p \cdot \rho \cdot v \cdot l$ (где ρ - плотность, v - средняя скорость, l - длина свободного пробега фононов) дает удовлетворительное согласие. Данные по средней скорости v получены эхо-импульсивным методом [6-7]. Длина свободного пробега оценивалась по данным температурной зависимости температуропроводности (K) и $l = 3K/v$. Температурная зависимость температуропроводности измерялась методом лазерной вспышки на установке LFA-457 «MicroFlash» немецкой фирмы NEZSCH.

Теплоемкость с температурой растет и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными: $C_p(T) = a + bT - cT^{-2}$, где $a=523$, $b=0,34$, $c=0,05\cdot 10^{-6}$. В исследованном интервале температур не наблюдались аномалии.

КТР с температурой растет почти линейно и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными: $\alpha(T) = a + bT - cT$.

ПКР-38

В отличие от $\lambda(T)$ ПКР-61, теплопроводность с температурой от 300 до 700 К уменьшается, так как является более упорядоченным твердым раствором, где основную роль играет рассеяние фононов на тепловых колебаниях решетки. В этой области теплопроводность уменьшается $\lambda = CT^{-0.8}$, где C - постоянная. Теплоемкость с температурой растет и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными по уравнению Меера-Келли: $C_p(T) = a + bT - cT^{-2}$, а КТР растет линейно, как $\alpha(T) = 4.115 + 1.594 \cdot 10^{-2}T - 3.562 \cdot 10^{-4}T$.

Можно отметить, что λ , C_p , КТР пьезокерамик ПКР-61, ПКР-38 могут отличаться в связи с различием атомных весов (дефект масс), упругих параметров решетки и дефектности.

Экспериментальные данные по ТФС показали, что исследованные керамики не имеют структурных фазовых переходов, обладают стабильными свойствами при высоких температурах и не обладают аномалиями при нагреве и охлаждении.

Литература

1. Кравченко О.Ю., Резниченко Л.А., Гаджиев Г.Г. Свойства керамики $\text{Na}_{0.875}\text{LiNbO}_3$ // Неорганические материалы. - 2008. - №10. - С.305-309.

2. Резниченко Л.А., Гаджиев Г.Г., Каллаев С.Н., Омаров З.М., Абдуллаев Х.Х. Фазовые переходы, диэлектрические, пьезоэлектрические, тепловые свойства бессвинцовой керамики на основе ниобатов щелочных металлов // Неорганические материалы. - 2008. - №11. - С.1246-1260.
3. Смоленский Г.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. // Л: Наука, 1985. 296с.
4. Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Развитие бессвинцовых сегнетопьезоматериалов на рубеже тысячелетия (обзор). // Тр. Международного симпозиума «Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы», Ростов н/Д, 2014. - С. 1-12.
5. Кравченко О.Ю., Гаджиев Г.Г. и др. Фазовый состав, микроструктура и свойства керамики $\text{Na}_{1-x}\text{LiNbO}_3$ // Неорганические материалы. - 2011. - № 6. - С.758-764.
6. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г. Прибор для измерения высокотемпературной теплопроводности твердых тел и их расплавов // Теплофизика высоких температур. - 1990. - №1. - С.185.
7. Гаджиев Г.Г., Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Попов П.В. «Методика экспериментального определения теплопроводности полупроводников и их расплавов в диапазоне температур 300...900К». // М.: «СТАНДАРТ-ИНФОРМ» 1989. (ГСССД МЭ 66-89).

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THERMAL PROPERTIES OF PIEZOKERAMICS PKR-61, PKR-38

Gadjiev G.G.¹, Abdullaev Kh.Kh.¹, Omarov Z.M.¹,
Magomedov M.M.¹, Amirova A.A.¹, Reznichenko L.A.²

¹Institute of Physical of the Daghestan Scientific Center, RAS, Makhachkala
Gadjiev@mail.ru

²Physical research Institute Southern Federal University, Rostov- on-Don

The temperature dependence of the thermal conductivity, heat capacity, and the thermal linear expansion coefficient of PKR-61, PKR-38 in the temperature range 300-900 K was investigated. It is established that anomalies are absent in the investigated temperature range during heating and cooling. From the analysis of experimental data, equations for calculating their thermophysical properties

УЧАСТИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ СИНТИНА В ОБРАЗОВАНИИ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Пшуков А.М, Азизов И.К.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

pshukov1959@mail.ru

Задачей данных исследований является создание материалов, обладающих свойствами для регистрации ионизирующих частиц. В связи с поставленной задачей были выбраны образцы, которые служили матрицей для регистрации частиц нейтрино, основанных на создании центров свечения (люминесценции) в них. Таким материалом служил синтин, в который добавляли различные вещества, образующие в них центры люминесценции в заданном диапазоне длин волн. Исследования проводились с помощью газового хроматографа, оснащенного пламенно-ионизационным детектором, спектрофотометром ПЭ-3000 УФ, со спектральным диапазоном от вакуумного ультрафиолетового излучения с длиной волны 190 нм. до инфракрасного с длиной волны 1100 нм., люминесцентные исследования проводились помещая образцы в вакуумную установку для оптических измерений.

Ключевые слова: синтин, люминесценция, оптические свойства, добавка PPO, добавка POPOP.

Введение

В последнее время активно обсуждается ряд проектов по созданию больших сцинтилляционных жидкостных детекторов для регистрации нейтринных потоков от различных природных источников [1, 5, 6].

На данном этапе при создании жидкостных сцинтилляторов большого объема [1-4] к установкам ставят задачи улучшения оптических, сцинтилляционных и фоновых характеристик детекторов. Поэтому требуются поиски, как новых сцинтилляторов, так и оптимизация их состава. Предполагается исследовать образцы сцинтилляторов с основой из растворителей, полученного из различной нефти, чтобы определить влияние месторождения на содержание ^{14}C . Также будут исследованы растворители, полученные из каменного угля. В настоящей работе рассматривается один из возможных сцинтилляторов на основе синтина.

Синтин разработанное в СССР синтетическое высокоэнергетическое углеводородное ракетное топливо. Бесцветная, крайне текучая жидкость с легким приятным запахом. Синтин получают из окиси углерода и водорода, образующихся при переработке твердого топлива. В отличие от большинства других вариантов высокоэффективного углеводородного топлива, синтин является химически устойчивым и может храниться неогра-

ниченно долго. Ситин представляет собой углеводород с формулой 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропан $C_{10}H_{16}$, плотностью 0.773 г/л и температурой вспышки 120°C. температура самовоспламенения 210 °C. основные характеристики, приведенные в паспорте «синтин» выглядят следующим образом:

Таблица.

№	Наименование показателей	Норма
1	Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³ , не более	0,740-0,760
2	Фракционный состав: 10% перегоняется при температуре, 0С, не ниже; 90% перегоняется при температуре, 0С, не выше;	115
		270
3	Зольность, в %, не более	0,005
4	Испытание на медной пластине	Выдерживает испытания
5	Кислотность, мг КОН на 100 см ³ продукта, не более	5,0
6	Наличие механических примесей и воды (H ₂ O)	Отсутствие

Для исследования синтина были применены имеющиеся в распоряжении лаборатории приборы и оборудования:

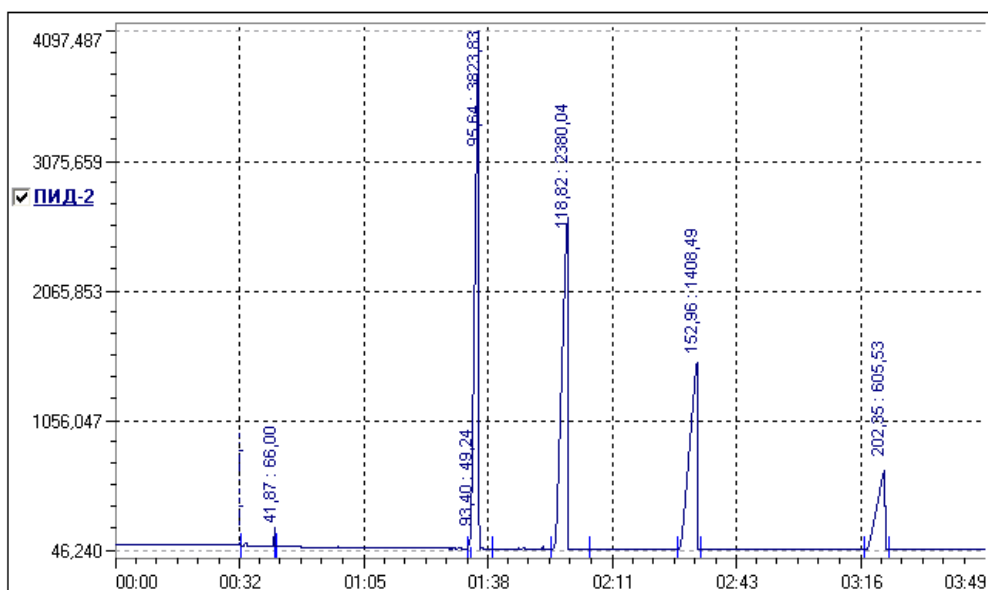
Определение состава продукта «синтин»

На газовом хроматографе, оснащенный пламенно-ионизационным детектором, были получены хроматограммы как самого «синтина», так и смеси синтин + РОРОР + РРО.

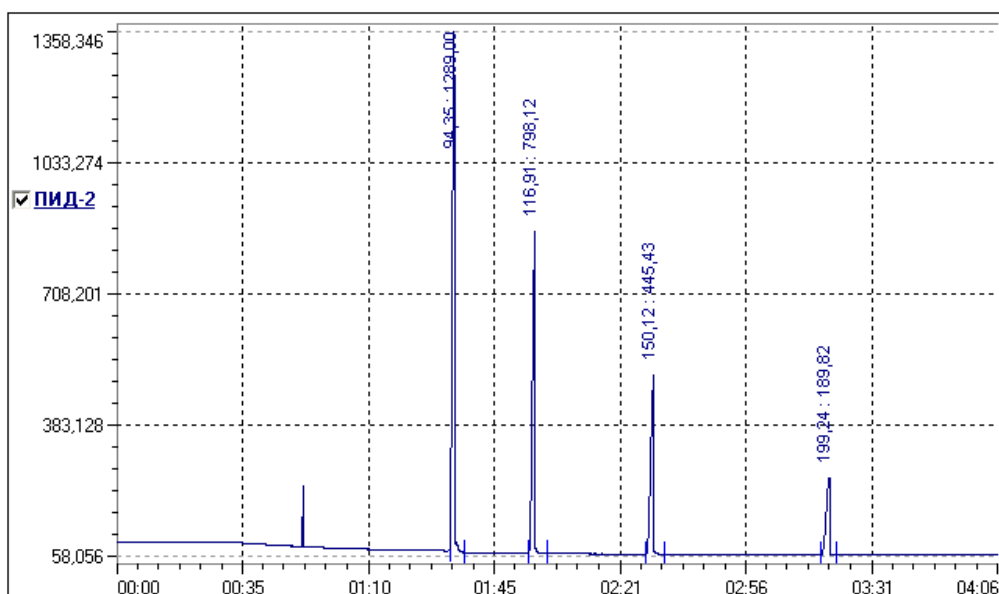
РОРОР - фенилоксазолил бензол (органический люминофор синего свечения для регистрации заряженных частиц), РРО - 2,5-дифенилоксазол (детектор частиц, действие которого основано на регистрации световых вспышек в видимой или УФ области, возникающих при прохождении заряженных частиц через сцинтиллятор).

Результаты измерений представлены на хроматограммах № 1 и № 2.

На хроматограммах четко видны основные компоненты, входящие в состав «синтина», однако они пока не идентифицированы по причине отсутствия необходимых эталонных образцов в лаборатории. Судя по четкости пиков можно с уверенностью утверждать, что данный продукт является результатом органического синтеза. Идентификация компонентов позволит получать данный продукт в собственных лабораторных условиях.



Хроматограмма № 1. Синтин



Хроматограмма № 2. Синтин+РОРОР+РРО

Исследование оптических и люминесцентных свойств «синтина»

Исследование оптических свойств продукта проводилось на спектрофотометре ПЭ-3000УФ, со спектральным диапазоном от вакуумного ультрафиолетового (УФ) излучения 190 нм. до инфракрасного (ИК) излучения 1100 нм.

С помощью данного прибора были определены значения оптической плотности и пропускания «синтина» в заданном диапазоне длин волн. Измерения проводились как в стеклянных кюветах, так и кварцевых кюветах разных длин.

Проведены также исследования спектров поглощения и оптической плотности «синтина» после введения в него последовательно шифтера (фенилоксазолил бензол, РОРОР) и сцинтиллирующей добавки (2,5-дифе-

нилоксазол, РРО). Из полученных данных стало ясно, что максимум поглощения чистого синтина, около 262 нм (ширина на полувысоте 241-272 нм.).

Было изучено свечение продукта «синтин», а также результаты взаимодействия «синтина» содержащего добавки (2,5-дифенилоксазол, РРО). Для спектрального разложения свечения использовался двойной монохроматор ДМР-4 с фотоумножителем ФЭУ-83 и кварцевым ФЭУ 39А в качестве приемника. После записи сигнала ФЭУ вводилась поправка на спектральную чувствительность ФЭУ. Чистый «синтин» люминесцирует с максимумом около 290 нм.

Образцы синтина с добавками РРО и РОРОР люминесцируют с максимумом излучения в области 415 нм.. Результаты исследования люминесцентных свойств синтина с различными добавками показали, что, максимум спектра люминесценции синтина + РРО лежит в области 370-390 нм, а образца синтин + РОРОР около 410-420 нм, интенсивность люминесценции синтин с добавкой РРО больше в два и более раза, чем интенсивность люминесценции синтин +РРО + РОРОР.

Исследованы образцы раствора синтин + РОРОР с различными концентрациями 1). 5 мг./л. 2). 10 мг./л. 3). 15 мг./л. 4). 30 мг./л. 5). 40 мг./л. 6). 50 мг./л., на поглощение света в области от 190 до 1100 нм. Найден максимум поглощение раствора синтин + РОРОР он лежит в области 395 нм. (от 380 нм. до 400 нм. В зависимости от концентрации РОРОР. Максимум поглощение образцов раствора синтин + РРО лежит в области 352 нм. (от 338 до 365 нм.). Исследованы образцы растворов синтин + РРО со следующими концентрациями 1). 0.5 г./л. 2). 1 г./л. 3). 2 г./л. 4). 3 г./л. 5). 4 г./л. 6). 5 г./л.7). 6 г./л..

Эксперимент показал, что количество световыхода при добавлении РОРОР к раствору синтин + РРО уменьшается до 50%.

Результаты люминесцентных исследований свидетельствуют о том, что в «синтине» имеется довольно большое количество ловушек для электронов, в частности, наличие аномальной фосфоресценции. Это результат перераспределения электронов по мелким локальным уровням в запрещенной зоне по окончании возбуждения образца.

Добавки, вводимые в «синтин», образуют химическое соединение, об этом свидетельствует появление нового максимума люминесценции, причем обе добавки образуют центры люминесценции одинаковой глубины захвата для электронов, судя по интенсивности люминесценции, добавка РОРОР создает этих центров больше чем добавка РРО.

Экспонирование добавок РОРОР и РРО в виде порошка, излучением ртутной лампы с длиной волны 365 нм при комнатной температуре показало, что в образце РРО происходят необратимые процессы (потемнение), чего не наблюдается у образца РОРОР, т.е. при действии ультрафиолетового излучения в образце РРО происходит фотохимическая реакция, которая сильно уменьшает интенсивность люминесценции образца.

Сцинтиллятор на основе синтина показал абсолютную стабильность оптических характеристик в течении 2 лет. Для жидкого сцинтиллятора на основе синтина были проведены измерения световыхода и прозрачности, которые дали соответственно значения ~ 9000 фотон/МэВ при длине волны света 430 нм. Полученные значения позволяют проводить измерения в низкоэнергетической (<50 кэВ) области спектра от распада радиоуглерода.

Выводы

Полученные данные по составу, оптическим и люминесцентным свойствам продукта «синтин», позволяют предположить возможность использования данного образца в качестве материала при создании жидкого сцинтиллятора. Однако в связи с отсутствием сведений о радиоактивности данного материала, необходимо провести еще ряд исследований, связанных с определением содержания изотопа углерода ^{14}C .

Литература

1. И.Р. Барабанов, Г.Я. Новикова, В.В. Синев, Е.А. Янович, Препринт № 1228, ИЯИ (Москва, 2009); arXiv: 0908.1466 [hep-ph].
2. C. Buck et al., ПТЭ, № 1, 40 (2012) [Instrum. Exp. Tech. 55, 34 (2012)].
3. G. Bonvicini, N. Harris, and V. Paolone, hepex/0308025.
4. I. Barabanov, L. Bezrukov, E. Resconi, and S. Schonert, Препринт № 1316, ИЯИ (Москва, 2012).
5. J.F. Beacom et al., arXiv: 1602.01733 [physics.insdet].
6. M. Wurm, J.F. Beacom, L.B. Bezrukov, et al., Astropart. Phys. 35, 685 (2012); arXiv: 1104.5620 [astro-ph.IM].

PARTICIPATION OF ELECTRONIC LEVELS OF SINTIN IN THE EDUCATION OF LUMINESCENCE CENTERS

Pshukov A.M, Azizov I.K.

Kabardino-Balkarian State University name, Nalchik

pshukov1959@mail.ru

The objective of this research is to create materials with the properties for the registration of ionizing particles. In connection with this task was selected samples, which served as a matrix for the registration of neutrinos is based on the creation of centres of glow (luminescence) in them. This material was Sintin, which added various substances that form in them the centers of luminescence in a given wavelength range. The studies were carried out using a gas chromatograph equipped with a flame ionization detector, a spectrophotometer PE-3000 UV, with a spectral range from the vacuum ultraviolet radiation with a wavelength of 190 nm. to infrared with a wavelength of 1100 nm., fluorescent studies were conducted by placing samples in a vacuum system for optical measurements.

Keywords: sintin, luminescence, optical properties, additive PPO, additive POPOP

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Карданова З.И.

Кабардино-Балкарский Государственный Университет, Нальчик

zam.182@inbox.ru

Исследуя люминесцентные свойства органических полупроводников, в частности поли-N-винилкарбазола, была обнаружена аномальная фосфоресценция, т.е. немонотонное убывание затухания, особенно у чистого. Область времен, характерных для аномалии, в случае с поли-N-винилкарбазолом меньше, чем у желатин.

Ключевые слова: органические полупроводники, фосфоресценция, поли-N-винилкарбазол, желатин.

Широкое применение в электрофотографии и заслуживающим внимания является поли-N-винилкарбазол (ПВК), измерения проведены на двух образцах ПВК [1-5], которые различались степенью чистоты, вследствие чего различной была и их электрофотографическая чувствительность, много большая у менее чистого образца.

Вполне отчетливо наблюдаются аномальная фосфоресценция у образцов ПВК, особенно для чистого. Как и следовало ожидать, область времен, характерных для аномалии, в случае ПВК существенно отличается от таковой в случае желатины.

Действительно, большая фотопроводимость ПВК по сравнению с желатиной свидетельствует либо, о более низкой концентрации ловушек фотоэлектронов в нем, либо о малой глубине ловушек, либо, наконец, о том и другом одновременно. Поэтому, время нахождения электронов в системе мелких ловушек после прекращения возбуждения, определяющее длительность наблюдаемой аномалии, должно быть невелико, и если для различных образцов желатины максимум аномалии соответствовал временам от нескольких десятых до целой секунды, то для ПВК он расположен при временах, на порядок меньших.

При сопоставлении результатов рис. 1 для ПВК и желатины можно отметить еще одну совпадающую особенность обоих веществ - антикорреляцию фосфоресцентных и фотографических характеристик. Что касается общих результатов работы, то они именно таковы, какие и ожидалось: во-первых, обнаружено еще одно органическое вещество с аномальной фосфоресценцией, т.е. желатина в этом отношении не уникальна, а является представителем целого класса веществ, и, во - вторых, подтверждена ожидавшаяся связь аномальной фосфоресценции с фото проводниковыми свойствами.

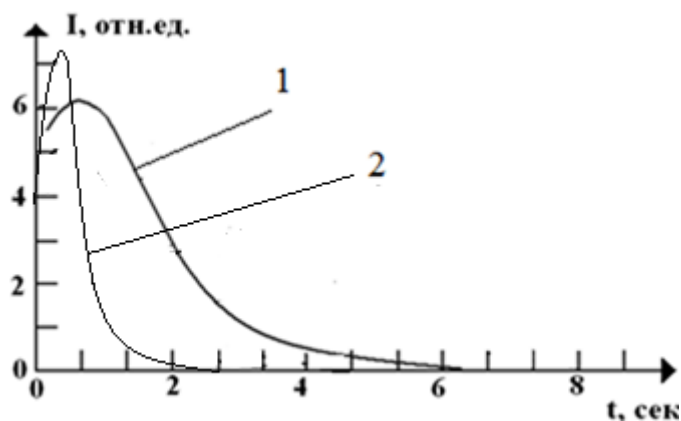


Рис.1. Кинетика фосфоресценции 10%-ных водных растворов желатин: 1- желатин, 2- поли-N-винилкарбазол

Как показано выше, аномальная фосфоресценция, обнаруженная у желатины и других органических соединений, интерпретировалась как результат перераспределения электронов по мелким локальным уровням в запрещенной зоне. Чем дольше электроны находятся на этих уровнях и чем, следовательно, эффективнее система таких уровней, тем труднее должна происходить передача электронов желатиной микрокристаллам галогенида серебра в фотографической эмульсии. Если это действительно так, введение солей серебра непосредственно в желатину приведет к полному исчезновению или, по крайней мере, к значительному уменьшению аномалии, так как создается возможность для «отсасывания» электронов с мелких локальных уровней желатины путем перехода в зону проводимости Ag - соединений или на их локальные уровни.

Если в 10 % - ные растворы желатин всех типов ввести раствор AgNO_3 , то аномальная фосфоресценция исчезает, а длительность фосфоресценции существенно уменьшается, что свидетельствует о взаимодействии AgNO_3 с желатиной. Такой же результат, получается при синтезе AgBr МК в растворе желатины, одновременно вливая растворы AgNO_3 и KBr .

Влияние солей Ag, из которых AgNO_3 находится в состоянии молекулярной дисперсности, а AgBr образует отдельную фазу вполне сопоставимо по величине. Это означает, что определяющую роль в «отсасывании» электронов в обоих случаях играют связи желатины с серебром, скорее всего в ионной форме, но не с нитратом и не с бромидом.

Утверждение дополнительно подкрепляется еще и результатами опытов, в которых слои желатины с AgNO_3 и AgBr засвечивались УФ - излучением до появления видимого почернения. Выделение фотолитического серебра приводит к тем же изменениям кинетики фосфоресценции образцов.

Для выяснения природы тех связей, которые служат каналом передачи электронов, [6-12] проведены измерения инфракрасных (ИК) спектров тех же образцов, на автоматическом регистрирующем спектрометре ИКС-22.

Как видно из рисунка 2, существенные и однотипные по характеру изменения по мере перехода от кривой 1 к кривым 2 и 3 обнаруживаются для четырех длинноволновых полос: 1410, 1340, 1205 и 1080 см^{-1} , особенно для второй и четвертой из них. Полосы 1420 и 1220 см^{-1} в спектре чистой желатины принадлежат соответственно ионизованной и не ионизованной формам карбоксильной группы COOH , легко переходящей в COOMe , что должно сопровождаться длинноволновым сдвигом полос (в данном случае до 1410 и 1205 см^{-1}) вследствие утяжеления группы. Следовательно, полученные результаты говорят в пользу связывания желатины с галогенидами или другими солями серебра через аспарагиновые остатки являющиеся основным поставщиком, как уже говорилось выше, группа COOH .

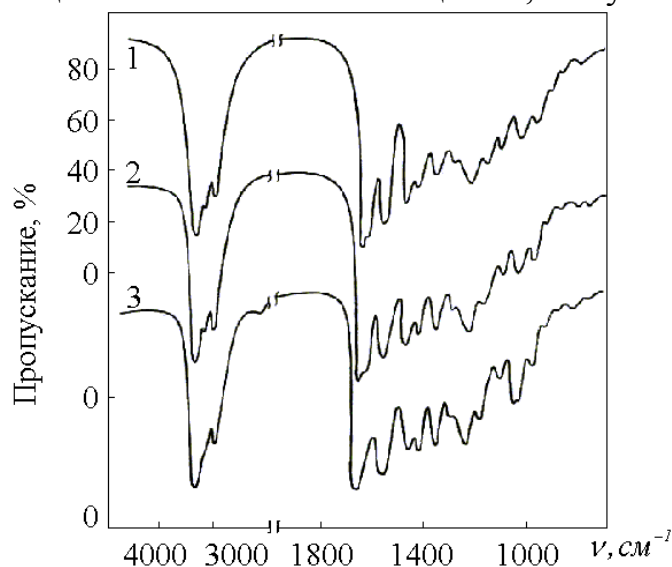


Рис. 2. ИК - спектры поглощения чистой инертной желатины (1), полученной на ней примитивной AgBr -эмульсии (2), после лазерного экспонирования (3). Для удобства рассматривания кривых ординаты каждой следующей кривой сдвинуты относительно предыдущей

Итак, из всех изложенных результатов следует образование связей желатины с Ag , различных для двух форм дисперсности серебра - атомной и полиатомной (включая коллоидную). Та и другая, как следует из уже обсуждавшихся люминесцентных данных, участвуют в «отсасывании» электронов с мелких локальных уровней в запрещенной зоне желатины и передаче их в соединения серебра, в частности галогениды.

Используя полученные экспериментальные факты, построена теоретическая концепция возникновения аномальной фосфоресценции, у органических соединений рассматривая их как органический полупроводник.

Литература

1. Картужанский А.Л., Азизов И.К. Спектральные и кинетические различия люминесценции фотографических желатин разных типов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1973. – Т. 19. – № 5. – С. 872-876.
2. Kartuzhanskii A.L., Azizov I.K. Spectral and Kinetic Differences in the Luminescence of Photographic Gelatins of Different Types // Journal of Applied Spectroscopy. - 1973. - Vol. 19. - № 5. – P. 1466 – 1470. 10

3. Абазехов М.М., Азизов И.К., Картужанский А.Л. Фосфоресценция фотографических желатин, содержащих тиосульфат или сульфит // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1975. – № 2. – С. 145-147.
4. Азизов И.К. и др. Участие электронных уровней эмульсионного связующего в фотографическом процессе // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1975. – Т. 20. – № 3. – С. 161-171.
5. Азизов И.К., Картужанский А.Л. Аномальная фосфоресценция поли-N-винилкарбазола // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1977. – Т. 22. – № 4. – С. 289-290.
6. Азизов И.К. и др. Люминесцентное и ИК - спектральное проявление связей желатины с галогенидом серебра // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1980. – № 1. – С. 11-14.
7. Абазехов М.М., Азизов И.К., Картужанский А.Л., Лиев А.Х. О собственных полосах фотолюминесценции микрокристаллов AgBr фотографических эмульсий // Оптика и спектроскопия. – 1982. – Т. 52. – № 2. – С. 286-288.
8. Liev A. Kh., Kartuzhanskii A.L., Azizov I.K. Structure of the IR Emission Band of Silver Sulfide Centers in AgBr Microcrystals // Optics and Spectroscopy. -1984. –Vol. 57. - № 5. – С. 572 – 573.
9. Лиев А.Х., Картужанский А.Л., Азизов И.К. О структуре ИК-полосы свечения сульфидосеребряных центров на микрокристаллах AgBr // Оптика и спектроскопия. – 1984. – Т. 57. – № 5. – С. 938-939.
10. Лиев А.Х., Картужанский А.Л., Азизов И.К. Фотолюминесценция и фотолитиз в смешанных системах нитрита или бромида серебра с его сульфидом // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1987. – Т. 32. – № 1. – С. 3-7.
11. Azizov I.K., Liev A.Kh., Khokonov Kh.B. Optical Phenomena in Planar AgBr Microcrystals // Crystallography Reports. - 2003. –Vol. 48. - № 2. – P. 311-314.
12. Azizov I.K. et al. Mechanical Deformation of Flat silver Bromide Microcrystals under Illumination // Crystallography Reports. - 2012. –Vol. 57. - № 7. – P. 920 – 922.

THE LUMINESCENT PHENOMENA IN ORGANIC SEMICONDUCTORS

Kardanova Z.I.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

zam.182@inbox.ru

Investigating the luminescent properties of organic semiconductors, in particular poly-N-vinylcarbazol, the abnormal phosphorescence, i.e. non-monotonic decrease of attenuation, was found, especially in the pure. The range of times, characteristic for abnormality, in the case with poly-N-vinylcarbazol is less, than for gelatin.

Keywords: organic semiconductors, phosphorescence, poly-N-vinylcarbazol, gelatin

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕРМО-ЭДС ТЕЛЛУРИДА
СВИНЦА С ПРИМЕСЯМИ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Калмыков Р.М., Хупов А.Э., Кармоков А.М.

Кабардино–Балкарский государственный университет, Нальчик
kalmykov.rustam@yandex.ru

Исследованы удельная электропроводность и коэффициент термо-ЭДС теллурида свинца при малых добавках CdSe. Показано, что при концентрации примеси 0,5 мол. % имеет место минимальное значение удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к увеличению этих параметров. Изотермический отжиг образцов приводит к увеличению электропроводности и незначительному уменьшению термо-ЭДС.

Ключевые слова: теллурид свинца, термоэлектрический материал, селенид кадмия, коэффициент термо-ЭДС, удельная электропроводность.

Исследованию электрофизических и теплофизических свойств сплавов теллурида свинца и твердых растворов на его основе, как один из самых эффективных материалов для термоэлектрических преобразователей и приборов ИК-области, уделяется особое внимание [1-3]. Это связано с высокой термоэлектрической эффективностью данного класса полупроводников в области температур 400–850 К. Сложность синтеза материалов стехиометрического состава затрудняет получение однозначных данных по их электрофизическим свойствам. Значительный интерес представляет исследование поведения в матрице PbTe примесей полупроводниковых соединений, близких по своей физико-химической природе к исходной шихте. Повышение термоэлектрической эффективности достигается путем изменения химического состава и оптимизации технологических процессов изготовления образцов: температуры синтеза, скорости охлаждения, чистоты исходных материалов, температур отжига и т.д. При этом формируется квазиравновесная гетерогенная структура, существенно влияющая на теплофизические и электрофизические свойства материалов.

В связи с этим в настоящей работе проведено исследование влияния малых добавок селенида кадмия и изотермического отжига на удельную электропроводность и коэффициент термо-ЭДС.

Для исследования были изготовлены образцы PbTe с добавками CdSe различных мольных концентраций (0,5 мол.%, 1 мол.%, 2 мол.%, 3 мол.%). 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 28–35 мкм.

Процесс синтеза проводился под высокотемпературным флюсом в атмосферной среде при температуре выше 1200 К [4]. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Затем расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 1203 К. Полученный расплав охлаждался со скоростью порядка 130 град./мин до температуры 823 К, после чего подвергался отжигу в течение 8 часов.

В целях стабилизации структуры исследуемые образцы подвергались повторному изотермическому отжигу в течение 10 часов при температуре 750 К. Полученные таким образом образцы исследовались и строились температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС в интервале температур от 300 до 720 К.

Измерение удельной электропроводности образцов при различных температурах проводилось четырехзондовым методом.

Измерение температурной зависимости термо-ЭДС проводилось стандартным дифференциальным методом в вакууме, давление которого составляло $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. в диапазоне температур от 300 до 720 К.

Результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности этих образцов до проведения изотермического отжига представлены на рис. 1. Показано, что в диапазоне температур от 300 до 350 К наибольшее значение удельной электропроводности имеет нелегированное соединение PbTe и составляет порядка $\sigma \sim 250$ (Ом·см)⁻¹. Минимальное значение соответствует при добавке CdSe до 2 мол.% и составляет $\sigma \sim 43,5$ (Ом·см)⁻¹ при температуре T=340 К. Для сплава, содержащего 0,5 мол.% CdSe, характерно незначительное изменение удельной электропроводности по всей области температуры исследования. Максимальное значение удельной электропроводности $\sigma \sim 270$ (Ом·см)⁻¹ имеет сплав с содержанием 3 мол.% CdSe при температуре образца 720 К.

На рис. 2 представлены результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности образцов после изотермического отжига при температуре 750 К в течение 10 часов.

После отжига удельная электропроводность увеличивается для исходного нелегированного соединения PbTe и имеет максимальное значение $\sigma \sim 424$ (Ом·см)⁻¹ при T=710 К (линия 1, рис. 2).

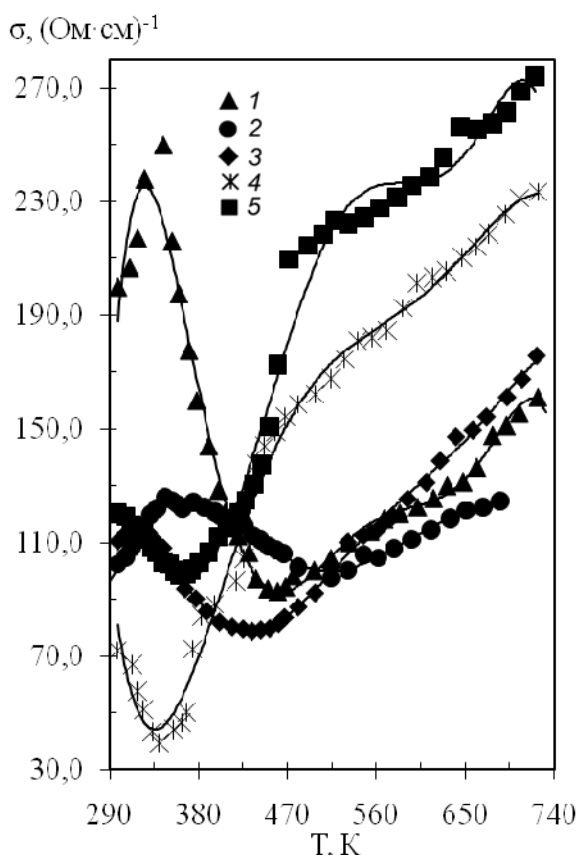


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe различных концентраций до изотермического отжига: 1 - PbTe; 2 – 0,5 мол. %; 3 - 1 мол. %; 4 - 2 мол. %; 5 - 3 мол. %

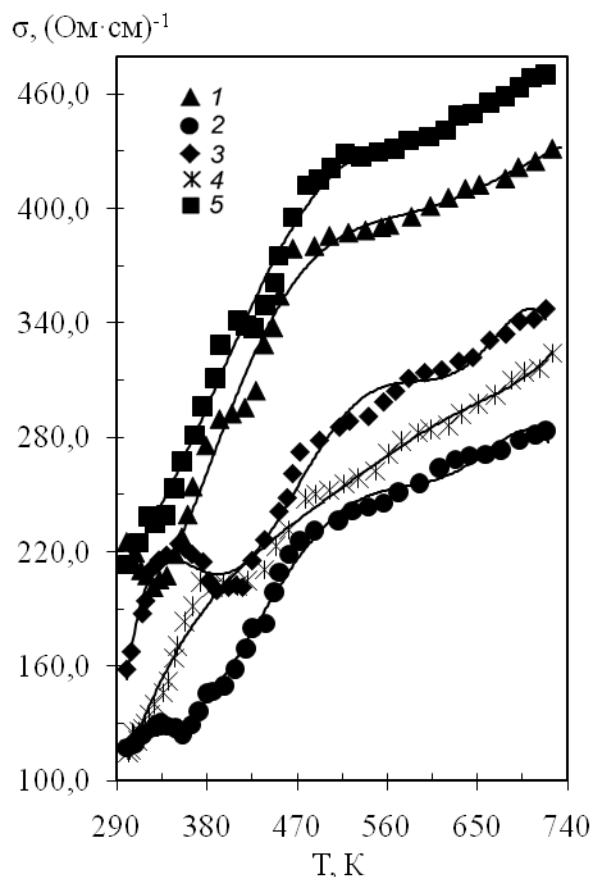


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 - PbTe; 2 – 0,5 мол. %; 3 - 1 мол. %; 4 - 2 мол. %; 5 - 3 мол. %

Видно, что малые добавки CdSe после изотермического отжига снижают удельную электропроводность. Образец, содержащий 0,5 мол.% CdSe (линия 2, рис. 2), имеет максимальное значение $\sigma \sim 280 \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}^{-1}$ при $T=720 \text{ K}$, а для образца, содержащего 1 мол.% CdSe (линия 3, рис.2), максимальное значение электропроводности составляет $\sigma \sim 340 \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}^{-1}$ при $T=710 \text{ K}$. Наибольшее значение удельной электропроводности после изотермического отжига получено для образца, содержащего 3 мол.% CdSe (линия 4, рис. 2) при $T=720 \text{ K}$ и составляет $\sigma \sim 470 \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}^{-1}$.

Результаты исследования температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС материалов до проведения изотермического отжига представлены на рис. 3.

Показано, что для исследованных полупроводниковых соединений в диапазоне температур от 300 до 470 K с повышением температуры растет и значения коэффициента термо-ЭДС. Для нелегированного соединения максимальное значение составляет $\alpha=275 \text{ мкВ/К}$ при температуре $T=410 \text{ K}$.

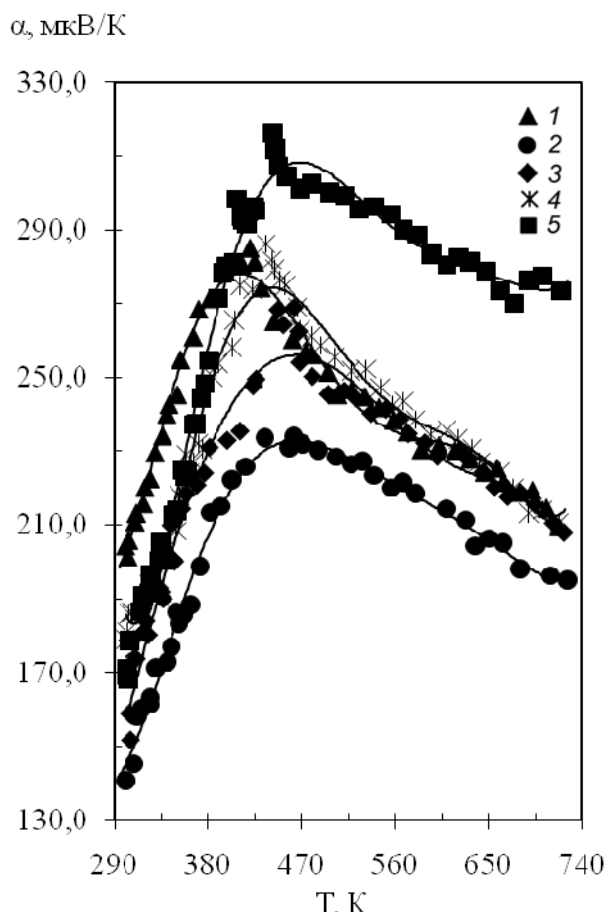


Рис. 3. Температурная зависимость коэф. фициента термо-ЭДС PbTe с примесями CdSe различных концентраций до изотермического отжига: 1 - PbTe; 2 – 0,5 мол. %; 3 - 1 мол. %; 4 - 2 мол. %; 5 - 3 мол. %

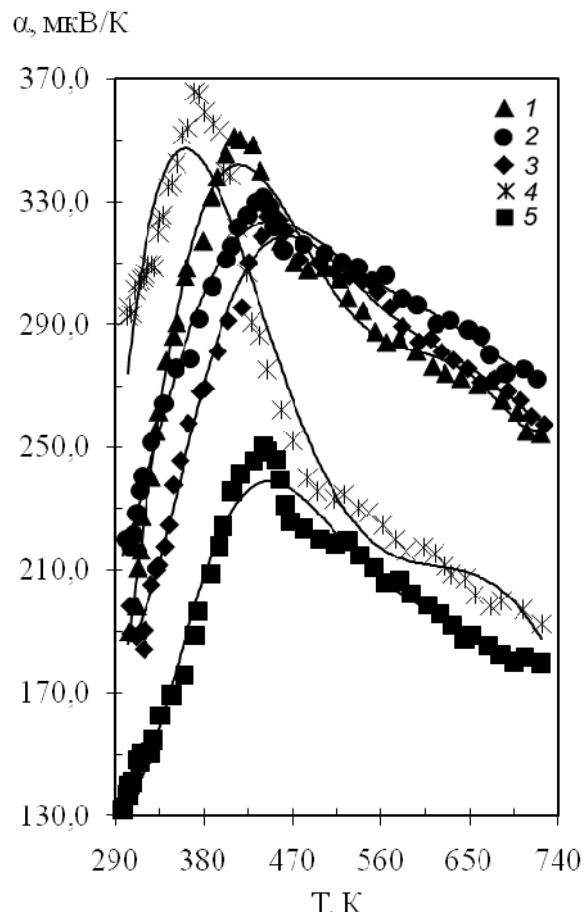


Рис. 4. Температурная зависимость коэф-фициента термо-ЭДС PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изо-термического отжига: 1 - PbTe; 2 – 0,5 мол. %; 3 - 1 мол. %; 4 - 2 мол. %; 5 - 3 мол. %

Добавки CdSe до 0,5 мол.% приводят к незначительному снижению коэффициента термо-ЭДС, а его максимальное значение смещается в область высоких температур ($\alpha=236$ мкВ/К при температуре $T=450$ К). При увеличении концентрации CdSe до 3 мол.% коэффициент термо-ЭДС принимает максимальное значение, которое составляет $\alpha=310$ мкВ/К при температуре $T=450$ К.

Результаты исследования температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС материалов после проведения изотермического отжига представлены на рис. 4. Характер изменения температурной зависимости ко-эффициента термо-ЭДС после изотермического отжига в интервале температур 300 – 720 К (рис. 4) существенно не отличается от результатов на рис. 3. Однако следует отметить, что значения коэффициента термо-ЭДС для некоторых исследованных образцов, прошедших изотермический отжиг, незначительно уменьшаются. Для исходного нелегированного соединения PbTe максимум соответствует $\alpha=350$ мкВ/К при $T=410$ К. Наиболь-

шее значение коэффициента термо–ЭДС в исследованном интервале температур получено для образца, содержащего 2 мол.% CdSe и составляет $\alpha=365$ мкВ/К при $T=370$ К.

С учетом концентрационной зависимости удельной электропроводности можно отметить, что вклад в проводимость легирующей примеси CdSe является закономерным: увеличение содержания примеси приводит к росту концентрации носителей, возрастанию электропроводности и незначительному уменьшению коэффициента термо–ЭДС.

Литература

1. Патли Е. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. – М.: Мир, 1968, 97с.
2. Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968г., 382с.
3. Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А. и др. Материалы V Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: КБГУ, 2012. С. 45-50.
4. Патент РФ №2642890 от 29.01.2018г. Кармоков А.М., Калмыков Р.М. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE SPECIFIC ELECTRIC CONDUCTIVITY AND THERMOELECTRIC POWER OF LEAD TELLURIDE WITH IMPURITIES OF CADMIUM SELENIDE

Kalmykov R.M., Khupov A.E., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik
kalmykov.rustam@yandex.ru

The specific electric conductivity and thermoelectric power coefficient of lead telluride with small additions of CdSe are investigated. It is shown that at an impurity concentration of 0,5 mol.% these parameters have minimum value. A further increase in concentration leads to an increase in these parameters. Isothermal annealing of the samples leads to an increase in specific electrical conductivity and a slight decrease in thermoelectric power coefficient.

Keywords: *lead telluride, thermoelectric material, cadmium selenide, thermoelectric power coefficient, specific electric conductivity*

СЕКЦИЯ 2
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОМАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ НАНОФОРМ УГЛЕРОДА ПРИ КАВИТАЦИИ В ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ

Воропаев С.А., Душенко Н.В., Мартынов Л.Ю.

Институт геохимии и аналитической химии
им В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН, Москва

Рассмотрены особенности формирования углеродных наночастиц при кавитации в изопропиловом спирте. С помощью методов электронной дифракции проведено сравнение кристаллической структуры синтезированных наноалмазов с полученными другими методами. Поставлена задача выявления ключевых параметров, влияющих на допирование кристаллической решетки наночастицы в кавитационном пузырьке и рассмотрены приложения результатов для микроэлектроники.

Ключевые слова: алмаз, углерод, наночастицы, кристаллическая решетка, допирование, микроэлектроника

Введение

Данная работа выполнена в продолжение экспериментов по кавитационному синтезу углеродных наноструктур в ГЕОХИ РАН. Впервые гипотеза о получении наноалмазов при кавитации в течениях углеродсодержащих жидкостей была высказана академиком РАН Галимовым Э.М. в работе [1]. В начале 2000-х годов в МГТУ им. Н.Э.Баумана совместно с группой проф. Скоробогатского В.Н. началась разработка экспериментальной установки кавитационного синтеза. В 2004 году было получено первое экспериментальное подтверждение гипотезы академика РАН Галимова Э.М. [2]. В дальнейшем на этой установке были проведены эксперименты с различными углеродсодержащими жидкостями: бензолом, толуолом, в смеси этанол-анилин [3], которые показали получение алмазной структуры в этих жидкостях при кавитации. Однако данная установка имела ряд недостатков: проведение взрывных работ и одноразовое воздействие на жидкость. В 2016 году в ГЕОХИ РАН под руководством академика РАН Галимова Э.М. была создана новая экспериментальная Установка Кавитационного Синтеза Наноалмазов (УКНА) непрерывного цикла. Принципиальная схема показана в [4], ряд расчетов по подбору оптимального профиля сопла и рабочих параметров в [5], результаты серии экспериментов с углеродсодержащей жидкостью ИПС, которые показали получение алмазной структуры в жидкости при кавитации. В данной работе представлено влияние температуры рабочей жидкости на процесс синтеза алмазной фазы в углеродсодержащей жидкости ИПС.

Экспериментальные результаты

Для более подробного изучения влияния температуры рабочей жидкости и ее химического состава на процесс синтеза алмазной фазы, нами

была разработана и изготовлена вспомогательная лабораторная экспериментальная установка кавитационного синтеза с ультразвуковым генератором. Принципиальная схема лабораторной экспериментальной установки представлена на рис. 1.

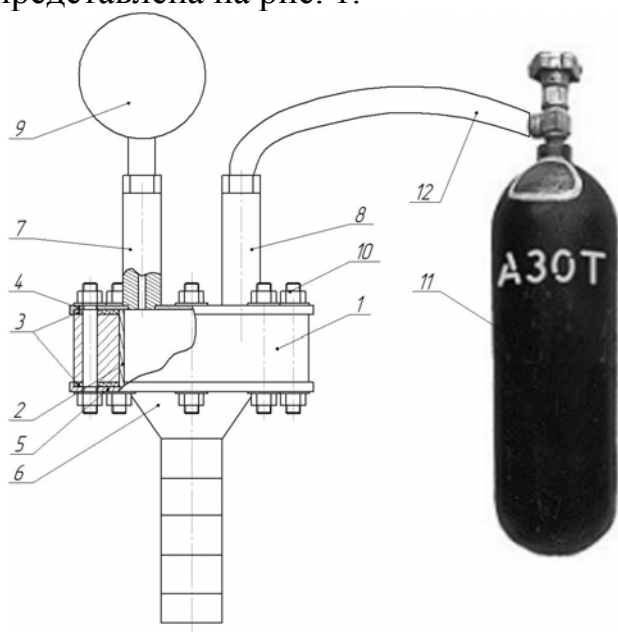


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной экспериментальной установки: 1 – корпус; 2 – камера-вставка; 3 – уплотнение; 4 – верхняя крышка; 5 – нижняя крышка; 6 – ультразвуковой генератор; 7 – штуцер под манометр; 8 – штуцер для подключения баллона с газом (N_2); 9 – цифровой манометр; 10 – крепежные шпильки с шайбами и гайками; 11 – баллон с газом (N_2); 12 – шланг высокого давления

Лабораторная экспериментальная установка работает по принципу гидроудара. Для проведения эксперимента, в рабочую камеру заливали 100 мл концентрированной углеродсодержащей жидкости и подключали баллон с инертным газом (N_2). В качестве концентрированной углеродсодержащей жидкости использовали 96% изопропиловый спирт (ИПС). С помощью редуктора, установленного на баллоне, и цифрового манометра устанавливали необходимое давление в рабочей камере объемом 0,5 литра. После этого включали ультразвуковой генератор мощностью 0,2 кВт, достаточной для разрыва рабочей жидкости и образования газовых пузырьки, которые мгновенно схлопываются внешним давлением. На данной лабораторной установке был проведен ряд экспериментов с рабочей жидкостью ИПС без давления, с давлением 5 атм. и 10 атм. в рабочей камере. При выполнении экспериментов, с увеличением давления в рабочей камере, в рабочей жидкости происходил сильный нагрев, до 200 °С.

По окончании ультразвуковой обработки, рабочую жидкость выливали из рабочей камеры в выпарную емкость из полипропилена и упаривали на водяной бане в течение нескольких часов. После того, как маточный раствор рабочей жидкости полностью испарялся, емкость ополаскивали бидистиллированной водой и повторяли процедуру выпаривания для удаления ИПС. Полученный водный раствор повторно концентрировали и, затем, количественно переносили в пробирку Эппендорф объемом 5 мл.

После проведенной очистки рабочих жидкостей, полученный материал исследовался на просвечивающем электронном микроскопе JEM100CX11, д.ф.-м.н. Аронин А.С. в ИФТТ РАН.

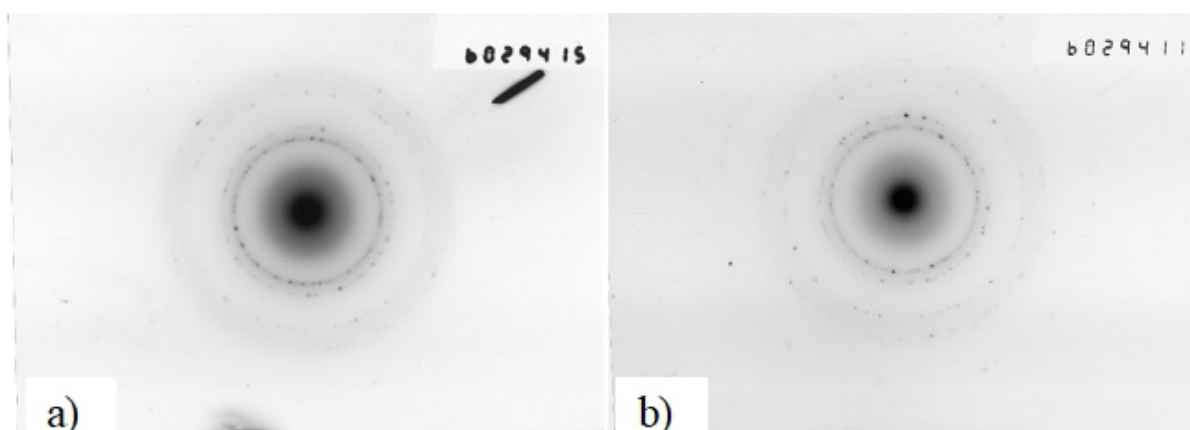


Рис. 2. Электронограммы электронного микроскопа для частиц, полученных из изопропилового спирта с давлением 10 атм. Цифрами показаны дифракционные линии ГЦК решетки углерода с алмазной постоянной решетки 3,57 Å из таблицы. Звездочкой обозначена линия, запрещенная для алмазной решетки

Таблица. Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм рис. 2 и работ. Нормировка к плоскости 111, «-» - линии не обнаружены

	Стандарт	УКНА ГЕОХИ РАН		Лабораторная экспериментальная установка ГЕОХИ РАН	
Номер линии и плоскость (hkl, индекс Миллера)	ГЦК решетка Алмаз, Å	Кав. алмаз, смесь 1 % ИПС в воде, Å [Душенко и др., 2017]		Кав. алмаз, ИПС+N ₂ (10 атм.), Å	
		a)	b)	рис. 2a	рис. 2b
1 111	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06
2 200*	(1,783)	1,782	-	1,71	1,75
3 220	1,261	1,21	1,256	1,21	1,237
4 311	1,0754	-	1,06	1,045	1,059
5 222	1,0297	1,04	-		
6 331	0,8182	-	0,81		
7 240*	(0,7976)	0,79	-		
8 422	0,7281	0,744	0,724		
9 115	0,6864	0,692	-		

Заключение

После обработки электронограмм, полученных на электронном микроскопе можно сделать ряд выводов:

- в новых образцах есть линии близкие к линиям алмаза 1 ,2* ,3, 4;
- в эксперименте с ИПС без давления не возникало алмазной фазы, только графитовая;
- эксперименты с ИПС под давлением 5 и 10 атм. показали, что с увеличением давления происходит формирование алмазоподобных образований в графитовой шубе.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что температура рабочей жидкости при протекании процесса синтеза имеет значительное влияние на процесс формирования наноалмазной фазы: если наноалмазная фаза находится в рабочей жидкости с высокой температурой, то внешние области наноалмазной фазы переходят в состояние графита. Также, при изменении концентрации паров углеродсодержащей жидкости в пузырьке увеличивается содержание примесных растворенных газов. Это может способствовать легированию решетки алмаза атомами азота, бора или кремния для придания ему полупроводниковых свойств.

Авторы работы благодарны проф. А.С. Аронину, ИФТТ РАН, за измерение параметров кристаллической решетки наноалмазов. Работа поддержана грантом Президиума РАН, программа 17.

Литература

1. Galimov E.M. 1973. «Possibility of natural diamond synthesis under conditions of cavitation, occurring in a fast-moving magmatic melt», Nature, 243, 389.
2. Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский В.Н. и др., 2004. «Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза при кавитации», ДАН, 395 (2), 187-191.
3. Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Скоробогатский В.Н., Аронин А.С., Шкинев В.М., Бондарев О.Л., Страздовский В.В., Елисеев А.А., Зевакин Е.А., Пономарева Е.А., Галимов Э.М., 2011. «Синтез углерода с графитоцентрированной кристаллической решеткой при кавитационном сжатии», ДАН. Т. 440, № 3. С. 326-330.
4. Днестровский А.Ю., Душенко Н.В., Воропаев С.А., 2018. «Двухфазное течение в установке для получения кавитационных алмазов» ИФЖ, Т. 91. № 6.
5. Душенко Н.В., Воропаев С.А., Пономарева Е.А., Днестровский А.Ю., Шкинев В.М., Аронин А.С., Галимов Э.М., 2016. «Кавитационный синтез наночастиц углерода гидроударом». Изв. вузов. Химия и хим. технология. Т. 59. Вып. 9., С. 80 - 85.

FORMATION OF CARBON COMPLEX NANOFORMS BY CAVITATION IN ISOPROPYL ALCOHOL Voropaev S.A., Dushenko N.V., Martynov L. Yu.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

Features of carbon nanoparticles formation during cavitation at isopropyl alcohol are considered. The crystal structure of synthesized nanodiamonds is compared with the obtained by other methods using electron diffraction methods. The task of identifying key parameters affecting the doping of the crystal lattice of a nanoparticle in a cavitation bubble is set and the applications of results for microelectronics are considered.

ТЕХНОЛОГИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$ Багиров С.Б.¹, Кахраманов А.Ш.²¹Институт Физики НАН Азербайджана, Баку²Азербайджанский Государственный Университет, Баку

В межслоевом пространстве образованы наноструктуры перпендикулярных плоскости (0001) $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$. Показано влияние наноструктур на переход вещества в ферромагнитное состояние.

Ключевые слова: Химическая связь, квинтет, интеркалирование, дефекты решетки, ферромагнетизм, наноструктурные частицы, нанообъект.

Получены структуры с чередующимися слоями магнитных и немагнитных атомов, отличающиеся от искусственно создаваемых двумерных магнитных структур тем, что их толщина сравнима с межатомными расстояниями. При этом двумерный характер таких структур реализован в максимальной степени.

Целью работы является выявление морфологических особенностей монослоевого пространства слоистого кристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$, интеркалированного железом.

Обсуждение результатов

Интеркалированные атомы имеют более высокую диффузионную подвижность по сравнению с атомами решетки-хозяина. Это заключение основано на том факте, что энергия образования соединения-матрицы выше энергии интеркаляции, иначе материал не может считаться интеркалированным. Температура перехода в ферромагнитное состояние T_c увеличивается с ростом содержания железа, достигая 12 К при $x=0,08$. Легкая ось намагниченности параллельна кристаллографической оси C_3 . Однако в этих исследованиях не заостряется внимание на формирование примесных фрактальных агрегатов Fe в ван-дер-ваальсовой щели и оказания их влияния на свойства теллурида висмута [1].

В связи с экспериментальным фактом перехода системы $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ в ферромагнитное состояние и возможным внесением ферромагнетизма в этот переход наночастицами железа, находящимися в межслоевом пространстве, рассмотрим известные данные о включении железа в различные нанообъекты [2]. Магнитные свойства вещества также сильно меняются с уменьшением размеров частиц. Для нанокластеров наблюдается немонотонная зависимость их свойств от величины кластера, то есть от числа атомов в нем [3].

Для кластеров железа наблюдалось увеличение магнитного момента по сравнению с его значением у тех же атомов в массивном образце [3].

Так для атомов Fe магнитный момент возрастал до величины $3,2\mu_B$, при этом наблюдались биения магнитного момента в зависимости от числа атомов металла в кластере. Величина $\mu=2,2\mu_B$, характерная для атомов Fe в массивном образце, достигается при увеличении числа атомов n в кластере до 500. Вышеизложенное необходимо учесть при обсуждении результатов низкотемпературного ферромагнетизма в полумагнитном полупроводнике $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$.

В связи с этим представлял интерес изучение влияния железа, обладающего малым атомным радиусом на морфологию межслоевого пространства $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$, на свойства Bi_2Te_3 и его твердого раствора (Bi_2Te_3 96 моль %- Bi_2Se_3 4 моль %) и $\text{B}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$.

Методика эксперимента

Соединение $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$ получали методом вертикальной направленной кристаллизации при 950 К и градиенте температуры $\Delta T=100^\circ$ и скорости кристаллизации менее 1 см/час. Со структурной точки зрения $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Me}$ можно рассматривать как интеркаляционные, поскольку в них можно выделить слои матрицы-хозяина и «гостя» (Fe). Из-за слабой химической связи между $\text{Te}_e^{(1)}\text{-Te}_e^{(1)}$ здесь характерно увеличение межслоевого расстояния при проникновении атомов металлов в межслоевые пустоты.

Электронно-микроскопические изображения изучали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) марки NC-AFM и на электронном микроскопе JSM 5410 LV. Рентгендифрактометрические исследования проводились на установке марки PhilipsPanalytical (X-raydiffractometer). Приготовление атомарно чистой поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$ осуществлялось путем скола кристаллов вдоль базисной плоскости (0001) на воздухе перед проведением экспериментов.

Морфология поверхности (0001) $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$

Отметим следующие экспериментальные факты. Во-первых, в основном межслоевые наноструктуры (МНС) имеют пирамидальную форму без зареострального конца. Во-вторых МНС, имея различные размеры по высоте вырастают с поверхности (0001) и располагаются параллельно друг другу. В третьих, в процессе эволюции МНС, тесно сближаясь сохраняют свои формы; при этом формируются новые-более объемные структуры, имеющие сложную форму и строение.

Анализ показал что, формирование нанообъектов FeTe, Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ в нанореакторе между $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ при выращивании кристаллов происходит в результате взаимодействия атомов и их агрегации при пониженных температурах ниже 900 К. Часть же элементов железа «оседает» между слоями $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ как в наноконтейнере не взаимодействуя со стехиометрическими компонентами, что видно из наличия пика при $2\Theta=44^\circ$. Вышеизложенное подтверждается дифрактограммой приведенной

на рис.1; характерные для Bi_2Te_3 пики видны при углах $2\Theta=17; 31,5; 45^\circ$. Дополнительные дифракционные пики от сколотой поверхности (0001) $\text{Bi}_2\text{Te}_3<\text{Fe}>$ при $2\Theta=15$ и $64,5^\circ$ свидетельствуют об образовании нанофрагментов от FeTe в нанореакторе $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}\text{Bi}_2\text{Te}_3$. Появление дифракционных пиков при значениях углов $2\Theta=4; 18; 29; 31,5; 65; 73^\circ$ помимо пиков Bi_2Te_3 свидетельствуют об образовании структур элементов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$; при углах $2\Theta=16; 32; 44,5; 52; 73^\circ$ зафиксированы пики от Bi_2Se_2 .

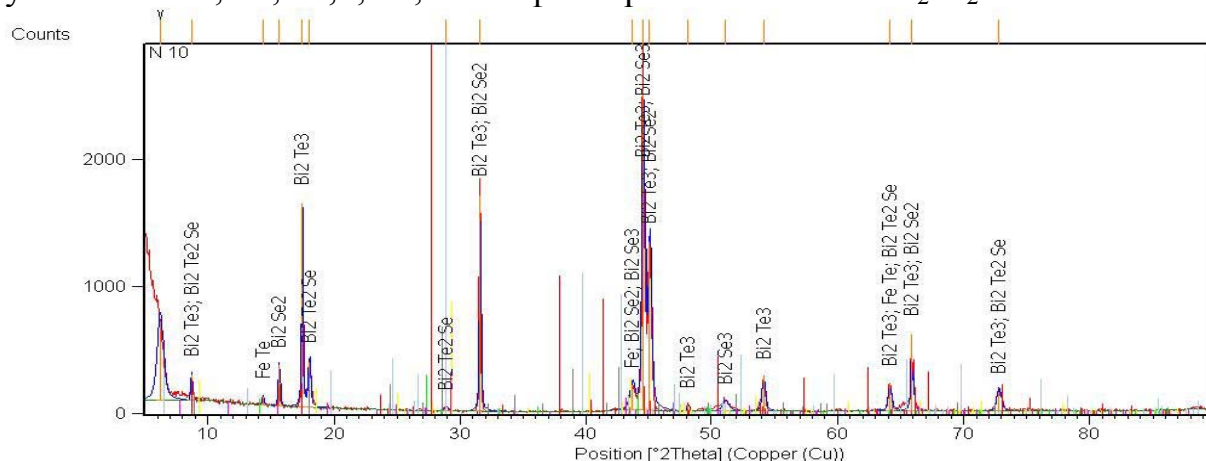


Рис. 1. Рентген-дифрактометрический снимок поверхности (0001) кристалла $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)<\text{Fe}>$

Подводя итог исследованиям АСМ-изображениям и дифрактограммам $\text{Bi}_2\text{Te}_3<\text{Fe}>$ мы можем утверждать, что на базовой поверхности (0001) в процессе выращивания монокристаллов сформировались ряд МСЭ: Fe , FeTe , Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Ван-дер-ваальсова «щель» $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ сыграла здесь роль не только нанореактора для наночастиц соединений FeTe , Bi_2Te_2 , Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, но и роль наноконтейнера для Fe . Изученные межслоевые нанообъекты в $\text{Bi}_2\text{Te}_3<\text{Fe}>$ имеют сложный состав и строение. В них присутствует и МНС из Fe обладающего ферромагнетизмом.

Сформированные на поверхности (0001) нанослои взаимодействуют со сверхстехио-метрическими Bi , Se и Te , образуя FeTe , а также Bi_2Se_3 , Bi_2Se_2 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Часть невзаимодействующих атомов железа также оседают в межслоях $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ в свободном состоянии как в наноконтейнере.

При исследовании межслоевых металлических наночастиц встречается большое число связанных атомов железа, которые внутри данного нанообъекта сохраняют свою индивидуальность (см. рис.1). Наноостровки в межслоевом пространстве приведены на рис 2.

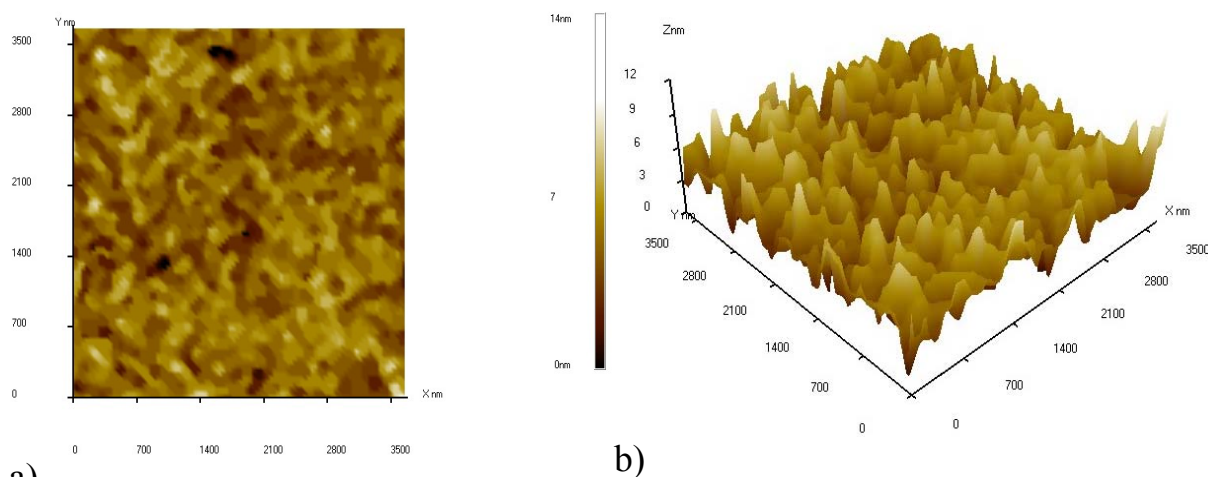


Рис. 2. АСМ-изображение в 3D-масштабе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Fe}$ (a);
АСМ-изображение в 2D-масштабе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Fe}$ (b)

Введение примеси железа приводит к увеличению концентрации электронов, что связано с полным подавлением антиструктурных дефектов Bi_2Te_3 . По-видимому, до определенных концентраций атомы железа находятся в твердом растворе замещения в узлах подрешетки теллура как нейтральные дефекты, препятствуя образованию антиструктурных дефектов Bi_2Te_3 . Увеличение концентрации примеси создает возможность нахождения в вакансиях висмута и в междоузлиях атомов железа, незавершенность d -оболочки которых приводит к локализации электронов на этих примесных центрах, чем и объясняется их акцепторное влияние.

Ввиду того, что дефекты $\text{Fe}_{\text{Te}(2)}$ нейтральны, а позиции Fe_{Bi} ионизованы и локализуют на себе электроны, то вероятен сдвиг плотности электронов в сторону связи $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi}$, $\text{Te}^{(1)}\text{-Fe}_{\text{Bi}}$. Соответствующий сдвиг электронной плотности и малое количество Fe , расположенных в межслоевом пространстве, способствуют понижению межслоевого энергетического барьера и усилению межслоевого взаимодействия за счет перекрытия волновых функций электронов соседних слоев и примеси, находящейся между слоями.

Отметим [3], что магнитный момент атома железа в моно и биядерных соединениях железа составляет $6 \mu_B$, в то время как магнитный момент атома железа в массивном ферромагнетике равен $2,2 \mu_B$. Магнитные моменты атомов Fe , находящихся в узлах кристаллической решетки (в междоузлиях) изменяются при переходе их в межслоевое пространство Bi_2Te_3 . Это может быть связано с возможным изменением связей с атомами $\text{Te}^{(1)}$ МНС, построенных из кластеров. Формирование магнитных связей при кластерообразовании может проходить в соответствии со строением электронной оболочки, как в случае кластеров щелочных металлов [3]. Уменьшение размера МНСF в межслоевом пространстве $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ может приводить не только к изменению его магнитного момента, увеличению термоэдс, но и переводу всего кристалла $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ в ферромагнитное со-

стояние, причем вполне возможно, что нанонити могут играть роль границ доменов при намагничивании.

Выводы

Электронно-микроскопические и рентгеновские исследования показали, что наноостровки из железа и $FeTe$, реализованы в наноструктуры с реальными поверхностями. Ван-дер-ваальсова щель между квинтетами $Te^{(I)} - Te^{(I)}$ оказалась двумерным нанореактором в котором расположились $FeTe$ и Bi_2Te_2Se . Переход в ферромагнитное состояние сплавов $Bi_{2-x}Fe_xTe_3$, рост термоэдс и аномальный эффект Холла, можно увязать с нанообъектами состоящими из атомов ферромагнитного железа.

Литература

1. В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, К. Киндо, Е. Нарюми, К. Суга. Низкотемпературный ферромагнетизм в новом полумагнитном полупроводнике $Bi_{2-x}Fe_xTe_3$ // Письма в ЖЭТФ, 73 (2001) 396-400.
2. А.Л. Бучаченко. Нанохимия прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи Химии РАН, 72 (2003) 419-437.
3. И.П. Суздалев, П.И. Суздалев. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии РАН, 70 (2001) 203-240.

INTERCALATION BY THE IRON OF $Bi_2Te_3<Fe>$ AND ITS INFLUENCE FERROMAGNETIC CONDITION

Baghirov S.B., Kahramanov A.Sh.

The influence of Fe atoms intercalated in Bi_2Te_3 interlayer space on the surface morphology (0001) has been studied/ the nanoisles have been formed in the interlayer space perpendicular to $Bi_2Te_3<Fe>$ planes (0001), which have had the influence on the substance transfer to the ferromagnetic state

АСПЕКТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГЛУБОКОГО КРИОГЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В ПЛАЗМЕ $SF_6:O_2$

Гущин О.П., Матюшкин И.В., Мицын Н.Г.

АО «НИИ молекулярной электроники», Москва

Приведены экспериментальные данные по процессу глубокого криогенного травления Si в $SF_6 + O_2$ плазме. Рассмотрена зависимость скорости травления Si от диаметра отверстий (апертурный эффект). Выявлены физико-химические механизмы этой зависимости и для ее описания предложена простая аналитическая модель, опирающаяся на предположение квазистационарности, фактор Клаузинга и известную кинетику реакции.

Ключевые слова: глубокое травление кремния, «Bosch»-процесс, криогенное травление, ICP-плазма, фактор Клаузинга

Введение

Технология формирования глубоких отверстий в кремнии для последующего заполнения их металлом является необходимым этапом в создании 3D-интегрированных интегральных схем (3D-TSV) различного назначения [1]. Как правило, для этих целей используются технологии плазмохимического травления, являющихся вариантами двухшагового «Bosch»-процесса [2], имеющими большую скорость анизотропного травления и большую селективность к маске. Однако сформированные в результате отверстия неизбежно имеют повышенную шероховатость стенок специфической формы (скэллопинг) [3], что приводит к накоплению механических напряжений в слое металлизации [4] и нарушению целостности проводника в TSV в сложных условиях эксплуатации изделия. Хотя разработаны методы борьбы со скэллопингом [5], есть альтернатива «Bosch»-процессу – глубокое плазмохимическое травление (ПХТ) при криогенных температурах [6], имеющее несколько меньшую скорость травления, но проводящееся в непрерывном режиме. Одной из проблем этого процесса является зависимость [7, 8] скорости травления от размера вытравливаемого отверстия или канавки.

Целью статьи является экспериментальное исследование данной зависимости и разработка простой аналитической модели, описывающей этот эффект, что позволит предсказать длительность процесса травления круглых отверстий на фиксированную глубину.

Описание и результаты эксперимента

ПХТ на основе смеси газов SF_6 и O_2 выполнялось на кластерной установке Plasmalab System 100 фирмы Oxford Instruments Plasma Technology, в которой использовалась плотная ICP-плазма низкого давления, создавае-

мая в реакторе при помощи спирального индуктора; столик с пластиной охлаждался жидким азотом. Для получения вертикальных стенок травления (рис. 1) и минимального подтравывания под маску была выбрана температура образца 110 °С ниже нуля. Наиболее подходящее давление в реакторе во время процесса 10 мТорр.

Основные параметры процесса травления даны в таблице.

Таблица. Основные параметры процесса	
Параметр	Значение
Поток SF_6 , $\text{см}^3/\text{мин}$	60
Поток O_2 , $\text{см}^3/\text{мин}$	7,3
Давление, мТорр	10
Мощность разряда, Вт	800
Мощность смещения, Вт	5
Напряжение смещения, В	40

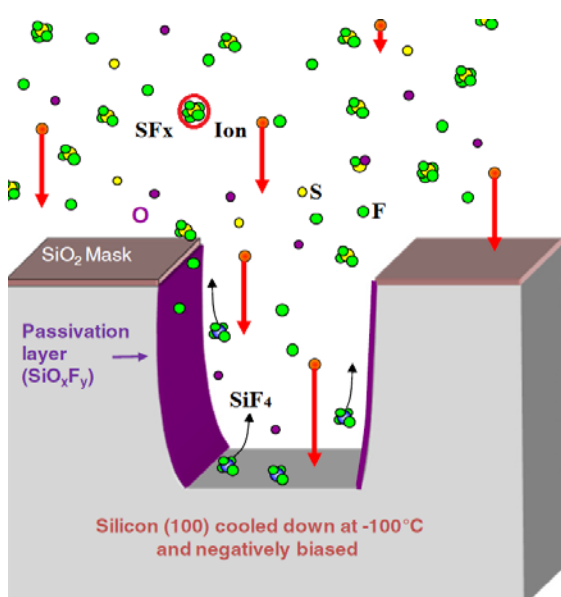


Рисунок 1. Схема процесса глубокого криогенного травления кремния в плазме $\text{SF}_6:\text{O}_2$

На рис. 2 показан вертикальный рельеф стенок. Зависимость глубины травления (рис. 3) уклоняется от прямолинейной, что демонстрирует аспектную зависимость скорости травления. Разные значения глубин для разных масок связаны с тем, что маска SiO_2 при травлении выделяет в плазму кислород (возможно даже с превышением локальной концентрации у поверхности), в то время как маска Al_2O_3 его практически не выделяет (селективность к ней в крио-процессе – более 5000:1).

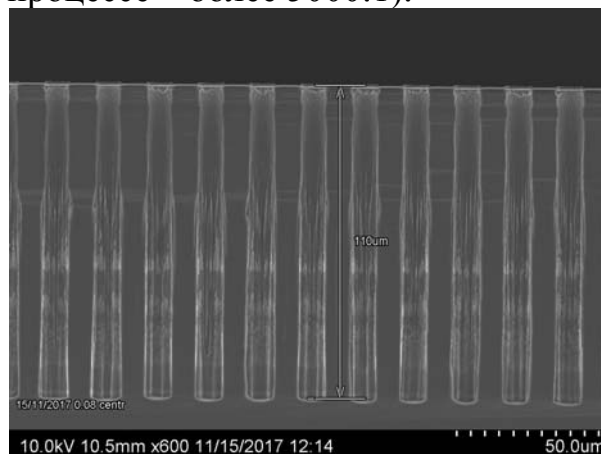
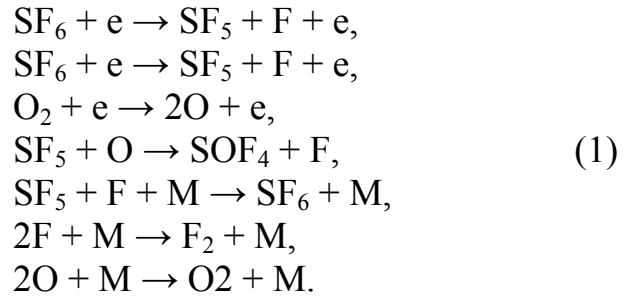
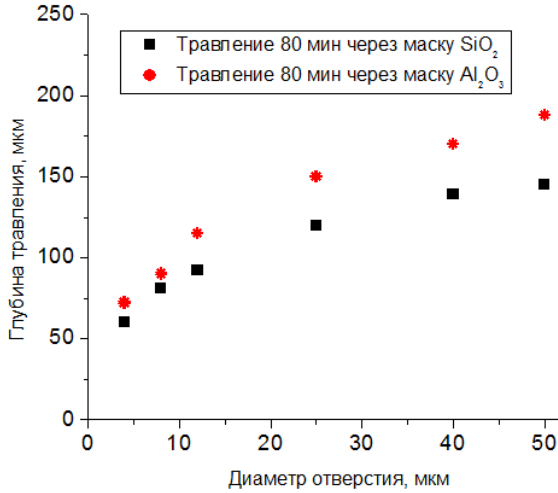


Рисунок 2. Результаты РЭМ-анализа травления отверстий диаметром 12 мкм на глубину 110 мкм в течение 80 мин [12] (скорость травления кремния уменьшается от ~ 4 мкм/мин до ~ 0,1 мкм/мин с увеличением глубины травления)

Модель физико-химических процессов

Рассмотрим, следуя [10], состав плазмы $\text{SF}_6 + \text{O}_2$. Характерными реакциями, протекающими в плазме, являются реакции окисления радикалов SF_x ($x \leq 5$). Первичным продуктом реакции окисления являются молекулы

SO₂F₂. Всего в плазме выделяется 7 нейтральных компонентов: SF₆, SF₅, SOF₂, F₂, F, O₂, O. Ниже приведены основные элементарные реакции в газе и на поверхности (здесь e – электрон, M – поверхность как мишень):



Значимых для собственно травления реакций три:

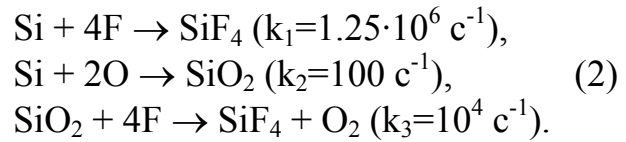


Рисунок 3. Зависимость глубины круглых отверстий от их диаметра для разных масок при фиксированном времени травления 80 минут [6]

Константы скоростей приведены для температуры 300K; вообще же они зависят от напряжения смещения $k_i = k_i(T, V)$. В роли еще одной стадии выступает десорбция SiF₄ с частотой $\omega \sim \exp(-E_d/kT)$ $\omega = 3500 \text{ c}^{-1}$ ($T = 300 \text{ K}$). Значения констант скоростей адаптированы к безразмерным степеням заполнения поверхности кремния; для перевода поверхностные концентрации [м⁻²] надо разделить на $C = 1,36 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$. Происходит конкуренция между атомами F и O на активных участках поверхности. ПХТ не происходит путем непрерывного удаления самого внешнего слоя Si, а путем образования неупорядоченной промежуточной фазы на основе SiO₂, содержащей фториды кремния. В квазистационарном приближении [10] скорость травления, т.е. прирост глубины ямы за единицу времени, равна:

$$v = h_0 \omega(T) \left(1 + \frac{\omega(k_2[\text{O}]^2 + k_3[\text{F}]^4)}{k_3[\text{F}]^4(k_2[\text{O}]^2 + k_1[\text{F}]^4)} \right)^{-1}, \quad h_0 \equiv 0,272 \text{ нм} \quad (3)$$

Здесь $\{[\text{O}], [\text{F}]\}$ – мольные доли атомов O и F в плазме у дна ямы, являющиеся фазовыми переменными и связанные через фактор Клаузинга с их мольными долями в реакторе:

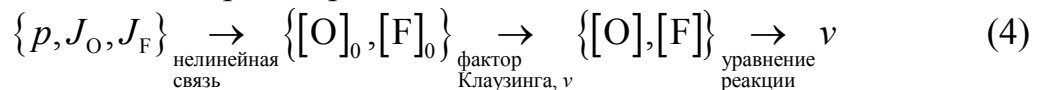


Схема (4) повторяет вывод уравнения Дила-Грова для термического окисления (у нас – травление), но роль диффузионных соотношений у нас играет фактор Клаузинга K [9, 11], введенный впервые в 1971 г. для истечения газов через тонкие трубки (химическая реакция аналогична газоотведению). Поэтому применим «диффузионное» соотношение (5):

$$f_X(z) = \frac{X_p}{X} \equiv \frac{X(z)}{X} \approx \frac{K(z)}{K(z) + s(1 - K(z))}, \quad s \approx \frac{v}{h_0 \omega}, \quad X = [\text{O}] \vee [\text{F}] \quad (5)$$

Здесь $z \geq 0$ – аппликата дна ямы (поверхности пластины и началу травления отвечает $z=0$), $K(z)$ – зависящий от глубины z фактор Клаузинга, s – вероятность частицы вступить в реакцию, X – вид частицы (кислород или фтор). Принимая разные модели взаимодействия частиц со стенкой, можно получать разные выражения для фактора Клаузинга и, тем самым, учесть тип частиц. Фактор Клаузинга может упасть до 20% при $z/R \approx 10$ (R – радиус отверстия). Типичный вид фактора Клаузинга для цилиндра:

$$K(z) = \left(1 + \frac{3}{8} az/R \right)^{-1} \quad (6)$$

Важную роль играет потеря частицами импульса и энергии при соударении со стенками трубки (ямы), что не учитывается при выводе (6).

Заключение

Нами предложена простая модель, наследованная из (10) и состоящая из алгебраических уравнений (1–6), объясняющая аспектную зависимость. Данная схема может быть адаптирована на более точный учет в (3) кинетики поверхностных реакций (влияние на нее кинетической энергии частиц и криотемпературы подложки) и профиля распределения скоростей ключевых веществ внутри ямы. На ее основе и очевидного соотношения $dz/dt = v(z)$ легко получить время травления для отверстия заданной глубины.

Авторы благодарят Лабораторию микроstructuring и субмикронных приборов Физико-технологического института РАН за предоставленные экспериментальные данные.

Литература

1. А. Васильев, Компоненты и технологии, № 1, 2010, стр. 156–158.
2. А.А. Голишников, М.Г. Путря, Технология и конструирование в электронной аппаратуре, № 1, 2014, стр. 36–41.
3. А.С. Шумилов, И.И. Амиров, В.Ф. Лукичев, «Микроэлектроника», 2009, том 38, № 6, стр. 428–435.
4. B. Morgan, X. Hua, T. Iguchi et al., Microelectronic Engineering 81, 2005, pp. 106–116.
5. A. Cao, T. Dinan, Z. Sun et al., IEEE 64th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2014.

6. A.V. Miakonkikh; A.E. Rogozhin, K.V. Rudenko, et al. Proc. SPIE 10224, International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016, 1022421.
7. В.В. Одинокоев, Г.Я. Павлов, В.М. Долгополов et al., Электроника и микроэлектроника СВЧ, том 1, №1, 2015, стр. 84-86.
8. А.И. Запевалин, «Электронный научно-практический журнал «Современная техника и технологии», 2014,
<http://technology.snauka.ru/2014/06/3970>.
9. P. Clausing, Journal of Vacuum Science & Technology 8, 636 (1971); стр. 636-646.
10. R. Knizikevicius, «Acta Physica Polonica A», Vol. 117 (2010), No. 3, стр. 478-483.
11. R. Jun Belen, S. Gomez, M. Kiehlbauch et al., Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 24, 2176 (2006).
12. A.V. Miakonkikh, A.E. Rogozhin, A.A. Tatarintsev, et al., Proc. of International Workshop MAM-2017, Abstract book, p. 75, Dresden, Germany, 2017.

ASPECT DEPENDENCE OF DEEP CRYOGENIC SILICON ETCHING SPEED IN SF₆:O₂ PLASMAS

O. Gushin, I. Matyushkin, N. Mitsyn

Molecular Electronics Research Institute JSC, Zelenograd

Experimental data are presented of the deep cryogenic Si etching process in SF₆ + O₂ plasmas. The Si etch rate dependence from vias diameter (aperture effect) is considered. The physicochemical mechanisms of this dependence are revealed and for its description we propose a simple analytical model based on the quasi-stationarity assumption, the Clausing factor and the known kinetics of the reaction.

Keywords: *deep silicon etching, "Bosch" process, cryogenic etching, ICP-plasma, wall roughness, Clausing factor*

О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ «ВЫРАЩИВАНИЯ»
ПОВЕРХНОСТИ С ЗАДАНЫМИ ФРАКТАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Соколов Д.Н.¹, Антонов А.С.¹, Сдобняков Н.Ю.¹,
Иванов Д.В.¹, Подболотов К.Б.²

¹Тверской государственный университет, Тверь

²Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск
nsdobnyakov@mail.ru

В данной статье описаны технологические условия «выращивания» поверхности с заданными фрактальными свойствами для пленок золота, серебра и меди на ювенильной поверхности слюды. Отмечены факторы, определяющие морфологические свойства пленок при использовании технологии вакуумного напыления.

Современные технологии позволяют получать наноразмерные пленки с фрактальной структурой в условиях самоорганизации, далеких от равновесных. При этом широко распространены два подхода для получения таких пленок: 1) специальная предварительная обработка подложек перед напылением, в том числе, с помощью облучения поверхности подложек потоком ускоренных ионов различных материалов и в разных технологических режимах [1]; 2) использование различных температурных режимов на поверхности подложки. Необходимо отметить существующую зависимость между морфологией получаемых пленок и особенностями технологических режимов их получения, что открывает определенные перспективы в направлении получения пленок с заранее заданными свойствами. Целью настоящей статьи является описание условий, допускающих «выращивание» поверхности с заданными фрактальными свойствами. В качестве объектов исследования для определения фрактальной размерности профиля и поверхности использовались наноразмерных металлических пленок (золото, серебро, медь) на диэлектрической подложке из слюды (подготовленные посредством технологии вакуумного напыления). Исследования проводились посредством двух альтернативных экспериментальных методов: атомно-силовой и туннельной микроскопии, что позволило провести комплексное описание технологических режимов напыления образцов для получения фрактальных структур на наномасштабах, а также исключить влияние артефактов или масштабных несоответствий. Технология вакуумного напыления основана на создании направленного потока частиц (атомов, молекул или кластеров) наносимого материала на поверхность образцов и их конденсации в условиях вакуума. Данный процесс включает несколько стадий: переход напыляемого вещества или материала из конденсированной фазы в газовую, перенос молекул газовой фазы к поверхности изделия, их конденсацию на поверхности, образование и рост зародышей, формирование пленки. Метод напыле-

ния в вакууме позволяет создать общую структурную модель проводящих покрытий, с помощью которой можно будет направленно и управляемо создавать пленки с заданным комплексом свойств, а также разрабатывать новые методы нанесения металлических наноразмерных пленок на различные поверхности. Напыление металлических слоев производилось с помощью установки ВУП-4 при давлении воздуха в вакуумной камере $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Образец в виде слоя слюды с характерным размером 2 см помещался на расстоянии 7 см от вольфрамовой спирали из девяти витков, внутри которой помещалась золотая или серебряная проволока диаметром 0,25 мм и длиной 7 мм. Предварительный постепенный нагрев спирали и образца осуществлялся в течение 4–6 с, а процесс испарения – в течение 3 с. Максимальная сила тока, протекающего по спирали на основном этапе испарения напыляемых металлов, составляла 22 А. В результате напыления толщины пленок оценивалась нами в диапазоне до 1 мкм. Для всех исследованных нами металлических пленок условия напыления и температура подложки были одинаковые.

Основным практическим применением результатов настоящей работы является возможность разработки технологии «выращивания» структур с заданной морфологией поверхности, включая фрактальные свойства для металлических пленок на диэлектрических подложках. Несмотря на тот факт, что к настоящему времени существует достаточно обширный комплекс методик по распознаванию и анализу изображений (как экстенсиональные, так и интенсинальные [2]) и, в частности, одной из интересных методик является классификация СТМ-изображений наноструктур с применением нейро-нечетких сетей [3], полученные в данной работе результаты с использованием сканирующего зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research, США) в режиме АСМ (НИТУ «МИСиС», Москва) позволяют дополнительно провести верификацию результатов СТМ «УМКА-02G» (ТвГУ, Тверь) и осуществлять контроль получаемых изображений с целью исключения артефактов, масштабных несоответствий и учета влияния возможного появления оксидных пленок и т.п. Перспективным направлением исключения в интерпретации результатов СТМ измерений может служить методика, развитая в [4], по координатной привязке СТМ-изображений наночастиц с фильтрацией особых точек. В [4] было показано, что фильтрация особых точек по степени выпуклости и близости к максимуму по координате выступающей точки позволяет добиться выполнения более строгого соответствия: одна частица – одна особая точка. Использование такой методики или ее аналога в сочетании с методикой выделения границ объектов [5] позволяет существенно уменьшить погрешность определения фрактальных характеристик. С использованием метода вложенных квадратов [6] получены графики зависимости числа мономеров от размера кластера для профиля и поверхности образцов золота и серебра на слюде (рис. 1, 2).

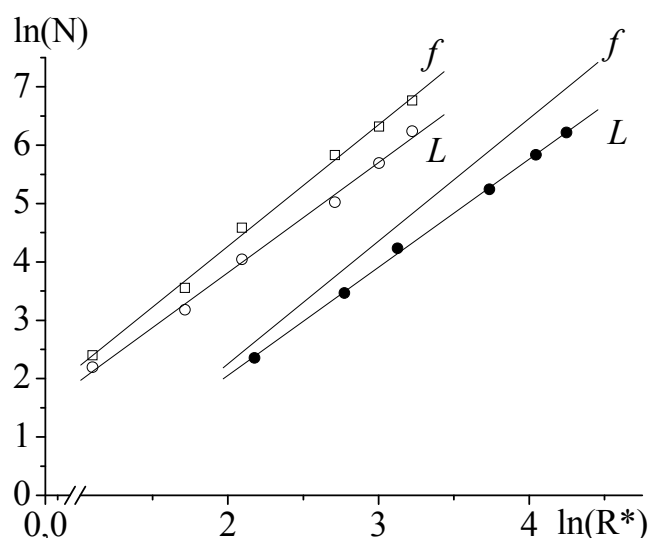


Рис. 1. Зависимость числа частиц от приведенного размера кластера для всей поверхности для образца «золото на слюде». Фрактальные размерности исследуемого образца: а) СТМ: профиль – $D_L = 1,89 \pm 0,06$, поверхность – $D_f = 2,08 \pm 0,05$, б) АСМ: профиль – $D_L = 1,85 \pm 0,03$, поверхность – $D_f = 2,11 \pm 0,05$. Данные получены на СТМ «УМКА-02G» (полые значки), СЗМ MFP-3D в режиме АСМ (сплошные значки)

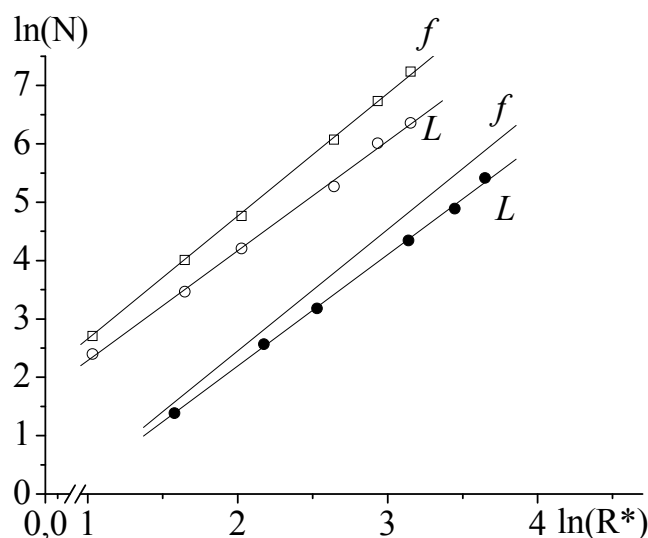


Рис. 2. Зависимость числа частиц от приведенного размера кластера для всей поверхности для образца «серебро на слюде». Фрактальные размерности исследуемого образца: а) СТМ: профиль – $D_L = 1,88 \pm 0,04$, поверхность – $D_f = 2,13 \pm 0,03$, б) АСМ: профиль – $D_L = 1,91 \pm 0,03$, поверхность – $D_f = 2,08 \pm 0,04$. Данные получены на СТМ «УМКА-02G» (полые значки), СЗМ MFP-3D в режиме АСМ (сплошные значки)

Отметим, что анализ результатов сканирования наноразмерной пленки меди на слюде, представленных на рис. 3, на наличие фрактальных

структур показывает, что отдельные участки поверхности при анализе с использованием метода вложенных квадратов [6] обнаруживают фрактальные образования с фрактальными размерностями для профиля – $D_L = 1,81 \pm 0,09$ и для поверхности – $D_f = 2,15 \pm 0,05$ соответственно. При этом исследование всей поверхности образца (рис. 3) показывает, что графики зависимости (в дважды логарифмической шкале) числа мономеров от размера кластера для профиля и поверхности образца не являются достаточно линейными для признания поверхности фрактальной. Это связано с тем фактом, что при напылении пленки меди на слюду способность к самоорганизации посредством механизма коалесценции для меди выражена более слабо, чем для золота и серебра [7], что и проявляется при исследовании поверхности на больших масштабах.

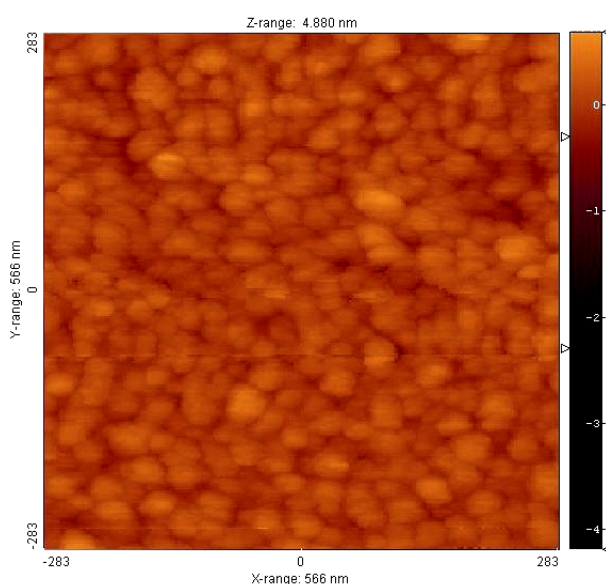


Рис. 3. Результаты сканирования наноразмерной пленки меди на слюде при помощи СТМ «УМКА-02G» (площадь фотографии $566 \times 566 \text{ nm}^2$)

Как показано нами в [8] существует зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции. Таким образом, напыление меди на подложку при комнатной температуре может быть своего рода сдерживающим фактором для коалесценции при конденсации. Очевидно, что имея возможность сопоставлять данные о режиме вакуумного напыления (температуры подложки, плотности пучка, времени напыления и др.), а также о рельефе поверхности, можно разработать технологии по «выращиванию» поверхности с заданной структурой, в том числе и фрактальной. Отметим, что например в [7] также установлено, что характер коалесценции зависит от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации (в нашем случае плотность пучка при напылении является таким управляющим параметром). Кроме того, температура подложки влияет на расстояние между наночастицами, при котором возможна активация процесса коалесценции с последующим «ростом» фрактальных структур. Заметим, что попытки изучения влияния разных уровней качест-

ва обработки поверхности материалов для подложек на фрактальные характеристики наноразмерных пленок предпринимались и ранее. В [9] отмечено, что на процесс формирования фрактальных структур влияет энергия поверхностной анизотропии, т.е. фракталообразование будет возникать только при условии, когда величина энергии поверхностной анизотропии меньше, чем поверхностная энергия. Однако в этом случае необходимо также учитывать соответствующие размерные эффекты [10]. Другим важным фактором, стимулирующим фракталообразование, может являться процессы аномальной диффузии, влияющие на особенности формирования возникающего рельефа за счет изменения коэффициента диффузии вблизи неоднородностей поверхности [11]. При этом характеристики образующихся фрактальных структур зависят от исходной концентрации частиц [12]. Безусловно, ювенильная поверхность слюды создает одинаковые условия для всей поверхности наноразмерной металлической пленки в части появления активных центров формирования фрактальных структур. Вместе с тем не вызывает сомнений, что механизм образования фрактальных структур, в том числе, механизм ассоциации [13] будет существенно зависеть от состояния поверхности диэлектрической подложки: морфологии рельефа (шероховатость поверхности, наличия дефектов), а также ее температуры или скорости ее изменения. Уже активно развиваются технологии искусственного создания деталей рельефа, что позволяет обеспечивать воспроизводимость условий для формирования наноразмерных металлических пленок с фрактальной структурой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-53-04010 Бел_мол_a, 18-38-00571 мол_a) и БРФФИ (грант № X17PM-032).

Литература

1. Серов И.Н., Марголин В.И. и др. Получение и исследование наноразмерных пленок меди с фрактальной структурой // Микросистемная техника. – 2004. – № 1. – С. 31-38.
2. Поспелов Д.А. Ситуационное управление: теория и практика. – М.: Наука, 1986. – 288 с.
3. Липанов С.И. Математические модели, программно-аппаратные и технологические средства для контроля и классификации изображений наноструктур в туннельном микроскопе: дисс. ... канд. тех. наук: 05.11.13, 05.11.14. – Ижевск: Институт механики УрО РАН, 2017. – 167 с.
4. Гуляев П.В., Шелковников Е.Ю. и др. Координатная привязка СТМ-изображений наночастиц с фильтрацией особых точек // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – №1. – С. 140-146.
5. Хлопов Д.В., Карбань О.В. и др. Метод выделения границ объектов на изображениях сканирующей зондовой микроскопии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 2. – С. 71-77.

6. Ролдугин В.И. Фрактальные структуры дисперсных систем // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – Вып. 10. – С. 931-959.
7. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры // Успехи физических наук. – 1986. – Т. 149. – Вып. 6. – С. 177-219.
8. Kolosov A.Yu., Sdobnyakov N.Yu. et al. Investigation into the structure and features of the coalescence of differently shaped metal nanoclusters // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10. – № 6. – P. 1357-1364.
9. Сдобняков Н.Ю., Зыков Т.Ю. и др. Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 10. – С. 86-89.
10. Чан Ньен Аунг Механизмы самоорганизации в углеродсодержащих и минеральных коллоидных системах природного происхождения: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2014. – 169 с.
11. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М. и др. О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы // КСМГ. – 2007. – Т. 9. – № 3. – С. 250-255.
12. Антипов А.А., Аракелян С.М. и др. Импульсное лазерное осаждение кластерных наноструктур из коллоидных однокомпонентных систем // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 6. – С. 690-697.
13. Аракелян С.М., Кутровская С.В. и др. Использование методов фрактальной геометрии для анализа морфологических свойств и управления качеством получаемого информационного массива по результатам измерений наноразмерных объектов с использованием атомно-силового микроскопа // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 4. – С. 8-13.
14. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры // УФН. – 1986. – Т. 149. – Вып. 6. – С. 177-219.

ON THE TECHNOLOGICAL CONDITIONS OF «GROWING» THE SURFACE WITH THE PREDETERMINED FRACTAL PROPERTIES

Sokolov D.N.¹, Antonov A.S.¹, Sdobnyakov N.Yu.¹,
Ivanov D.V.¹, Podbolotov K.B.²

¹Tver State University, Tver

²The Physical-technical Institute of NAS of Belarus, Minsk
nsdobnyakov@mail.ru

This article describes the technological conditions for the «growing» of the surface with predetermined fractal properties for gold, silver and copper films on the juvenile surface of mica. Factors determining the morphological properties of films using vacuum deposition technology are noted.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ФОРМЫ КАНАЛА НА
ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ AlO В ПЛАЗМЕ ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ СЕРИЙ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ Д16Т В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ

Воропай Е.С., Баззал Ходор, Зажогин А.П., Лычковский В.В.

Белорусский государственный университет, Минск

Исследованы процессы формирования формы микроканала и образования радикалов AlO при воздействии серий последовательных сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность мишени из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха. Показана возможность увеличения AlO , так и ионов азота и алюминия различной зарядности в лазерной плазме в режимах абляции в зависимости от формы образующегося микроканала.

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного лазерного. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку [1–3].

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.

Динамика процессов образования AlO исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав типа Д16Т от энергии (20-60 мДж) при временном интервале между сдвоенными импульсами равном 10 мкс в атмосфере воздуха. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм. Динамика образования радикала AlO изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы (484,21 нм) при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в атмосфере воздуха.

Динамика пробоя исследована по поступлению вещества в плазму при воздействии серий из 40 сдвоенных лазерного импульсов на точку. В качестве примера на рисунке 1а приведены зависимости интенсивности полосы AlO (484,21 нм) от энергии импульсов, а на рисунке 1б, соответственно, форма микроканалов для разных энергий импульсов.

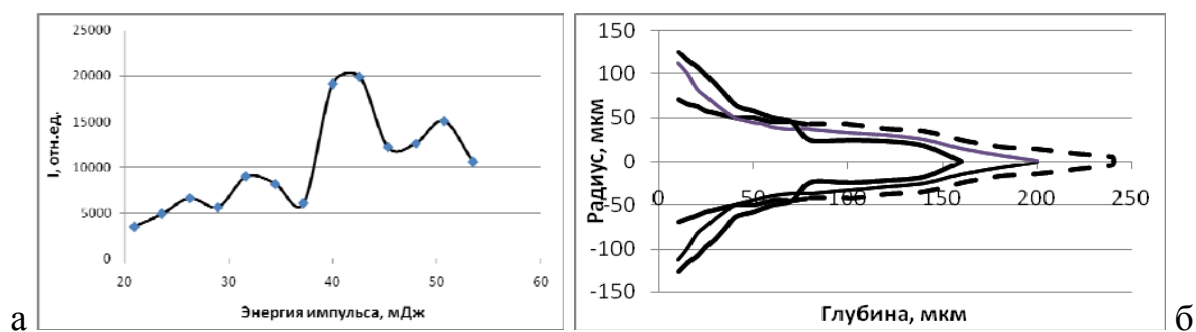


Рис. 1. Зависимость интенсивности полосы AlO (484,21 нм) от энергии импульсов (а) и формы канала от энергии импульсов (б) (- - 20 мДж; — 43 мДж; - · - 53 мДж)

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности полосы AlO от энергии может быть объяснена следующим образом. При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется канал. При этом в процессе формирования канала, физическая картина сопутствующих процессов резко усложняется по сравнению с ситуацией, когда лазерное излучение падает на гладкую поверхность мишени. Концентрация лазерного излучения в канале и возможное увеличение локального поля на неровностях дна ведут к возрастанию поглощения энергии импульса, и, соответственно, к повышению температуры плазмы внутри канала и росту эффективности образования ионов. С другой стороны, после воздействия первого импульса внутри канала может накапливаться взвесь - «облако», содержащее нано- и микро-частицы мишени (кластеры). Взаимодействие лазерного излучения второго импульса с таким облаком в режиме плазмообразования будет приводить к развитию процесса самовоздействия частичной экранировке и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, изменению формы канала. Ввиду удаленности от дна, энергия, запасенная и рассеянная плазмой пробоя, не дает вклада в увеличение глубины канала и практически целиком передается боковым стенкам, вызывая стабилизацию линейной скорости абляции в широком диапазоне воздействующей плотности энергии. В результате диаметр канала существенно увеличивается под действием расширяющегося и излучающего плазменного облака, а также из-за воздействия на боковые стенки рассеянного плазмой излучения.

При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется микроканал. При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал (см. рис. 1б) может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла будут определяться геометрией сопла.

Как правило, для формирования кластерного пучка, используются сопла с коническим профилем или сопло Лавали (криволинейный канал с параболической образующей, имеющий цилиндрический участок перед выходным сечением). Сопло с коническим профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным. При расширении газа сквозь сопло, кластеризации подвергается не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент. Как видно из рисунка 1б форма канала получаемого при энергии 43 мДж является более оптимальной для генерации радикалов субоксида AlO , чем получаемой при более высокой энергии импульсов равных 53 мДж.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности многокомпонентной мишени, при воздействии на нее серий сдвоенных 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 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. - М. ВИНТИ. 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.

STUDIES OF THE CHANNEL FORM EFFECT ON THE AlO RADICAL FORMATION IN THE PLASMA WHEN D16T ALUMINUM ALLOY IS SUBJECTED TO DOUBLE LASER PULSES IN THE AIR

Voropay E.S., Bazzal Khoder., Zajogin A.P., Lychkowski V.V.

Belarusian State University, Minsk

The microchannel shaping and the AlO radical formation processes have been studied when a series of double laser pulses influenced the surface of the при воздействии серий последовательных сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность мишени из алюминиевого сплава D16T aluminum alloy target in the air. The possibility for an increase in differently-charged AlO as well as nitrogen and aluminum ions in the laser plasma depending on the microchannel form has been demonstrated.

ПРОЦЕССЫ ПРИ НАПЫЛЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЧИСТОГО
ОКСИДА ЦИНКА И ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ НА ПОВЕРХНОСТЬ
СТЕКЛА СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

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

Белорусский государственный университет, Минск

Изучены возможности получения пленок чистого и легированного медью оксидов цинка, с достаточно хорошими механическими характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишеней из цинка и латуни, установленных на расстояниях 3 мм под углом 30^0 к подложке в воздушной атмосфере.

Известно, что абсолютное большинство известных методик лазерного напыления тонких пленок предполагает использование вакуумной камеры [1]. Это делается, прежде всего, для того, чтобы избежать торможения испаряемых частиц молекулами воздуха, а также с целью контроля состава и давления газовой смеси, участвующей в процессе осаждения. Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) исходной мишени непосредственно в воздухе.

Импульсное лазерное напыление широко используется для формирования тонкопленочных структур и покрытий из самых различных материалов. Физические процессы, связанные с образованием приповерхностной лазерной плазмы, разлетом ее и осаждением на подложке настолько многофакторны, что не удается получить достаточно простых закономерностей, описывающих эти процессы. Так в частности методу импульсного лазерного напыления одиночными импульсами присущи некоторые недостатки, одним из которых является образование микрокапель (0,1-1 мкм) при абляции мишеней [1]. Использование схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму дает возможность проводить высокочувствительный спектральный анализ [2], контроль концентрации возбужденных и заряженных частиц и управление составом плазмы, направляемой на подложку.

В настоящее время металлооксидные полупроводниковые пленки широко используются в качестве газочувствительных слоев в адсорбционных сенсорах. Неослабевающий интерес к проблеме создания различных полупроводниковых устройств на основе оксида цинка вызван тем, что этот материал обладает рядом существенных достоинств. Оксид цинка — один из наиболее востребованных материалов для изготовления адсорбционных сенсоров. Для улучшения его характеристик модифицируют свойства поверхности путем энергетических воздействий, легирования или модификации процесса изготовления. Легирование оксида цинка различными

элементами (Cu, Fe, Ga и т.д.) 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 сплавы, содержащие в себе различные соединения металлов.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой 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. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм.

Одна из основных проблем в экспериментах по осаждению кластеров на поверхность - это дальнейшая судьба кластеров. При этом частицы сразу после падения на поверхность могут фрагментировать или частично проникать вглубь этой поверхности, а в дальнейшем диффундировать по поверхности и образовывать агрегации кластеров или кластерных фрагментов.

Как известно на воздухе цинк покрывается тонкой пленкой оксида ZnO. При сильном нагревании сгорает с образованием амфотерного белого оксида ZnO. В связи с указанными фактами динамика напыления на поверхность стекла наночастиц Zn исследована при воздействии серии из 600 одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на цинковую мишень, установленную под углом 30 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм при атмосферном давлении воздуха. Энергия каждого импульса излучения ≈ 55 мДж, а временной интервал между импульсами – 10 мкс.

Фотографии поверхности стекла с нанесенными цинковыми покрытиями, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 в 150 раз, приведены на рисунке.

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс цинк распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается. Проведенные параллельно спектральные исследования заря-

дового состава компонент приповерхностной плазмы показали, что в этом интервале интенсивность ионной линии цинка Zn II (492,404 нм) существенно увеличивается, что способствует ускорению процессов образования оксидов цинка (см. рис. 1а).

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 в 300 раз, приведены на рис. 1б и в.

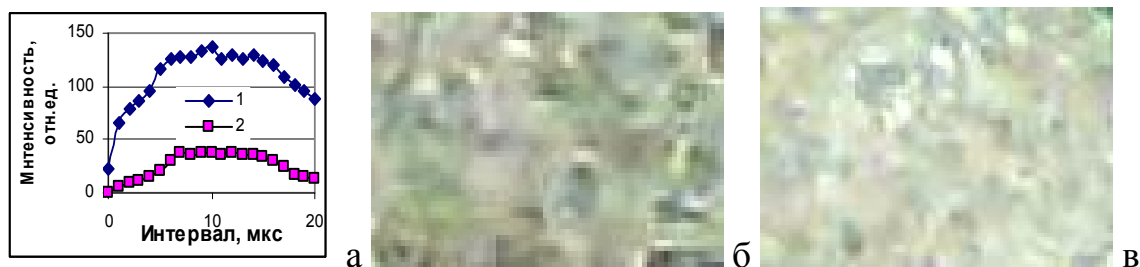


Рис.1. а – интенсивность атомной Zn I (468,014 нм) и ионной Zn II (492,404 нм) линий (1 и 2 соответственно) и изображение поверхности стекла после напыления цинка сдвоенными лазерными импульсами: б – 300 импульсов и в – 1000 импульсов на полированную поверхности

Аналогичные результаты получены при исследовании процессов напыления смешанных оксидов цинка и меди на поверхность стекла. Изображения пленок приведено на рис. 2.

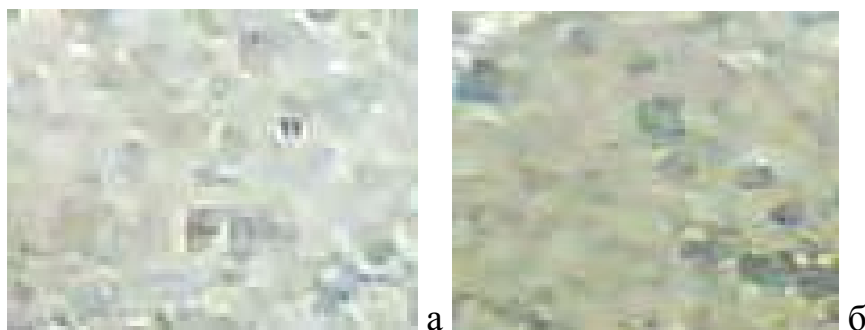


Рис. 2. Изображение поверхности стекла после напыления:
а - цинк +медь 300 импульсов; б - цинк +медь 1000 импульсов

Таким образом, как видно из рисунков воздействие на мишень второго лазерного импульса с временным сдвигом 8-15 мкс относительно первого, приводит к существенному увеличению поступления вещества в плазму и естественно на поверхность стекла. Замеченные явления свидетельствуют о том, что на поверхности стекла не накапливается капельная фаза, а формируются фрактальные структуры различной размерности, вплоть до макрофракталов [3].

При напылении цинка 600 сдвоенными лазерными импульсами на поверхность стекла, появилась тонкая пленка с малыми фракталами разме-

ром до 20 мкм и высотой 15 мкм, и частицами до 10 мкм с площадью 3500 на 3000 мкм. (см. рис. 1, в).

На примере синтеза тонкопленочных металлических покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку при минимальном влиянии окружающей атмосферы.

Усиление при двухимпульсной ЛАЭС может позволить этому методу реализоваться как средству быстрого, дистанционного многокомпонентного прямого анализа на месте напыления. Лучшее понимание источников двухимпульсного усиления поможет определить среду и анализы, при которых можно ожидать усиленную эмиссию и расширенные пределы обнаружения. В целом положительные результаты 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.

Литература

1. А.Н. Жерихин. Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. М. ВИНТИ, 1990. 107 с.
2. Л.Т. Сухов. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск. 1990. 143 с.
3. Н.Е. Каск, С.В. Мичурин, Г.М. Федоров. Фрактальные структуры в лазерном факеле. // Квантовая электроника. – 2003. – 33. №1. – С.57-68.

THIN FILM DEPOSITION OF PURE AND COPPER-DOPED ZINC OXIDE ON THE SURFACE OF GLASS BY DOUBLE LASER PULSES

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

Belarusian State University, Minsk

The possibilities for the formation of the pure and copper-doped zinc oxide films with good-enough mechanical characteristics using double laser-pulse ablation of zinc and brass targets positioned within a distance of 3 mm at an angle of 30° with respect to the substrate in the air have been studied.

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

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

Белорусский государственный университет, Минск

Методами электронного поглощения исследовано влияние хлоридов трехвалентного железа на процессы фотохимического образования нанокластеров четырех- и пентавалентного урана с органическими лигандами при светодиодном облучении (430—450 нм) растворов уранилперхлоратных ($UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$) систем в ацетоне с доступом и без доступа кислорода воздуха. Установлено, что в системах с добавлением хлоридов железа в ацетоне при облучении их в герметичных кюветах происходит более интенсивная фотополимеризация ацетона, а в образцах растворов облученных в кюветах с доступом кислорода воздуха наблюдается появление полос, принадлежащих комплексам четырех- и пентавалентного 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 400-450 нм, переведены в желеобразные, содержащие продукты поликонденсации кетонов и комплексы урана в различных валентных состояниях.

Облучение проводилось с помощью светодиода ($P=5$ мВт) на длине волны 430 нм в герметичных кюветах с доступом воздуха (1 и 4), и без доступа (2 и 3). Результаты обработки спектров приведены на рисунке: 1 и 2 – система 2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл 1 % раствора $FeCl_3$ в воде. 3 и 4 – 2,5 мл 0,45 М УПХА + 125 мкл 1 % раствора $CaCl_2$.

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

Совместные результаты для сравнения для всех исследованных систем представлены на рис. 1 и 2.

Сравнение спектров свидетельствует о различии видов образующихся комплексов четырех- и пентавалентного 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 пентавалентного урана.

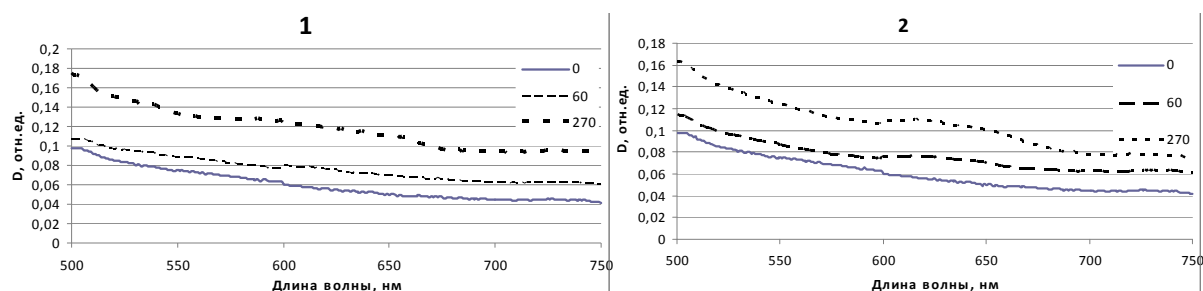


Рис. 1. Спектры электронного поглощения комплексов урана переменной валентности в растворах уранилперхлората в ацетоне с добавлением трехвалентного железа (время облучения в мин): 1 — с доступом воздуха; 2 — без доступа воздуха

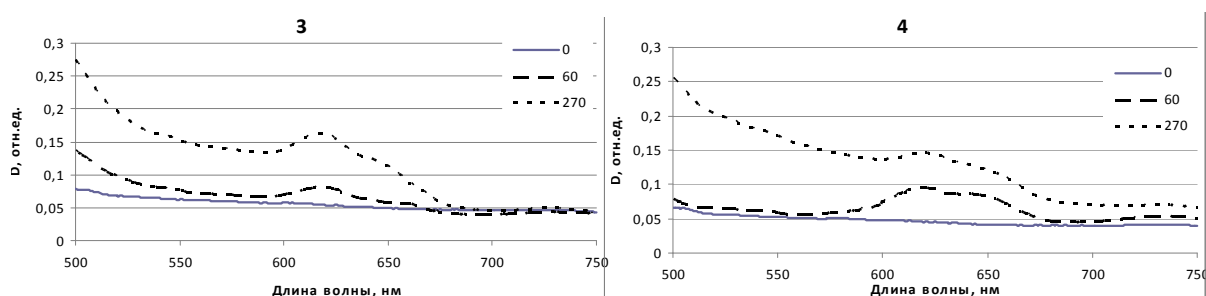


Рис. 2. Спектры электронного поглощения комплексов урана переменной валентности в растворах уранилперхлората в ацетоне с добавлением хлорида кальция (время облучения в мин): 3 — без доступа воздуха; 4 — с доступом воздуха

В системах без доступа воздуха (рис.1) слабая полоса в области 625 нм появляется в спектре после 60 мин облучения с небольшими изменениями интенсивности на длинах волн 625 и 650 нм. В присутствии кислорода это изменение практически нивелируется. Более заметно эти изменения можно проследить анализируя рис.2, где в реакциях участвует более слабый окислитель ион кальция. В аналогичной области заметно различие интенсивности поглощения на указанных выше длинах волн. В присутствии воздуха это различие слабо заметно, причем и общее поглощение несколько уменьшилось, т. е. происходит процесс окисления ионов U^{4+} до шестивалентного состояния. И этот процесс происходит более заметно в присутствии кислорода воздуха.

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 (270 мин), на фоне сильного поглощения света продуктами поликонденсации, она практически не наблюдается.

На рисунке 3 представлены зависимости изменения оптической плотности растворов на длине волны 625 нм от времени облучения.

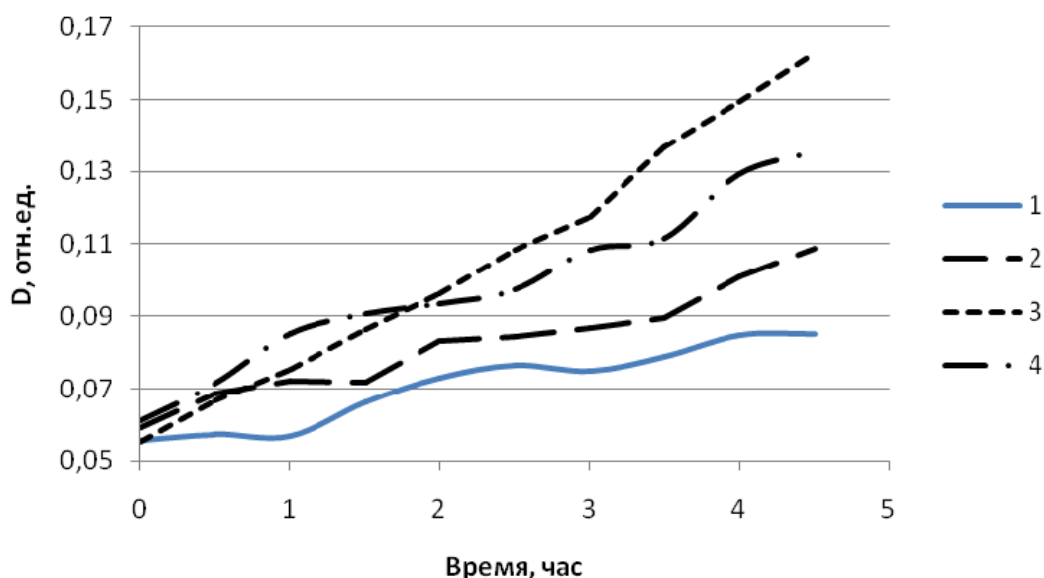


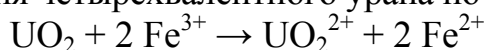
Рис. 3. Зависимость изменения оптической плотности растворов от времени облучения систем (обозначения 1-4 соответствуют рис. 1 2)

Из приведенных графиков можно проследить уменьшение оптической плотности растворов (кривые 3 и 4) в результате дополнительно окисления ионов U^{4+} до шестивалентного ионами железа, значительно более сильным окислителем, чем кальций.

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 сенсibilизированным разложением органического соединения при котором ионы $U(VI)$ остаются без изменений. 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 спектрах образцов растворов облученных примерно два часа (см. рис. 3), с добавлением ионов кальция в кюветах с доступом кислорода воздуха наблюдается появление полос, принадлежащих комплексам четырех- и пятивалентного урана, то есть в присутствии кислорода становится возможной реакция третьего типа – сенсibilизированное автоокисление органического восстановителя и сопутствующее восстановление $U(VI)$ до $U(V)$ и $U(IV)$. В присутствии же ионов железа эта реакция практически заторможена, за счет совместного процесса окисления $U(V)$ и $U(IV)$ ионами железа и кислорода до $U(VI)$. При увеличении времени облучения как видно из данных этот процесс замедляется, а процессы фотополимеризации ацетона с участием ионов уранила, наоборот усиливаются.

Следует отметить, что ионы Fe^{3+} способны окислять U^{4+} до шестивалентного состояния. Это широко используется при переработке урановых

руд, где ионы трехвалентного железа играют роль окислителя или катализатора процесса окисления четырехвалентного урана по простой схеме [3]:



Отношение ионов трехвалентного железа к двухвалентному в растворе также влияет на скорость окисления U^{4+} . Скорость образования UO_2^{2+} уменьшается с увеличением количества ионов двухвалентного железа, даже если концентрация трехвалентных ионов остается постоянной.

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.

INVESTIGATION INTO THE EFFECT OF IRON IONS ON THE NANOCLUSTER PHOTOCHEMICAL FORMATION PROCESSES OF VARIABLE-VALENCE URANIUM COMPOUNDS IN SOLUTIONS OF URANYL PERCHLORATE IN ACETONE

Komyak A.I., Zajogin A.P., Vilejshikova N.P., Komyk E.N.

Belarusian State University, Minsk

Using the electron absorption methods, the effect exerted by chlorides of trivalent iron on the photochemical formation processes of nanoclusters of tetra- and pentavalent iron with organic ligands has been studied under illumination by light-emitting diodes (430–450 nm) of the solutions of uranyl perchlorate ($\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) systems in acetone with and without the access of oxygen. It has been found that in the systems with the addition of iron chlorides in acetone their irradiation in the vacuum-sealed cells leads to more intensive photopolymerization of acetone as compared to the cells with the access of oxygen, where one can observe the appearance of the bands attributed to the complexes of tetra- and pentavalent iron.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
РЕЖИМА НА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ
СТРУКТУРЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Козловский А.В., Стецюра С.В.

СГУ имени Н.Г. Чернышевского, Саратов

В работе исследовалось влияние концентрации соли NaCl в растворе на адсорбцию молекул фермента глюкозооксидазы (GOx) на поверхность полупроводникового преобразователя с буферным слоем полиэтиленимина (ПЭИ) и без. Получено, что с увеличением концентрации NaCl происходит существенное увеличение числа молекул фермента, иммобилизованного на поверхность структур p-Si/a-Si и p-Si/a-Si/ПЭИ. Это объясняется воздействием ионов Na и Cl на заряженные группы молекулы фермента, что ведет к экранированию их заряда и закреплению молекул на подложке в нейтральном или менее заряженном состоянии.

Гибридные структуры, состоящие из органических и неорганических компонентов, представляют интерес для различных областей науки и техники и активно исследуются [1]. В частности, известны примеры их успешного применения в микроэлектронике [2], датчиках [3] и фотоэлектрических приборах [4].

В наших работах исследуется возможность получения биосенсорных систем с улучшенными характеристиками на основе гибридных структур Si/SO₂/полиэтиленимин (ПЭИ)/глюкозооксидаза (GOx) [5]. Использование подобных структур в качестве ферментативных датчиков описано в [6]. Работа такого типа сенсоров основана на полевом эффекте, где Si выполняет роль электрохимического преобразователя сигнала. Для улучшения таких параметров биодатчика, как чувствительность и порог обнаружения, нами была предложена технология фотостимулированной адсорбции (ФСА) полиэлектролитов из раствора [7]. Нами последовательно изучалось влияние освещения на адсорбцию из раствора ПЭИ [8, 9], который в биосенсорах выполняет роль буферного слоя, и молекул фермента GOx [10]. Также большое внимание уделялось влиянию осажденных при освещении органических слоев на характеристики и параметры полупроводниковой подложки [11, 12].

Адсорбция из раствора, к которой относится и ФСА, является более сложным явлением по сравнению с газовой, поскольку одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя [13]. При ФСА основным механизмом адсорбции, определяющим зависимость от освещения, можно считать вторичную обменную адсорбцию, обусловленную электростатическим притяжением, при котором про-

исходит адсорбция одного из ионов со знаком заряда противоположным знаку заряда поверхности. Этот вид адсорбции основан на обмене, но не ионов различных электролитов между собой, как при первичной ионной адсорбции, а на обмене молекул электролита и адсорбированных молекул воды [14]. Причем наблюдаемый от ионного обмена эффект и его интенсивность зависят в неявном виде от pH и солености раствора, поскольку от них могут зависеть эффективные заряды подложки и молекул полиэлектролита в процессе адсорбции.

Наши исследования также подтвердили наличие при ФСА механизмов специфической адсорбции, которая обуславливается не только кулоновским взаимодействием зарядов, но и другими факторами, например, водородной связью, наличием ионных диполей, физико-химическими свойствами обменивающихся молекул, а также молекулярной массой, наличием специфических функциональных групп, конфигурацией и размерами взаимодействующих молекул. Поскольку при специфической адсорбции иммобилизация на поверхности твердой фазы (например, полупроводника) ионов какого-либо вида не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; то поверхность полупроводника при этом приобретает дополнительный электрический заряд. Это, как правило, приводит к тому, что вблизи поверхности под действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой, который необходимо учитывать при описании и моделировании электрофизических и электрохимических процессов на границе электролит/полупроводник (рис. 1).

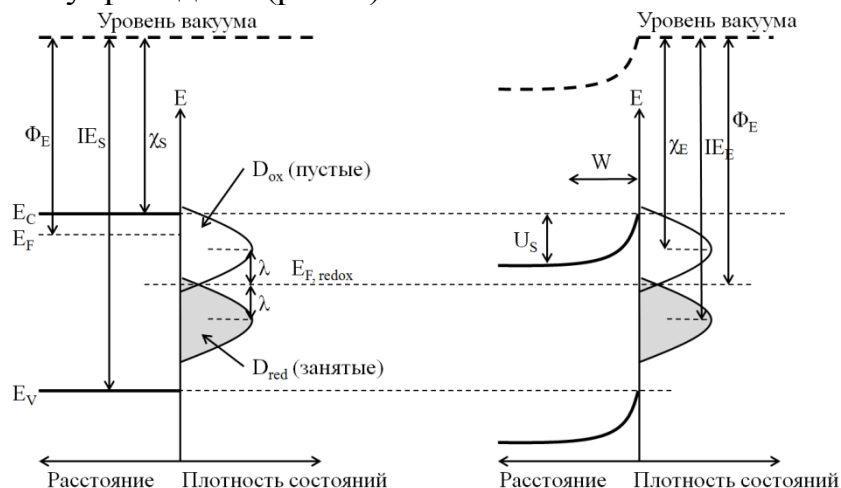


Рис. 1. Схематическая энергетическая диаграмма контакта Si - электролит до (слева) и после (справа) установления равновесия: D_{red} и D_{ox} — распределение плотности состояний окислительно-восстановительной системы в электролите; λ — энергия реорганизации; Φ , χ и IE — работа выхода, электронное сродство и энергия ионизации, соответственно, полупроводника (индекс S) и электролита (индекс E)

Кроме того, было установлено (в частности в работе [15]), что положение границ зон проводимости и валентной зоны в полупроводнике, помещенном в полиэлектролит (рис. 1), зависит относительно вакуумного уровня от pH, и падение потенциала на слое Гельмгольца уменьшается примерно на величину 59 мВ при росте уровня pH на единицу. Поэтому значение работы выхода электрона с поверхности полупроводника, помещенного в раствор, будет зависеть не только от параметров адсорбированных слоев, но и от pH и солености раствора анализата. Таким образом, очевидно, что при исследовании биосенсорных характеристик структуры на основе полупроводника, помещенного в полиэлектролит, необходимо учитывать не только действие освещения, но и концентрацию соли в растворе.

Целью этого исследования было определение влияния концентрации соли NaCl в растворе GOx на результат адсорбции молекул фермента на полупроводниковый преобразователь. Для этого в качестве подложки использовали структуру p-Si/a-Si после перекисно-аммиачной обработки.

Нанесение GOx осуществлялось как на чистую поверхность p-Si/a-Si, так и на поверхность p-Si/a-Si/ПЭИ методом послойной адсорбции из водных растворов с концентрацией соли NaCl от 0,01 до 0,1 М. До и после каждого нанесения измеряли морфологию поверхности, а также распределение потенциала Кельвина методом сканирующей зондовой микроскопии на зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra. Полученные АСМ-изображения показаны на рис. 2.

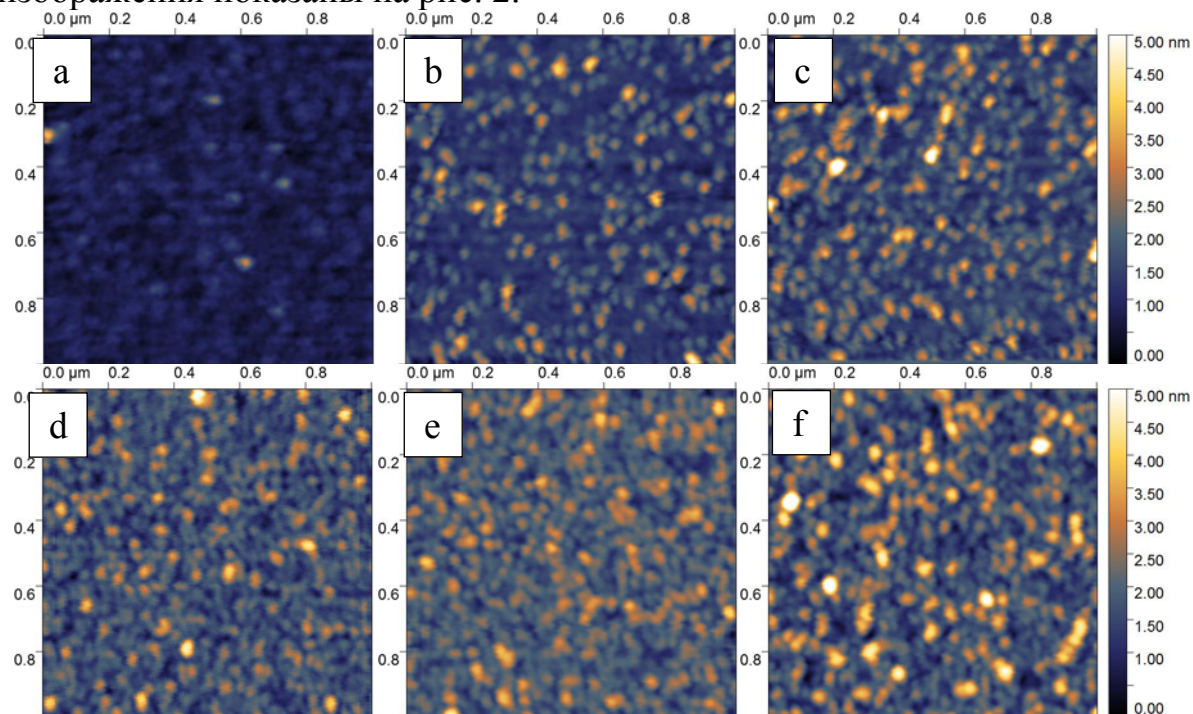


Рис. 2. АСМ-изображения структур p-Si/a-Si/GOx (a-c) и p-Si/a-Si/PEI/GOx (d-f), у которых Gox наносили из раствора с концентрацией NaCl 0 М (a, d), 0,01 М (b, e) и 0,1 М

Таблица 1. Изменение шероховатости поверхности (Sa) и средней высоты неровностей (H) после нанесения GOx из бессолевого раствора и с NaCl

Параметры	Структура							
	p-Si/a-Si/GOx				p-Si/a-Si/PEI/GOx			
	Концентрация NaCl, М							
	0	0,01	0,05	0,1	0	0,01	0,05	0,1
ΔS_a , %	62,13	72,75	81,05	86,88	69,64	68,52	70,85	78,14
ΔH , %	33,78	53,48	58,12	80,53	62,08	77,10	75,37	69,15

Из рис. 2 и таблицы 1 видно, что с увеличением концентрации NaCl происходит существенное увеличение числа молекул фермента, иммобилизованного на поверхность структур p-Si/a-Si и p-Si/a-Si/ПЭИ. Это объясняется воздействием ионов Na и Cl на заряженные группы молекул фермента, что ведет к экранированию их заряда и закреплению молекул на подложке в нейтральном или менее заряженном состоянии. Это также подтверждается данными изменения потенциала Кельвина. Таким образом, концентрация соли в растворе, так же как и освещение полупроводника, является важным фактором в технологии создании высокочувствительной биосенсорной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00524.

Литература

1. Sanchez C., Belleville P., Popalld M., Nicole L. Applications of advanced hybrid organic– inorganic nanomaterials: from laboratory to market. // Chem. Soc. Rev. - 2011. - V.40. - P. 696 - 753.
2. Ortiz R.P., Facchetti A., Marks T.J. High-k Organic, Inorganic and Hybrid Dielectrics for Low Voltage Organic Field-Effect Transistors. // Chem. Rev. - 2010. - V.110. - P. 205 – 239.
3. Wang S., Kang Y., Wang L., Zhang H., Wang Y., Wang Y. Organic/inorganic hybrid sensors: A review // Sensors and Actuators B: Chemical. - 2013. - V. 182. - P. 467 – 481.
4. Wright M., Uddin A. Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2012. - V.107. - P. 87-111.
5. Стецюра С.В., Козловский А.В. Способ изготовления биосенсорной структуры // Патент RU 2644979, МПК H01L51/00, заявка 2016126165, опубл. 15.02.2018. Бюл. № 5. - 17 с.: ил.: Приор. от 30.06.2016.
6. Poghosian A., Abouzara M., Amberger F., Mayer D., Han Y., Ingebrandt S., Offenhäusser A., Schöning M. Field-effect sensors with charged macromolecules: Characterisation by capacitance–voltage, constant-capacitance, impedance spectroscopy and atomic-force microscopy methods // Biosensors and Bioelectronics. – 2007. - V. 22. – P. 2100 – 2107.

7. Стецюра С.В., Маляр И.В. Способ изготовления тонкопленочного органического покрытия // Патент RU 2529216, МПК C09D201/00, заявка 2013105510/05, опубл. 27.09.2014. Бюл. № 27. - 16 с.: ил.: Приор. от 11.02.2013.
8. Malyar I.V., Gorin D. A., Santer S. and Stetsyura S. V. Photocontrolled Adsorption of Polyelectrolyte Molecules on a Silicon Substrate. // *Langmuir*. – 2013. - V. 29 (52), - P. 16058 – 16065.
9. Маляр И.В., Santer S., Стецюра С.В. Влияние освещения на параметры полимерного покрытия, осаждаемого из раствора на полупроводниковую подложку // *Письма в ЖТФ*. - 2013. - Т. 39. - Вып. 14. - С. 69 -76.
10. Стецюра С.В., Козловский А.В. Влияние фотоэлектронных процессов в полупроводниковой подложке на адсорбцию поликатионных и полианионных молекул. // *Письма в ЖТФ*. – 2017. - Т. 43. - Вып. 6. - С. 15-22.
11. Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В. Влияние типа проводимости кремниевой подложки на эффективность метода фотостимулированной адсорбции полиэлектролитов // *Письма в ЖТФ*. – 2017. - Т. 43. - Вып. 8. - С. 26 - 33.
12. С.В. Стецюра, А.В. Козловский, И.В. Маляр Электрическая пассивация поверхности кремния полиэлектролитным покрытием // *Письма в ЖТФ*. – 2015. - Т. 41. - Вып. 4. - С. 24-32.
13. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. Пер. с англ. В. Ф. Пастушенко - под ред Ю. А. Чизмаджева. М. Мир, 1977. – 464 с.
14. Старик И.Е. Основы радиохимии. -Л.: Наука, 1969. - 460 с.
15. Photoelectrochemical Hydrogen Production / Ed. by R. van de Krol, M. Gratzel. — NY: Springer US, 2012. — 321 p.

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL MODE ON
ELECTROSTATIC INTERACTION BETWEEN THE
SEMICONDUCTOR STRUCTURE AND ORGANIC MOLECULES

Kozlowski A.V., Stetsyura S.V.

Saratov State University, Saratov

In our work, the influence of the NaCl concentration in the solution on the adsorption of glucose oxidase (GOx) enzyme molecules onto semiconductor transducer surface with/without a polyethyleneimine (PEI) layer was investigated. It was shown that with increasing NaCl concentration, the number of enzyme molecules immobilized on the p-Si/a-Si and p-Si/a-Si/PEI surface is significantly increased. This is explained by the influence of Na and Cl ions on the charged groups of the enzyme molecule, which leads to the screening of their charge and fixing of molecules on the substrate in a neutral or less charged state.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ
Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И., Чернова Р.К., Глуховской Е.Г.

Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов

Представленная методика синтеза наночастиц (НЧ) меди в водном растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) анионного типа — додецилсульфата натрия (ДСН) с помощью метода химического восстановления позволяет получать стабильные полидисперсные частицы меди сферической формы с размерами от 20 до 290 нм.

НЧ меди благодаря таким свойствам, как высокая тепло- и электропроводность [1, 2], механическая устойчивость [3], каталитическая [4] и антибактериальная активность [5] по сравнению с объемным материалом, применяются в различных областях, начиная от электроники и заканчивая медициной. На основе данных частиц изготавливаются проводящие пасты и медные чернила [6] для формирования электродов или проводящих структур в многослойных электронных устройствах, печатных платах, гибридных интегральных схемах и т.п. [7]. Так же их используют в качестве смазочных материалов, уменьшающих трение [3] и катализаторов конверсии водяного газа [4, 8]. Основным ограничением сфер применения НЧ металлов, в частности меди, является окисление их поверхности. Для предотвращения данного процесса предложена методика получения НЧ меди в водном растворе ПАВ анионного типа — ДСН. Роль типа ПАВ является важной при синтезе НЧ металлов, т.к. он выступает в качестве стабилизатора и вещества, контролирующего размеры получаемых частиц. Изучение поведения полученных суспензий с НЧ меди является важным при создании на их основе проводящих пленок в приборах различного типа.

В работе были получены полидисперсные частицы меди методом химического восстановления аммиака меди с помощью гидразин гидрата $N_2H_4 \cdot H_2O$ (восстановитель) объемом 3 мл. Реакция восстановления протекала в сильнощелочной среде при $pH = 11.0$ в водном растворе ПАВ ДСН $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ объемом 40 мл при его концентрации выше значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В процессе синтеза приготовленный раствор перемешивали на магнитной мешалке ICA RCT basic при комнатной температуре $23-27\text{ }^{\circ}C$ при 500 об/мин в течение 40 мин. При этом наблюдалось изменение цвета раствора от светло-желтого до бурого, что косвенно свидетельствует об образовании НЧ меди [9, 10].

Идентификация и исследование стабильности суспензии с НЧ меди в течение двух недель осуществлялись на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 в диапазоне длин волн $\lambda = 190-800\text{ нм}$. Из-за высокой интенсивности окраски раствора его разбавляли дистиллированной водой в соотно-

шении 1:5. Изучение морфологии поверхности и элементного (химического) состава, полученных НЧ меди проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Mira II LMU, оснащенном системой энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа INCA Energy 350 с использованием детектора вторичных электронов (SE – second electrons с энергией электронов порядка $E = 20\text{-}50$ эВ) при ускоряющем напряжении $U = 20\text{-}30$ кВ и давлении в рабочей камере $P = 5.0\text{-}6.0 \cdot 10^{-2}$ Па. Перед нанесением суспензии с НЧ меди на кремниевые подложки (Si) проводили отмывку полученного раствора от избытка ПАВ для улучшения визуализации НЧ меди. Для этого отбирали 1 мл полученного раствора и помещали его в пробирку типа эппендорф при разбавлении дистиллированной водой объемом 0.5 мл. Центрифугирование проводили в течение 15 мин при 4000 об/мин. Полученный отцентрифугированный раствор с НЧ меди, осажденными на дно эппендорфа, наносили на кремниевую подложку (пробу брали со дна эппендорфа) и нагревали ее при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин.

Спектрофотометрический анализ полученной суспензии подтвердил успешное протекание реакции химического восстановления с образованием НЧ меди. На рис. 1 представлены спектры поглощения полученной суспензии в день синтеза (кривая 1) и через 14 дней (кривая 2). Полоса поглощения света, соответствующая поверхностному плазмонному резонансу (ППР) при длине волны $\lambda = 566$ нм, является характерной для НЧ меди [9, 10]. Исследование стабильности полученной суспензии через 14 дней после синтеза показало, что оптическая плотность раствора уменьшается в 3.2 раза, что связано с седиментацией НЧ меди в результате динамического характера мицелл ПАВ.

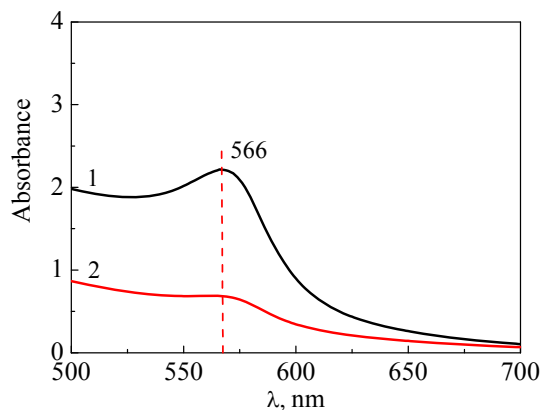


Рис. 1. Спектры поглощения суспензии с НЧ меди, полученной при объеме гидразин гидрата 3 мл, $\text{pH} = 11.0$:
1 – в день эксперимента; 2 – через 14 дней после синтеза

Исследование морфологии поверхности полученных НЧ меди на подложках кремния показало, что частицы меди покрыты защитным слоем ПАВ и имеют преимущественно сферическую форму с размерами от 20 до 290 нм (рис. 2).

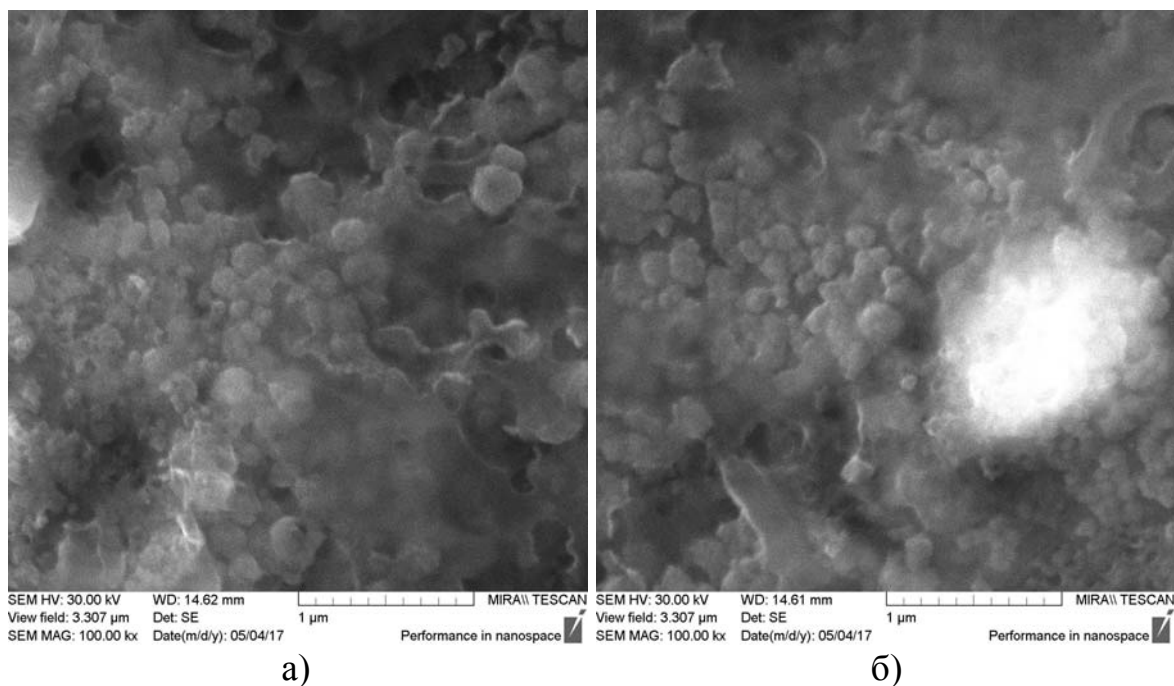


Рис. 2. а) и б) СЭМ-изображения НЧ меди, полученных на Si подложке при объеме гидразин гидрата 3 мл, pH = 11.0

Элементный состав полученных пленок изучался в различных местах ее поверхности (рис. 3). Приведенные в таблице химические элементы соответствуют химическим элементам, входящих в состав исходных реагентов. На рис. 3 показано, что НЧ меди расположены по всей поверхности подложки кремния. Максимальное значение содержания меди составляет 38.2 весовых процента.

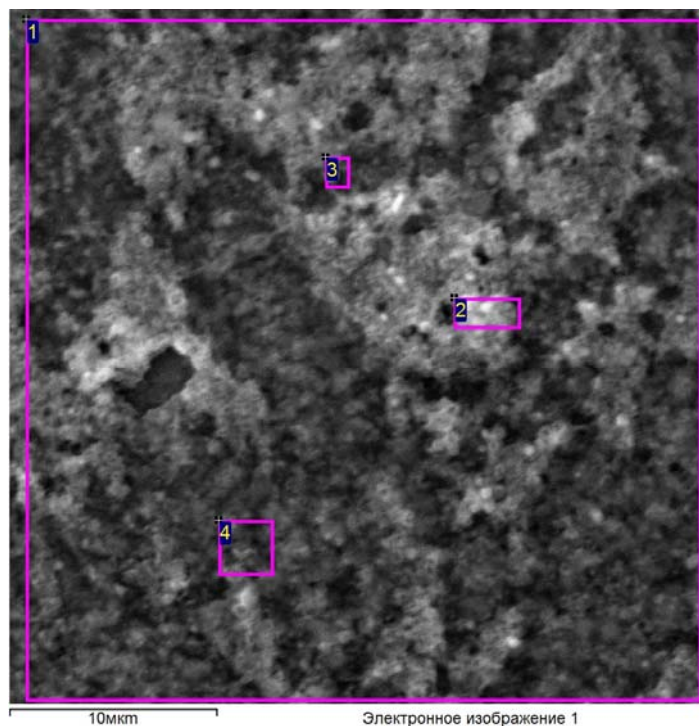


Рис. 3. СЭМ-изображение НЧ меди, полученных на Si подложке при объеме гидразин гидрата 3 мл, pH = 11.0

Таблица. Химический состав продуктов синтеза НЧ меди на Si подложке (все результаты приведены в весовых %)

№ области	O	Na	S	Cl	Cu	Итог
1	37.3	10.9	5.6	16.4	29.9	100.0
2	29.0	8.7	3.9	23.1	35.3	100.0
3	31.8	8.6	6.1	15.3	38.2	100.0
4	34.9	14.8	7.2	17.7	25.4	100.0

В результате проведенных исследований обнаружено, что при объеме восстановителя (гидразин гидрата) 3 мл на общий объем водного раствора ПАВ ДСН 40 мл, при значении pH реакционной смеси равной 11.0 методом химического восстановления можно синтезировать полидисперсные частицы меди сферической формы с размерами от 20 до 290 нм. Исследование стабильности полученной суспензии показывает, что полученная система имеет динамический характер в виду природы мицелл ПАВ. Представленная методика синтеза НЧ меди может быть использована для получения пленок с высокой электропроводностью. При этом предложенный процесс получения НЧ меди является доступным и экономически выгодным, не предполагает использования высокотехнологического и дорогостоящего оборудования, что является интересным для создания структур на основе проводящих НЧ меди.

Работа выполнена при поддержке грантом ДААД 4.9977.2017/5.2.

Литература

1. Eastman A., Choi S.U.S., Li S., Thompson L.J. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycolbased nanofluids containing copper nanoparticles // Appl. Phys. – 2001. – V. 78. – № 6. – P. 718–720.
2. Brege J.J., Hamilton C.E., Crouse C.A., Barron A.R. Ultrasmall copper nanoparticles from a hydrophobically immobilized surfactant template // Nano Lett. – 2009. – V. 9. – № 6. – P. 2239–2242.
3. Zhou J., Wu Z., Zhang Z., Liu W., Xue Q. Tribological behavior and lubricating mechanism of Cu nanoparticles in oil // Tribology Letters. – 2000. V. 8. – Iss. 4. – P. 213–218.
4. Singh P., Katyal A., Kalra R., Chandra R. Copper nanoparticles in an ionic liquid: an efficient catalyst for the synthesis of bis-(4-hydroxy-2-oxothiazolyl)methanes // Tetrahedron Lett. – 2008. – V. 49. – Iss. 4. – P. 727–730.
5. Jang S., Seo Y., Choi J., Kim T., Cho J., Kim S., Kim D. Sintering of inkjet printed copper nanoparticles for flexible electronics // Scr. Mater. – 2010. – V. 62. – № 5. – P. 258–261.
6. Park B.K., Kim D., Jeong S., Kim J.S. Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing // Thin Solid Films. – 2007. – V. 515. – Iss. 19. – P. 7706–7711.

7. Yu L., Sun H., He J., Wang D.H., Jin X.B., Hu X.H., Chen G.Z. Electro-reduction of cuprous chloride powder to copper nanoparticles in an ionic liquid // *Electrochem. Comm.* – 2007. – V. 9. – № 6. – P. 1374–1381.
8. Dragoi B., Ungureanu A., Chirieac A., Dumitriu E. Structural and catalytic properties of mono- and bimetallic Nickel-Copper nanoparticles derived from MgNi(Cu)Al-LDHs under reductive conditions // *Applied Catalysis A: General.* – 2015. – V. 504. – P. 92–102.
9. Глуховской Е.Г., Чернова Р.К., Беглецова Н. Н., Шинкаренко О.А., Селифонова Е.И., Цветкова О.Ю., Глуховская Е.В. // *Нанотехнологии на границах раздела.* – Саратовский источник. – 2017. – 105 с.
10. Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И., Захаревич А.М., Чернова Р.К., Глуховской Е.Г. Получение коллоидного раствора наночастиц меди с использованием катионного поверхностно-активного вещества // *Вестник ЮУрГУ.* – 2017. – Т. 9. – Сер. Химия. – Вып. 4. – С. 14–21.

PREPARATION AND INVESTIGATION OF COPPER NANOPARTICLES

Begletsova N.N., Selifonova E.I., Chernova R.K., Glukhovskoy E.G.

Saratov State University, Saratov

This method of synthesis of copper nanoparticles (NPs) in the aqueous solution of anionic surfactant — sodium dodecyl sulfate (SDS) by means of a chemical reduction allows to obtain stable polydispersed spherical particles of copper with dimensions from 20 to 290 nm.

ВЛИЯНИЕ pH СУБФАЗЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ МОНОСЛОЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Шинкаренко О.А., Аль-Алвани А.Ж.К., Аргунов Е.В.,
Ханина А.С., Цветкова О.Ю., Глуховской Е.Г.

Саратовский Государственный Университет, Саратов

В работе развивается предложенный ранее подход синтеза графена, основанный на сшивки молекул полициклических ароматических углеводородов. Для синтеза графена расстояние между взаимодействующими молекулами и их благоприятная ориентация очень важны. В предлагаемом нами подходе в качестве 2D наношаблона используются границы раздела «вода – воздух», либо поверхность упорядоченного мономолекулярного слоя ПАВ, сформированного на границе раздела «вода – воздух», что легко реализуются в методе Ленгмюра-Блоджетт.

Аллотропные формы углерода всегда привлекали особое внимание многих ученых. Полученный не так давно материал под названием графен в последнее время находит все большее применение в различных областях науки. Он является много обещающим материалом, так как обладает уникальными свойствами, очень интересными с точки зрения реализации в виде приборов и устройств нанoeлектроники [1, 2].

В настоящее время актуальной задачей является синтез единичных слоев графена. Несмотря на множество методов, предложенных на данный момент, все еще не найдена универсальная методика, которая позволяла бы получать совершенные листы графена большой площади в производственных масштабах. Методы получения имеют недостатки, а образцы графена могут быть использованы лишь для определенной цели, в зависимости от способа его получения [3, 4].

В настоящей работе описывается развитие метода, который был описан нами ранее в [5, 6]. По аналогии с реакцией Шоля, мы рассмотрели и развили способ получения листов графена путем сшивки молекул полициклических ароматических углеводородов (таких как нафталин, пирен, пиренбутановая кислота). Однако, в методах синтеза взаимная сближение на требуемое расстояние и благоприятная ориентация реагирующих молекул является критичным условием. Для этих целей чаще всего используются какие-либо твердые поверхности, на которых проводят реакции соединения двух молекул нанографенов в одну. Как правило, для осуществления таких реакций требуются условия вакуума, применение плазмы в качестве стимулирующего воздействия, подвод особо чистых реагентов и пр.

Согласно предлагаемому подходу, в качестве 2D наношаблона используются границы раздела «вода – воздух», либо поверхность упорядоченного мономолекулярного слоя поверхностно-активного вещества, сформированного на границе раздела «вода – воздух». Экспериментально,

такой подход можно реализовать без высокого вакуума или высоких температур. Все процессы реализуются в ваннах Ленгмюра с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт, в основе которого лежат принципы самоорганизации молекул сурфактантов на границах раздела. В связи с этим актуальными являются исследования возможности формирования монослоев ароматических углеводородов на границе раздела «вода – воздух» и влияние различных параметров на такие процессы.

В качестве исходных соединений для дальнейшего формирования графена были выбраны пирен и пиренбутановая кислота (ПБК), относящиеся к классу ароматических углеводородов (рисунок 1 а, б).

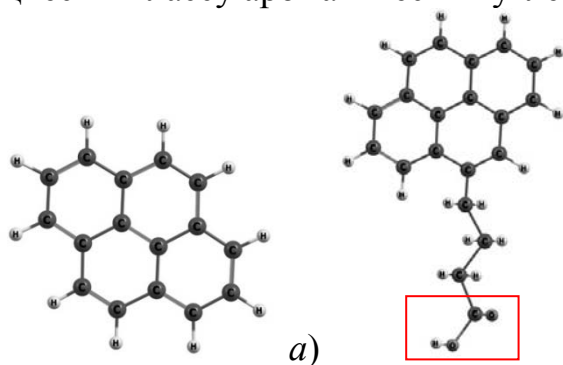


Рис. 1 – Молекулы: а) пирена; б) пиренбутановой кислоты (прямоугольником выделена полярная часть молекулы)

В работе исследована возможность формирования ленгмюровских монослоев пирена и ПБК на поверхности водной субфазы, обсуждается специфика формирования таких монослоев в зависимости от строения молекул и от величины рН. Для определения возможности формирования монослоев ароматических углеводородов на границе раздела были приготовлены растворы пирена и пиренбутановой кислоты. Затем эти растворы закапывали на поверхность воды и оставляли на 5 минут до полного испарения растворителя. После чего монослой сжимался двумя подвижными барьерами, скорость сжатия составляла 10 мм/мин. Температура водной фазы составляла 23 °С. Поверхностное натяжение, измеренное во время сжатия, использовалось для получения изотерм сжатия.

Полученные изотермы пирена и ПБК представлены на рисунке 2 (а, б).

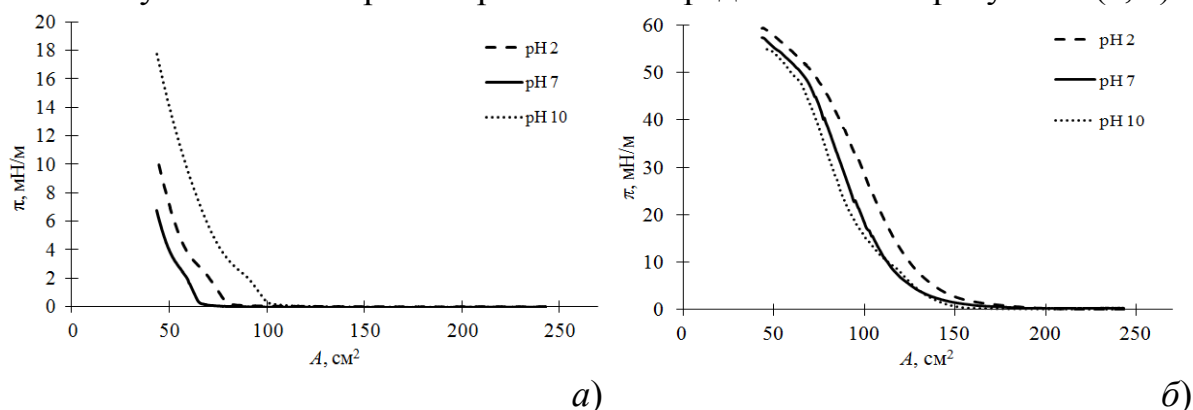


Рис. 2 – Изотермы сжатия при различной рН субфазы для: а) пирена; б) ПБК

Смещения изотерм монослоя пирена при смещении кислотности водной субфазы от нейтральной связывается с частичной ионизацией атомов водорода находящихся по краям молекулы пирена. Смещение изотерм монослоев ПБК при смещении кислотности от нейтральной в щелочную или кислую сторону, может быть связано с протеканием реакций замещения водорода из полярной группы $-\text{COOH}$ на ионы Na или изменением (увеличением) дистанции кулоновского расталкивания, связанного с частичной ионизацией этой группы в условиях ионизованной субфазы или диссоциацией связи $\text{O}-\text{H}$ и уходом водорода из полярной группы.

Отмечается также, что монослои пирена являются менее стабильными, чем монослои ПБК.

Литература

1. Rummeli M.H., Bachmatiuk, A. Direct Low-Temperature Nanographene CVD Synthesis over a Dielectric Insulator // ACS Nano. 2010. N. 4. P. 4206-4210.
2. Krupka J., Strupinski W. Measurement of the sheet resistance and conductivity of thin epitaxial graphene and SiC films // Appl. Phys.Lett. 2010. V. 96. P. 82–101.
3. Грайфер Е.Д. Грфен: химические подходы к синтезу и модифицированию // Журн. Успехи химии. 2011. № 8. С. 785-804.
4. Narita A. New advances in nanographene chemistry // Chem. Soc. Rev. 2015. N. 44. P. 6616-6643.
5. Shinkarenko, O. A., Safonov, R. A., Kolesnikova, A. S. Naphthalene condensation as a means of producing nanostructured graphene // Applied Surface Science. 2017. V. 424. P. 177-173.
6. Kolesnikova, A. S., Safonov, R. A., Shinkarenko, O. A. Graphene Synthesis from Naphthalene Molecules on Top of Langmuir Monolayer // The Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2017. V. 5. P. 33-40.

INFLUENCE OF THE PH SUBPHASE ON THE FORMATION A MONOLAYER OF AROMATIC HYDROCARBONS

Shinkarenko O.A., Al-Alwani A.J.K., Argunov E.V.,
Khanina A.S., Tsevtkova O.Yu, Glukhovskoy E.G.

Saratov State University, Saratov

In this work we develop the approach proposed earlier to the synthesis of graphene, based on the cross-linking of molecules of polycyclic aromatic hydrocarbons, is being developed. For the synthesis of graphene, the distance between the interacting molecules and their favorable orientation are very important. In the approach we propose, which the water-air interface or the surface of an ordered monomolecular surfactant layer formed at the water-air interface is used as a 2D nanoscale, which is easily realized in the Langmuir-Blodgett method.

ЭФФЕКТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ

Рассмотрены технологические подходы, обеспечивающие достижение заданного уровня качества и стабильности технологических процессов при создании изделий микроэлектроники.

Внешними неблагоприятными воздействиями в микросхемах вызываются различные деградационные процессы, создающие предпосылки для отказов. Термические отказы рассматриваемых изделий являются следствием электрических перегрузок проводников, действия внешних тепловых полей и термических пробоев диэлектриков и полупроводников.

Диэлектрические пленки являются одним из наиболее ответственных элементов структуры приборов и во многих случаях определяют механизм отказов и, следовательно, надежность приборов. Любые неоднородности диэлектрических пленок, как при маскировании, так и при защите почти неизбежно приводят к дефектам и отказам приборов.

Контроль качества изделий позволяет исключить из стадий производственного процесса тех изделий, которые изготовлены с дефектами [1, 2]. В производственном процессе параметры изделий регистрируются, анализируются и сопоставляются с нормативными значениями. Это позволяет принять меры для исправления нарушений или отклонений технологического процесса.

Обратная связь результатов контроля изделий воздействует на степень контроля процесса производства и обеспечивает достижение контроля над технологическим процессом.

При контроле изделий используется принцип обратной связи. Условием контроля является отчет о проценте выхода годных изделий и система управления контроля технологического процесса. При таких условиях контроля обратная связь обеспечит необходимость изменения в контроле или процессе производства, а также предприняты меры по корректировке.

Система управления технологическим процессом показывает тенденции результатов контроля качества. Процентные показатели статистически сравниваются со средними значениями и существенными отклонениями и оцениваются корректирующие меры, которые приняты.

Существенными в технологическом процессе являются контроль качества партий пластин после эпитаксиального процесса, контроль монокристаллов, контроль герметичности и электрические испытания. В производственном процессе, используя анализ отказов и отчет о проценте выхода

годных, проводят выборочный контроль принятых и отказавших изделий, и оценивают степень достоверности проведения контрольной операции.

Контроль технологического процесса направлен на контроль самого процесса и помогает предотвратить изготовление дефектных изделий. При правильном использовании средств обратной связи может быть осуществлен эффективный контроль процесса производства. В производстве изделий микроэлектроники контроль процесса производства обеспечивается технической оценкой процесса изготовления, производственным контролем, анализом отказов дефектных изделий.

Контроль технологического процесса представляет собой проверку процесса производства в точках, представляющих особый интерес. При технической оценке производственного процесса производят выборочный анализ производственного процесса в критических точках, электрические параметры измеряются выборочно от партии к партии.

При производственном контроле осуществляют регулярный контроль работы операторов, ритмичность работы линии, контроль оборудования, сравнение различных технологических параметров.

Контроль изделий и производственный процесс должны быть отрегулированы таким образом, чтобы исключить механизмы отказов, которые не могли быть обнаружены раньше.

Система управления технологическим процессом обеспечивает анализ состояния контроля и соответствия выпускаемых изделий нормативным требованиям. Обобщенный анализ по всему технологическому процессу и система отчета в сочетании со своевременной обратной связью обеспечивает эффективный контроль технологического процесса.

Преимущества такой системы контроля характеризуется следующими особенностями:

- гибкость системы, приспособляемость к изменениям технологического процесса и к изменениям, диктуемым самой системой;
- система контроля привлекает внимание к причинам появления дефектных изделий так, что могут быть своевременно осуществлены корректирующие действия для ее предотвращения;
- система сочетает контроль технологического процесса и контроль изделий;
- проведение своевременных корректирующих мероприятий по стабилизации технологического процесса;
- система позволяет решения взаимосвязи контроля изделий и контроля технологического процесса, реализуемого проведением корректирующих мероприятий в процессе производства на основании результатов контроля.

Технологические подходы обеспечивают достижения заданного уровня качества, воспроизводимость параметров, повышение стабильности технологического процесса, качество и надежность приборов.

Литература

1. Мустафаев М.Г. Системный подход к обеспечению качества изделий // Автоматизация. Современные технологии. – 2007. – №1. – С.43-45.
2. Мустафаев Г.А., Мустафаев М.Г. Обеспечение качества и надежности пленочных приборных структур // Приборы. – 2010. – №10. – С.49-53.

Considered technological approaches ensuring achievement of a given level of quality and stability of technological processes in the creation of microelectronics products.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ
С МИНИМАЛЬНОЙ ДЕФЕКТНОСТЬЮ

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ

Рассмотрены вопросы совершенствования технологии с целью уменьшения дефектности изделий в производственном процессе и обеспечения их качества. Показано, что эффективность использования методов и средств обеспечения качества, определяется правильным сочетанием имеющихся средств в зависимости от конкретных условий, и с их помощью возможно объективное подтверждение стабильности процессов и качества изделий.

Технологический процесс изготовления изделий микроэлектроники содержит более или менее значительные ошибки случайного характера, возникающие в результате влияния непостоянно действующих факторов [1, 2]. Процесс контроля изделий также содержит ошибки случайного характера. Для исследования случайных процессов привлекают методы статистики.

Применение статистических методов позволяет решать следующие задачи:

- статистический анализ результатов контроля с целью регулирования технологии производства;
- установление оптимальных планов выборочного контроля и критериев оценки результатов в соответствии с задачами производства и эксплуатации;
- оценка точности и достоверности результатов контроля, оптимизация основных параметров (методики) контроля;
- установление корреляции между показателями качества, технологией изготовления изделий и ее эксплуатационными характеристиками, критерии оценки качества с учетом норм допустимых дефектов.

Статистические методы – это система, методология, средства управления качеством на основе результатов измерений, анализа, испытаний, контроля, данных эксплуатации, экспертных оценок и информации, позволяющей принимать достоверные, обоснованные решения [3-5].

Статистические методы расширяют возможности использования информации, при производстве изделий и оценки их качества, при котором значения показателей качества изделий определяют с использованием математической статистики.

Необходимость применения статистических методов при оценивании качества изделий, обусловлена тем, что методология проведения статистического анализа является оптимальным способом оценивания качества изделий на основе накопленной информации, а также возможностью их использования при проведении оценки качества изделий.

Применение статистических методов связано с внедрением стандартов по качеству, разработкой систем менеджмента качества, нацеленных на постоянное совершенствование деятельности предприятия на основе анализа.

На каждой стадии статистического исследования проводится проверка достоверности статистических данных. В процессе анализа осуществляется обработка данных, проводится их сравнение для разных периодов времени, устанавливаются причины.

Статистический анализ позволяет обеспечить достаточно объективную информацию о качестве изделий. Накопление статистической информации и проведение статистического анализа качества изделий позволяет принимать достоверные и обоснованные решения.

Организацию работ применения статистических методов предусматривает процедура выбора методов и критериальной оценки показателей качества. Определение и выбор конкретных статистических методов в системе качества – это работа аналитического и организационного характера.

При выборе статистических методов стремятся, чтобы они соответствовали характеру производственного и технологического процесса, наличию средств измерений и обработки статистической информации. Для решения определенной производственной проблемы можно выбрать определенные статистические методы, которые обеспечат достижение наилучшего результата при минимальных затратах.

Использование статистических методов является одним из средств обеспечения качества, и успех результата определяется правильным сочетанием имеющихся средств в зависимости от конкретных условий. Применение статистических методов приобретает особую значимость и с их помощью возможно объективное подтверждение стабильности процессов и качества изделий.

Наравне с применением статистических методов в производственных процессах очень важным аспектом их использования является разработка корректирующих и предупреждающих действий, направленных на совершенствование качества изделий и процессов ее изготовления.

При разработке технологических и подготовке производственных процессов применяют:

- экономико-математические методы;
- графо-аналитические методы;
- методы анализа статистических совокупностей (дисперсионный, регрессивный, корреляционный виды анализа).

При производстве изделий применяют:

- методы статистического регулирования технологических процессов (точностные диаграммы, контрольные карты);
- метод оценки риска и последствий отказов.

Наиболее приемлемыми методами для оценки качества изделий являются:

- методы статистического приемочного контроля;

- графические методы;
- методы анализа статистических совокупностей;
- экономико-математические методы;
- планируемого эксперимента, метод оценки риска и последствий отказов.

Организация и развитие работ направлены на:

- уточнение специфики применения статистических методов с конкретизацией по видам изделий;
- разработку критериев оценки качества изделий, ориентированных на применение статистических методов;
- формирование групп показателей, определение их значений, обеспечения комплексного и дифференциального оценивания изделий, обработки информации для проведения статистического анализа;
- сбор и накопление информации для оценивания качества изделий;
- создание базы данных для оцениваемой продукции с аналогичным изделием.

При проектировании изделий выбирают материалы и размеры изделия исходя из отсутствия в материале дефектов, и принимает коэффициент запаса прочности, который учитывает возможность наличия дефектов. Предприятие выпускает изделие, сообразуясь с возможностями технологии, условиями приемки, которые зависят от степени ответственности объекта. С совершенствованием технологии производства происходит постепенный переход к установлению обоснованных норм дефектности.

При определении норм допустимых дефектов необходимо учитывать различные аспекты. С точки зрения эксплуатации важно оценить влияние дефектов на работоспособность изделия, учитывать характер нагрузки изделия (статическая, динамическая).

Технологический аспект обоснования норм допустимых дефектов учитывает возможность изготовления изделия с минимальной дефектностью и необходимость поддерживать такое качество технологического процесса, чтобы уровень дефектности был всегда ниже уровня, требуемого эксплуатационной надежностью. Таким образом, нормы допустимых дефектов, выбираемые из требований технологического аспекта, должны быть более жесткими, чем эксплуатационного.

Совершенствование технологии с целью уменьшения дефектности связано с определенными затратами. С другой стороны, низкий уровень технологии приведет к большим эксплуатационным расходам на простой и ремонт оборудования. Нормы дефектов должны соответствовать минимуму суммарных расходов.

Литература

1. Мустафаев М.Г. Системный подход к обеспечению качества изделий //Автоматизация. Современные технологии. – 2007. – №1. – С.43-45.
2. Мустафаев М.Г. Эффективность управления технологическим процессом при создании сложных изделий //Автоматизация. Современные технологии. – 2011. – №11. – С.34-38.

3. ГОСТ Р ИСО/ТО 10017-2005 Статистические методы. Руководство по применению в соответствии с ГОСТ Р ИСО 9001.
4. ГОСТ Р ИСО 10576-1-2006 Статистические методы. Руководство по оценке соответствия установленным требованиям. Часть 1. Общие принципы.
5. ГОСТ Р 51901.16-2005 Менеджмент риска. Повышение надежности. Статистические критерии и методы оценки.

Considered the issues of technology improvement with the aim of reducing the defectiveness of products in the production process and ensuring their quality. It is shown that the effectiveness of the use of methods and means of quality assurance is determined by the correct combination of available funds depending on specific conditions, and with their help, objective confirmation of the stability of processes and product quality is possible.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ВАРИКАПОВ
НА ПЕРЕХОДЕ МЕТАЛЛ-ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Гаев Д.С.¹, Тимошенко С.П.², Бойко А.Н.²,
Гаева З.С.³, Казадаева Е.В.¹, Ибрагим А.С.¹,
Башиев А.Х.¹, Кайгермазов А.И.¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

²Национальный исследовательский университет МИЭТ, Москва

³Высокогорный геофизический институт, Нальчик

Получены экспериментальные структуры полупроводниковых варикапов интегрального исполнения. Проведены измерения вольтфарадных характеристик приборных структур. Показано, что емкость интегрального полупроводникового варикапа на переходе медь-макропористый кремний характеризуется наибольшим коэффициентом управления по емкости, в сравнении с аналогичными структурами, изготовленными на микро- и мезапористом кремнии.

Создание интегральных конденсаторов с повышенной емкостью является актуальной задачей развития элементной базы современной электроники. Особое место в этом ряду функциональных структур занимают, полупроводниковые интегральные конденсаторы, вольтфарадные характеристики которых определяются свойствами приборообразующего р-п перехода или барьера Шоттки. В известной мере, барьерная емкость перехода пропорциональна топологической площади барьерного перехода. Очевидно, что применение развитой поверхности перехода при сохранении топологических размеров приборной структуры даст увеличение емкости. Ожидаемое увеличение соизмеримо с величиной отношения площади развитого перехода к топологической площади. В работе была показана возможность создания интегрального конденсатора с высоким коэффициентом перекрытия по емкости на гетероструктуре типа металл-пористый кремний [1]. Однако авторами не было изучено влияние степени пористости кремния на параметры приборных структур и их воспроизводимость.

В связи с этим, целью настоящей работы является исследование влияния степени пористости кремния как на конструктивно-технологические особенности изготовления конденсаторных структур на барьере медь-кремний, так и на их параметры.

Для получения структур полупроводниковых варикапов использовались стандартные кремниевые подложки марок КДБ10(111), КЭФ 4,5(100). Получение пористого слоя кремния на подложке проводили методом электрохимического травления в водно-спиртовых растворах плавиковой кислоты. Варьированием режимами и условиями анодирования получали

слои микро-, меза- и макропористого кремния топологической площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ и толщиной $\sim 10 \text{ мкм}$ [1]. Металлический электрод получали путем электроосаждения меди из водно-спиртовых растворов медного купороса в интервале концентраций 0,1–4 % ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Электроосаждение меди для образцов *n*-типа проводимости проводилось в условиях подсветки образца с тыльной стороны.

Морфология образцов исследовалась методами световой, атомно-силовой и электронной микроскопии. При исследованиях использовали световой микроскоп марки Latimet-20, атомно-силовой микроскоп Solver Pro EC и электронно-ионный микроскоп Helios NanoLab 650.

На рис. 1, 2 представлены изображения поверхности скола экспериментальных структур Cu – пористый кремний.

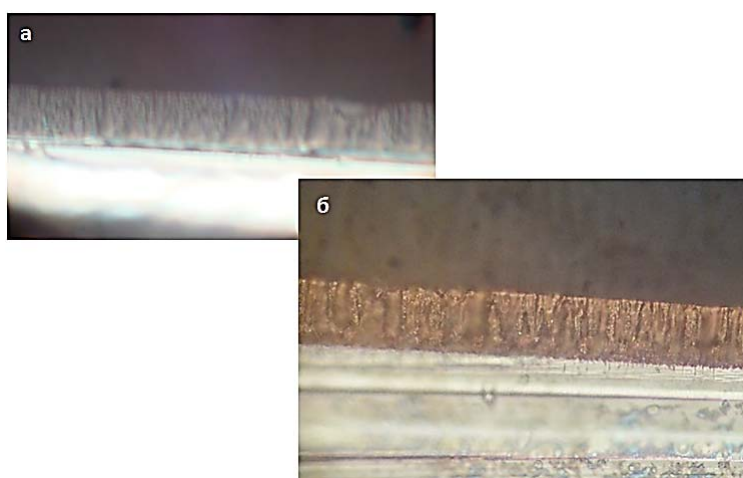


Рисунок 1. Скол структуры перехода медь-мезапористый кремний: а) до осаждения; б) после осаждения

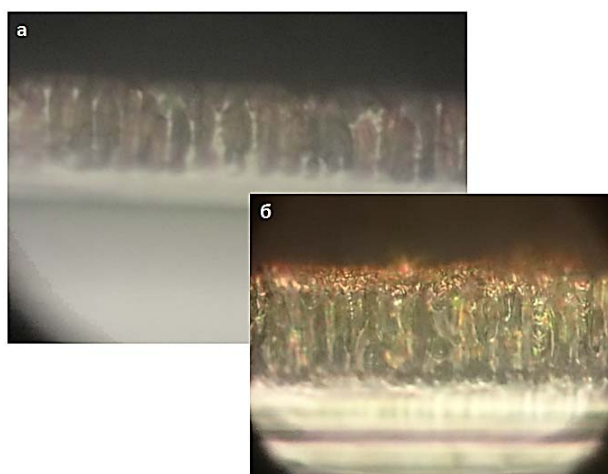


Рисунок 2. Скол структур макропористого кремния: а) до осаждения меди; б) после осаждения

Микроструктура торцевых сколов экспериментальных структур была исследована методом электронной микроскопии, а химический состав функционального слоя методом зондового микроанализа. Результаты этих

исследований показывают, что медь изотропно заполняют поры независимо от степени пористости функционального слоя.

Показано, что применение пористого кремния значительно увеличивает удельную емкость конденсаторной структуры. Приведем некоторые данные по максимальной емкости структур изготовленных на макропористом кремнии. Среднее значение емкости экспериментальных структур площадью 16 мм^2 и толщиной пористого слоя 10 мкм составило $0,08 \text{ мФ}$, что в пересчете на удельную емкость дает значение $0,35 \text{ мФ/см}^2$, а коэффициент перекрытия по емкости порядка 400.

В целом, по результатам исследования вольтфарадных характеристик можно сделать следующие выводы. Емкость варикапных структур изготовленных на микро- и мезапористом кремнии значительно меньше, чем на макропористом кремнии. Более того следует отметить, что значения электрической емкости на макропористом кремнии в пределах 1–2 % совпадают с теоретическими оценками. Аналогичный анализ на структурах из микро- и меза-пористого кремния показывает, что отличия в значениях емкости и коэффициентов перекрытия могут достигать порядка. Последнее мы связываем с тем, что на структурах из микро- и мезапористого кремния, происходит из-за перекрывания областей пространственного заряда соседних пор гетероперехода медь-кремний при нулевом смещении перехода.

Литература

1. Тимошенко С.П., Бойко А.Н., Гаев Д.С., Калмыков Р.М. Интегральный варикап повышенной емкости на основе пористого кремния // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2017. Т. 22. № 1. С. 15-19.

RESEARCH OF TECHNOLOGICAL FEATURES OF MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR VARIKAPES ON THE TRANSITION METAL-POROUS SILICON

Gaev D.S.¹, Timoshenkov S.P.², Boyko A.N.², Gaeva Z.S.³,
Kazadaeva E.V.¹, Ibragim A.S.¹, Bashiev A.H.¹, Kaygermazov A.I.¹

¹Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

²National Research University of Electronic Technology, Moscow

³High-mountain geophysical institute, Nalchik

Experimental structures of semiconductor varicaps of integral execution are obtained. Measurements of the voltfarad characteristics of instrumental structures were carried out. It is shown that the capacitance of the integral semiconductor varicap on the copper-macroporous silicon transition is characterized by the largest capacitance control coefficients in comparison with similar structures made on micro- and meza- porous silicon.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ
НАНОКОМПОЗИТОВ НИКЕЛЬ-ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Гаев Д.С.¹, Башиев А.Х.¹, Кайгермазов А.И.¹, Гаева З.С.², Ибрагим А.С.¹

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

²Высокогорный геофизический институт, Нальчик

Получены экспериментальные структуры нанокomпозитов никель-пористый кремний. Исследованы их микроструктурные характеристики. Показано, что морфология поверхности пористого кремния, после осаждения никеля а также сам процесс осаждения, на наш взгляд, в существенной мере, зависят от микроструктуры пористого слоя.

Материалы, содержащие наноразмерные структуры, вызывают серьезный интерес в силу своих уникальных физических свойств, которые не могут быть реализованы в объемных материалах. Процесс создания наноразмерных структур путем электрохимического осаждения металлов в пористый кремний имеет неоспоримые преимущества, поскольку он сравнительно дешев и совместим с традиционной технологией обработки кремниевых полупроводниковых структур. Особый интерес представляет формирование магнитных наночастиц на основе ферромагнитных металлов Fe, Co, Ni в диэлектрической матрице. Модифицированный осаждением металла пористый кремний можно использовать для создания эффективных электролюминесцентных и эмитирующих электроны приборов. Композиты металл/пористый кремний, благодаря большой общей площади имеют специфические каталитические свойства и могут эффективно использоваться в гетерогенном катализе, а также для создания различного вида сенсоров. Пористый кремний и композиты 3d-металлы/por-Si представляют собой сложные многокомпонентные объекты, обладающие видимой фотолюминесценцией при комнатной температуре. Дополнительная сложность состоит в том, что состав подобных структур может изменяться по глубине, что приводит к необходимости привлечения широкого комплекса различных методов исследований. В то же время, проблема стабильности свойств данных структур с течением времени, в том числе его фотолюминесценции, является одной из наиболее актуальных. На сегодняшний день существуют отдельные попытки объяснения механизмов влияния 3d-металлов на состав и свойства пористого кремния при их осаждении и совместном осаждении в пористый слой, однако, отчасти в силу разнообразия методов и материалов для получения данных структур, универсальной и последовательной модели межатомного взаимодействия в этой системе до настоящего времени не предложено.

В связи с выше изложенным, целью настоящей работы явилось исследование процесса интеркаляции никеля в пористый кремний.

Для получения структур с пористым кремнием использовался кремний *p*-типа марки КДБ-10 с ориентацией поверхности (100). Исходные кремниевые пластины разрезались методом лазерного скрайбирования на прямоугольные заготовки размером 2х2см. Полученные заготовки проходили химическую обработку с целью очистки от органических и неорганических загрязнений в растворах КАРО (кислотно-аммиачный раствор) и АПР (аммиачно-перекисный раствор). Затем заготовки после промывки в деионизованной воде подвергались травлению в 10 % растворе плавиковой кислоты, чтобы снять поверхностный слой оксида кремния. После химической обработки заготовки высушивались в вакуумной камере при температуре 250 °С и давлении 10^{-4} мм. рт. ст. Далее на не рабочую сторону заготовки наносили электрод. В качестве электрода использовали алюминиевую пленку толщиной 1 мкм (алюминий марки А995), которую наносили на методом вакуум-термического распыления на установке типа УВН-Р. После напыления полученные структуры подвергались отжигу при температуре 300 °С в течение 20 мин для улучшения адгезии и стабилизации электрического контакта алюминия к кремнию. На образцах структур ориентированных на подсветку в процессе анодирования данный электрод не наносился.

Для электрохимического травления монокристаллического кремния использовался раствор $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1). Используемые реактивы: 40 % HF, 96 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Время травления определялось условиями эксперимента. Во всех случаях по электрохимическому осаждению структуры с пористым кремнием изготавливались по одинаковому токовому и временному режиму. Ток анодирования поддерживался равным 30 мА/см^2 , а время анодирования равнялось 15 мин. Время травления отсчитывалось с момента начала пропускания тока через электролит. Для проведения электрохимического травления в работе использован источник постоянного тока Б5-7. При этом прибор переводился в режим стабилизатора тока. Отклонения токового режима в процессе травления не превышало 0,5 %.

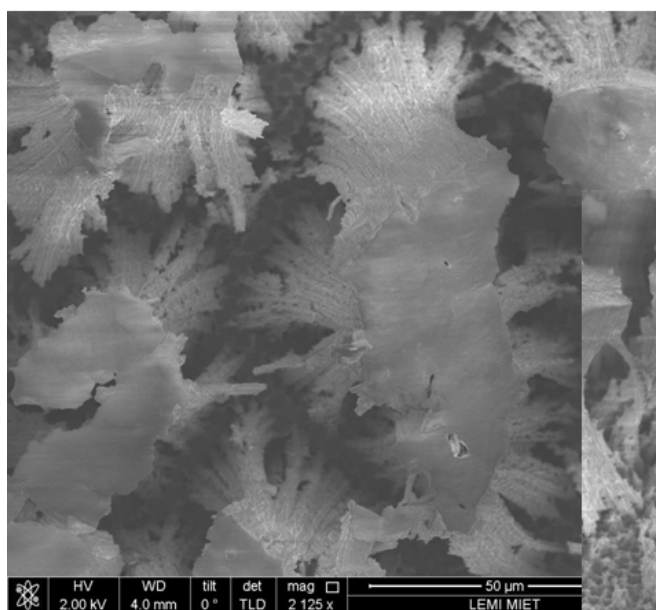
Для электроосаждения никеля использовали раствор двуххлористого никеля различной концентрации, охватывающий интервал от 0,1 до 5 %. Для приготовления электролита использовали раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в деионизованной воде. Приготовленный раствор заливался в ячейку, непосредственно, после формирования и промывки пористой поверхности деионизованной водой без разбора ячейки. Электроосаждение никеля проводилось в условиях как подсветки образца, так без подсветки. Засвечивание проводилось с тыльной стороны образца через технологическое отверстие. Ток и концентрация электролита в процессе эксперимента варьировалась в пределах $0,1\text{--}2 \text{ мА/см}^2$ и 0,1 до 5 %, соответственно.

Микроструктура поверхности исследуемых образцов изучалась на све-товом микроскопе LATIMET-20, атомно-силовом микроскопе АСМ Solver Pro и электронном микроскопе Helios 650. Толщина пористого слоя определялась по торцевому сколу протрав-ленных кремниевых структур.

Точность определения толщины пористого слоя и диаметра пор не превышала 2 %. Исследование на АСМ проводились в полуконтактном режиме с применением зондов марки FP20Pt.

Поверхность структур с осажденным никелем носит сильно выраженный рельефный характер, что резко выделяет эти структуры из структур полученных осаждением не пористой поверхности. На рис. 1 приведены РЭМ изображения поверхности пористого кремния. Анализ изображений показывает, что пористый кремний по всей толщине состоит из наноразмерных нитей, которые в свою очередь состоят из нанокристаллов. Полученные структуры пористого кремния на снимках растресканы, это связано с тем, что исходные структуры являются сильно напряженными и с течением времени эти напряжения релаксируют с образованием трещин. Тем не менее по торцевым сколам островков хорошо просматривается микроструктура пористого кремния. На рис. 2 представлено РЭМ изображение фронтального и торцевого вида структур пористого кремния, после электроосаждения никеля в электролите состава 1 % NiCl_2 в воде при плотности тока 1 мА/см^2 в течении 20 мин.

Фронтальный вид



Вид торца структуры

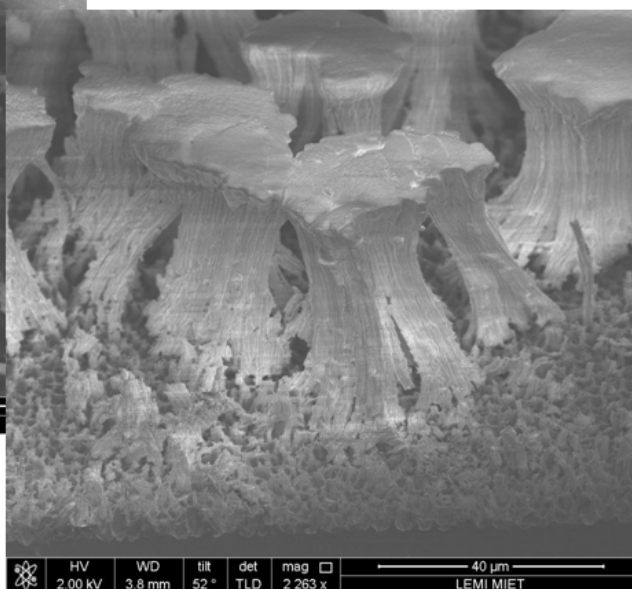
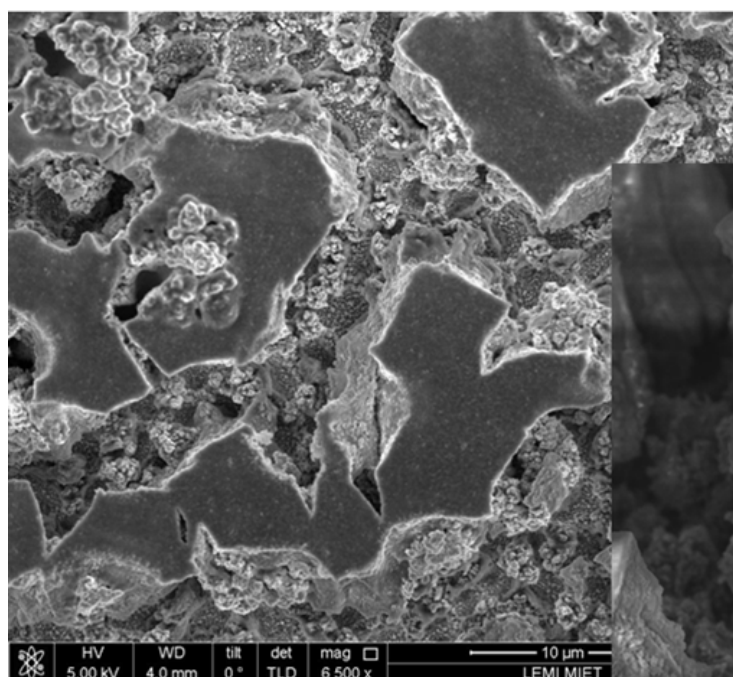


Рисунок 1. РЭМ-изображения поверхности пористого кремния, полученного при режимах (р-р. 1:1= $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, плотность тока 20 мА/см^2 , $T=300 \text{ К}$, $t=10 \text{ мин.}$)

Фронтальный вид



Вид торца структуры

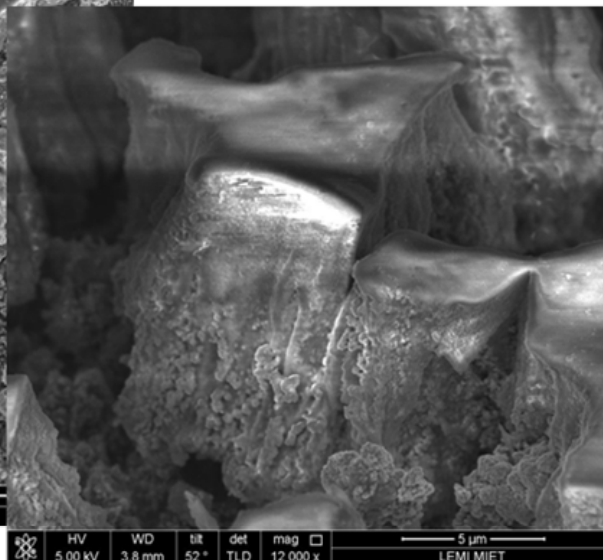


Рисунок 2. РЭМ-изображения поверхности пористого кремния после электроосаждения железа в 2 % растворе NiCl_2 в воде при плотности тока 1 mA/cm^2 в течении 20 мин.

Анализ состава измеренного вдоль торцевого скола показал наличие никеля по всей толщине образца. Растресканный характер интеркалированной пленки пористого кремния указывает на то, что, как и в случае чистого пористого кремния, структура после интеркаляции остается напряженной. Последующая релаксация напряжений приводит также к растрескиванию структуры. Следует отметить, что интеркаляция никеля в пористый кремний при концентрациях электролита менее 1 % практически не наблюдается.

Морфология поверхности пористого кремния, после осаждения никеля а также сам процесс осаждения, на наш взгляд, в существенной мере, зависят от микроструктуры пористого слоя.

PREPARATION AND INVESTIGATION OF POROUS NICKEL-SILICON NANOCOMPOSITES

Gaev D.S.¹, Bashiev A.H.¹, Kaygermazov A.I.¹, Gaeva Z.C.²

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

²High-mountain geophysical institute, Nalchik

Experimental structures of porous Silicon nickel Nanocomposites. Studied their mikrostrukturnye characteristics. It is shown that surface morphology of porous Silicon after deposition of nickel as well as deposition process itself, in our opinion, substantially, hang from the microstructure of porous layer.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА

Калмыков Р.М., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

kalmykov.rustam@yandex.ru

Предложен способ получения полупроводниковых материалов на основе теллурида свинца. В отличие от известных способов, сплавы синтезируются под флюсом при равномерном перемешивании расплава.

Ключевые слова: теллурид свинца, термоэлектрический материал, селенид кадмия, рентгенофазовый анализ, акустические волны.

Полупроводниковые свойства синтезированных кристаллов в значительной степени определяются особенностями их фазовых диаграмм [1]. Анализ фазовой диаграммы состояния теллурида свинца показывает, что данное полупроводниковое соединение относится к веществам, которые могут существовать при неточном стехиометрическом соотношении компонентов. При этом состав, обладающий максимальной температурой плавления, не совпадает со стехиометрическим.

В связи с этим в настоящей работе представлены методические особенности приготовления сплавов на основе теллурида свинца и разработка наиболее оптимального способа получения данных соединений с наименьшими затратами.

Температура плавления эвтектики $Pb + PbTe$ практически равна температуре плавления свинца (концентрация теллура в эвтектике составляет 0,05–0,1 вес. % Te). $PbTe$, образующийся в результате взаимодействия свинца с теллуrom, плавится с открытым максимумом при 924 °С и имеет интервал гомогенности, пределы которого изменяются в зависимости от температуры и скорости охлаждения. Теллурид свинца при температурах 500–600 °С является относительно летучим веществом и в процессе сублимации, и особенно дистилляции в вакууме, заметно испаряется [2].

Особенности фазовой диаграммы теллурида свинца существенно затрудняют приготовление однородных кристаллов, близких к стехиометрии. Только в одной точке системы, которая соответствует максимальной температуре плавления, жидкая фаза при затвердевании сохраняет свой состав и только для этого состава однородные слитки можно получить любым методом кристаллизации из расплава. Во всех остальных точках системы, в том числе и в стехиометрической, отличие состава расплава от состава твердой фазы приводит к постепенному изменению состава слитка в процессе кристаллизации.

При затвердевании теллурида свинца, у которого максимальная температура плавления смещена в сторону халькогена, изменение состава имеет следующий характер: сначала выпадают кристаллы р-типа (с избытком теллура), затем состав кристалла меняется в сторону увеличения содержания свинца и проводимость может изменить свой знак с дырочной на электронную. При приготовлении халькогенидов свинца кристаллизация расплава приводит к получению стехиометрического материала только в том случае, если состав расплава имеет определенный избыток одного из компонентов и поддерживается постоянным в течение всего процесса кристаллизации. Для увеличения однородности кристаллов и приближения их состава к стехиометрическому используется термическая обработка образцов при определенных температуре и давлении паров летучего компонента.

Технологическими особенностями синтеза халькогенидов свинца являются следующие обстоятельства:

- 1) высокая летучесть одной из компонент соединения (серы, селена, теллура);
- 2) сильная испаряемость и диссоциация соединений при температуре плавления;
- 3) влияние кислорода на свойства материалов и на сам процесс плавления.

Учитывая эти технологические факторы, процесс синтеза теллурида свинца проводился под высокотемпературным флюсом особой чистоты. При температуре плавления теллурида свинца бура представляет собой прозрачное стеклообразное покрытие на поверхности расплава, которое не мешает визуальному наблюдению за процессом кристаллизации. Бура успешно применяется в интервале температур 800 – 1150°C. Над слоем жидкого флюса создается давление инертного газа, что помогает предотвратить испарение материала в процессе синтеза.

Для исследования были синтезированы образцы PbTe с добавками CdSe различных мольных концентраций (0,5 мол.%, 1 мол.%, 2 мол.%, 3 мол.%, 5 мол.%, 7 мол.%, 10 мол.%). При этих концентрациях и температурах ниже 900 К диаграмма состояния исследуемой системы в литературе не обнаружена. Более подробную информацию о фазовой диаграмме состояния можно найти в литературе [3].

В наших исследованиях были использованы свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и селенид кадмия особой чистоты в форме дисперсного порошка размером 28–35 мкм. Процесс синтеза проводился под высокотемпературным флюсом в атмосферной среде при температуре выше 1200 К. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию акустическими волнами частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт в течение 30 мин [4]. Затем расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 1203 К. Полученный расплав охлаждался со скоростью порядка 130 град/мин до температуры 823 К, после чего подвергался изотермическому отжигу в течение 8 часов.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН–6 центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ.

Из полученных результатов следует, что при добавлении примеси CdSe порядка 0,5 мол.% в исходную шихту теллурида свинца наблюдается образование новых фаз. Структура образующих фаз имеет такую же симметрию, как и исходное нелегированное соединение PbTe, гранецентрированную кубическую решетку с классом симметрии $Fm\bar{3}m$. Однако по отношению к чистому соединению значения параметра решетки в этих фазах уменьшаются. При увеличении концентрации до 1 мол. % наблюдается повышение значения параметра решетки двух фаз, которые также присутствуют в образце с содержанием 0,5 мол.% CdSe ($Cd_{0,16}Pb_{0,84}Te$ и $Pb(Se_{0,18}Te_{0,82})$).

При увеличении концентрации легирующей примеси CdSe до 2 и 3 мол. % формируются новые фазы CdTe и $Cd(Se_{0,6}Te_{0,4})$. Эти фазы имеют гранецентрированную кубическую и примитивную гексагональную симметрии с пространственной группой $F\bar{4}3m$ и $P6_3mc$, соответственно. При этом параметр решетки a фазы CdTe растет с возрастанием концентрации примеси: $a = 6,480 \text{ \AA}$ для 2 мол. %, $a = 6,530 \text{ \AA}$ для 3 мол.%, а значения параметров решетки a и c фазы $Cd(Se_{0,6}Te_{0,4})$ остаются постоянными, и составляют $4,404 \text{ \AA}$ и $7,205 \text{ \AA}$, соответственно.

С увеличением концентрации CdSe параметры кубических решеток образующих фаз сначала уменьшаются при 0,5 мол. % CdSe, затем возрастают в идентичных фазах и при концентрациях 2 и 3 мол. % образуются еще фазы с гексагональной симметрией.

Дальнейшее увеличение концентрации примеси CdSe до 5 мол. % не приводит к образованию новых молекул и имеющаяся в этом образце фаза $Cd(Se_{0,6}Te_{0,4})$ характеризуется теми же параметрами a и c , что и для PbTe при концентрациях CdSe 2 и 3 мол. %. Максимальное содержание концентрации CdSe до 10 мол.% характеризуется наличием молекулы $(Cd_{0,15}Pb_{0,85}) \cdot (Se_{0,15}Te_{0,85})$, которое характерно и для образца PbTe с содержанием 0,5 мол. %.

Из полученных данных следует, что в молекулах новых образующихся фаз, в которых преобладают содержания Cd и Se, наблюдается изменение сингонии решетки. Причем, чем больше концентрация этих примесных атомов, тем меньше параметр решетки a . Следует отметить о нарушении кристаллической решетки материала.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ за проведенный рентгенофазовый анализ исследуемых образцов.

Литература

1. 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.
2. Д.М. Чижиков. Теллур и теллуриды. М.: Изд-во «Наука», 1966г., с.286.
3. Раевский С.Д., Збигли К.Р., Казак Г.Ф., Прунич М.Д. Диаграмма состояния системы PbTe – CdSe // Неорганические материалы. Т. 19, № 6, 1983, с. 889–892.
4. Патент РФ №2642890 от 29.01.2018 г. Кармоков А.М., Калмыков Р.М. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца.

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE CHANGE IN THE COMPOSITION OF ALLOYS BASED ON LEAD TELLURIDE

Kalmykov R.M., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

kalmykov.rustam@yandex.ru

The method for producing semiconductor materials based on the lead telluride is proposed. Unlike the famous methods, alloys are synthesized under a flux with uniform mixing of the melt.

Keywords: *lead telluride, thermoelectric material, cadmium selenide, X-ray phase analysis, acoustic waves.*

NANOCOMPOSITE MATERIALS FOR 3D MICROMECHANICAL COMPONENTS

V. Kurmashev, I. Timoshkov, A. Sakava, V. Timoshkov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

In this research we report the features of nanocomposite materials electroplating integrated with UV-photolithography for microelectromechanical system (MEMS) applications. One of the most important characteristics to assess the MEMS quality is their reliability. To enhance MEMS reliability we propose to use electroplating of nanocomposite materials in combination with UV-photolithography of thick layers. Composite materials based on Ni, Cu, Co-P with ultrafine nanoparticles were electroplated. Improved characteristics of such nanocomposite materials makes them well applied for moving parts of different MEMS.

Keywords: *electroplating, nanocomposite materials, MEMS, LIGA, 3D components.*

1. Introduction

Currently one of the most intensively and rapidly developing areas in the world industry is microsystem technology. Reducing weight and size parameters, energy consumption and the cost of microdevices has greatly expanded the application of microsystems technology.

However, for MEMS fabrication it is one of the main problems to provide high-precision micro-components (such as HARMS - high aspect ratio microstructures) with high performance. This requires a fundamentally new both structural, functional materials and technologies and solutions [1]. To solve this problem integration of nanocomposite materials electroplating with UV lithography based on SU-8 photoresist is proposed.

SU-8 is permanent negative-tone ultra-thick photoresist developed by IBM. Application of the SU-8 photoresist is conditional on its excellent properties. The thickness of the structures based on the photoresist is reach to 1000 μm , an aspect ratio is up to 40:1, and optical transmittance in the visible light is near (95-98)%. Due to its excellent mechanical properties, stability, homogeneity and high chemical resistance SU-8 is used in microelectronics as a functional material, micromold material and for encapsulation of semiconductor elements. This photoresist is a unique material, which allows to obtain complex 3D structures of the MEMS elements, pressure sensors, waveguides, filters (GHz range), biosensors, etc. Optical properties cause its application in optoelectronics (microlenses, optical filters).

One the most widespread application of the SU-8 photoresist is moulding in LIGA and LIGA-like technologies. LIGA is an integration of lithography,

electroplating, and moulding processes. The only difference between LIGA and LIGA-like technologies lies in the source of exposure during lithography process. In LIGA X-rays produced by a synchrotron are used. In adopted for standard microelectronic equipment LIGA-like technology ultraviolet light is applied. First of all patterned micromould is fabricated by UV-lithography of the SU-8 photoresist through the mask. The next step is electroplating of metal or alloy into the micromould. After that the photoresist is removing. Thus, we obtain metal microstructure with required configuration.

Electroplating of nanocomposite materials instead of homogeneous metals allows to obtain microstructures with enhanced properties. Nanocomposite materials; in particular, codeposited metals and alloys with inert hard nanoparticles by electrochemical or electroless processes can solve the problem of wear and friction of mechanically moving and load carrying elements of micro and nano dimensions. Composite materials have unique properties that not typical for each phase apart. Varying metal matrix and second dispersed phase the following properties of composite coatings can be improved: hardness, wear-resistance, coefficient of friction, and corrosion-resistance and exposure endurance to aggressive environments. Synthesis of composite coatings by electrolytic codeposition is promising in terms of its low cost, simplicity, and adaptability for different industrial processes [2].

2. UV lithography of SU-8 photoresist

To fabricate micromoulds in LIGA-like technology we use photoresists SU-8 2150 and SU-8 3050 on various substrates (glass, ceramic, metal, ITO, etc.). To remove all organic contaminants from the substrates chemical cleaning and UV treatment were used. Chemical cleaning was carried out in peroxysulfuric acid, which is a mixture of a 25% hydrogen peroxide and 98% sulfuric acid in a ratio of 1:2. More feasible method is UV treatment with the use of Photo Surface Processor PL16-110D. Cleansing process consists of three steps. The first is ozone generation from atmospheric oxygen at a wavelength of 184.9 nm. The second step is ozonolysis, when atomic oxygen is generated at a wavelength of 253.7 nm. The final step is decomposition of organic pollutants. Atomic oxygen has a strong oxidative activity which helps it to react with pollutants and to form reaction products. This products, such as water, carbon dioxide, etc., then are simply evaporated.

Thin Omnicoat sublayer and thick photoresist layer was spincoated in two-stage mode by VTC-100 Spin Coater (MTI Corporation, USA). Dependence of coating thickness on rotational velocity, time, and temperature were determined.

One of the most important processes during fabrication of thick micromoulds is soft baking. It provides evaporation of the solvent from the photoresist. Soft backing was conducted on a hot plate Wise Stir MSH-D (Labortechnik, Germany).

Exposure of the SU-8 photoresist was performed by the contact lithography through a mask in the 365 nm wavelength. UV-LED module Lightningcure

LC-L2 (Hamamatsu, Japan) was used as a light source. To expose photoresist layers with the thickness of 100-250 μm exposure energy was 250-300 mJ/cm^2 .

Post exposure backing (PEB) carried out right away exposure. During PEB the absorption of the radiation by initiator occurs. It leads to local photochemical reactions, providing crosslinking of the polymer. Crosslinked regions are insoluble in the subsequent development process and uncured polymer removing.

To avoid spreading of the structures because of melting and also to reduce mechanical stresses next temperature mode was selected. Substrate was placed on a hotplate preheated to 65 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min and then heated to 95 $^{\circ}\text{C}$ at 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and stand at 95 $^{\circ}\text{C}$ for 15 min.

To remove the unpolymerized parts of the photoresist organic SU-8 Developer (Microchem Corp, USA) was used. After further hard backing at 150 $^{\circ}\text{C}$ micromoulds become chemically and mechanically resistant.

In the result micromoulds with the thickness from 30 to 250 μm and minimum feature size of 10 μm were obtained (Fig. 1, 2).

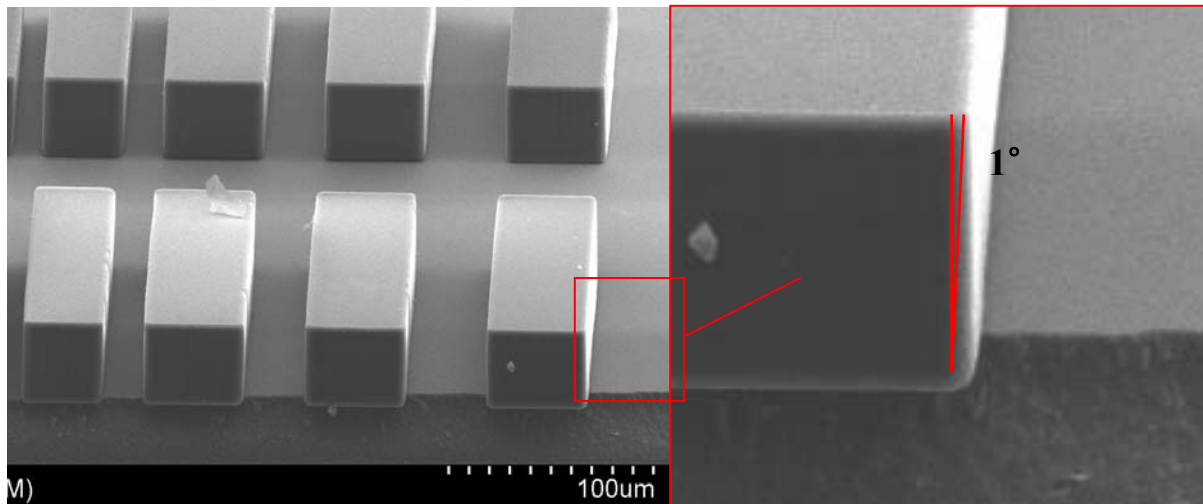


Fig. 1 – SU-8 microstripes with the thickness of 50 μm with 1 $^{\circ}$ tilt angle of the sidewalls

The structures were analysed by scanning electron microscopy (SEM) using a field emission scanning electron microscope Hitachi S-4800. They characterized by a high aspect ratio, vertical sidewalls with low roughness. The tilt angle of the side walls is $\pm (1-3)^{\circ}$.

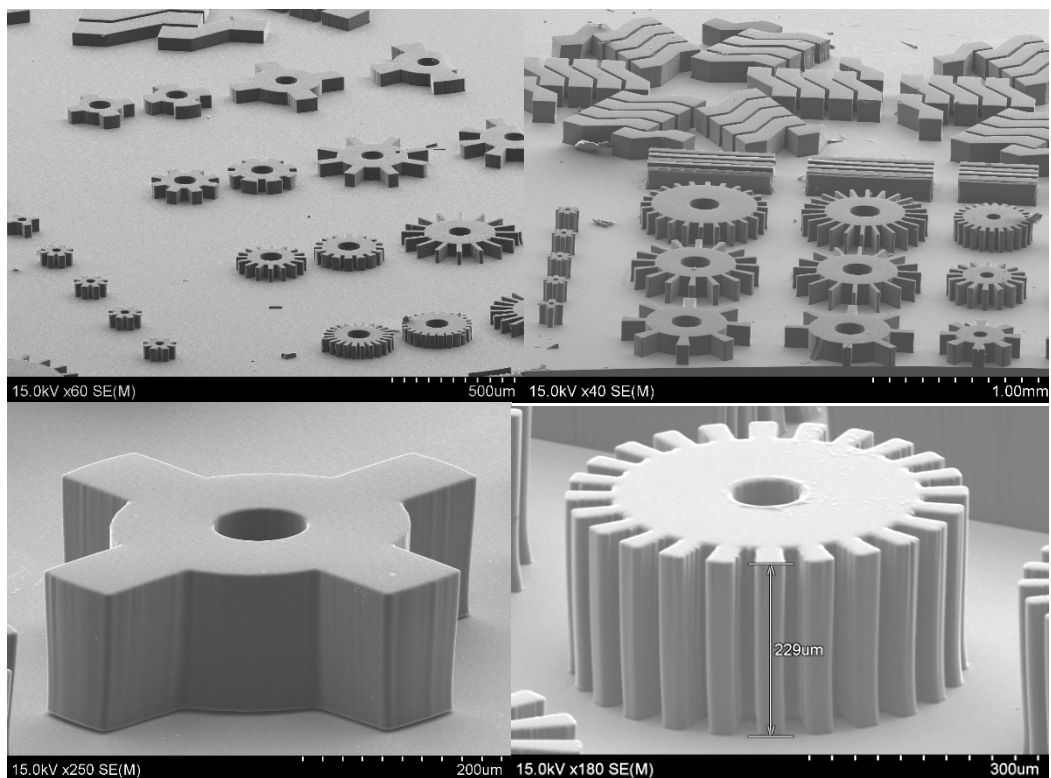


Fig. 2 – SU-8 based MEMS elements

3. Electroplating of nanocomposite materials

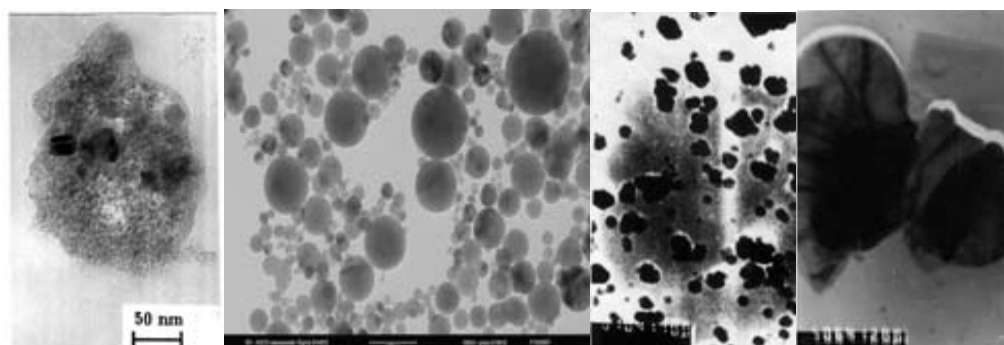
Electroplating of nanocomposite coatings from electrolyte-suspensions in micromolds was conducted to fabricate MEMS structures high reliability.

Nanocomposite coatings containing ultra-fine particles were plated from sulphate, glycine, acetic, and Watts bathes. Codeposition process was carried out in the electrolytic cell of flow type [3].

Concentration of ultra-fine particles was varied from 0 to $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (dry substance). Diamond, alumina and aluminium monohydrate ultra-fine particles and BN microparticles were used (Fig. 3).

Average size of nanodiamond particles was 7 nm, alumina – 47 nm, aluminium monogidrate - 20 nm and boron nitride – 1 μm .

Nickel coatings are deposited from the bath: nickel sulfamic-acid water – 400-420 g/l, boric acid – 35-40 g/l, saccharin natrium salt – 0,5-1 g/l, surfactant – 0,2-2 g/l, ultra-dispersed particles – 2-10 g/l, temperature – 38-42 °C, current density – 2,2-2,5 A/dm^2 , pH – 4,0-4,2. Deposition rate was 30 $\mu\text{m}/\text{h}$. Optimal concentration of ultra-dispersed particles is defined experimentally: Al_2O_3 - 4,0 g/l; UDD – 2,0 g/l, AlOOH – 5,0 g/l.



a) Nanodiamond b) Alumina c) Aluminium d) Boron nitride monohydrate

Fig. 3 – Inert particles used for codeposition

The amount of codeposited particles was determined both by integral Coulometric analysis on express analyser AH-7529 (USSR) and by local Auger spectroscopy (PHI-660 Perkin Elmer Corp., USA). The Vickers microhardness of coatings was measured at a load of 0.5 N with MICROMET-II (Buehler-Met, CH). The structure of the deposits was explored by TEM (EM-125, USSR). The coefficient of friction and the wear were evaluated by a FRETING II test machine (KU Leuven, Belgium). Wear volumes were estimated by RM600 laser profilometry (Rodenstok) after 100,000 fretting cycles.

One of the main characteristics of nickel deposits is internal stress. Big stress can be reason of crack formation at deposition process or operation. Strain and compressing stress is typical for nickel deposits. Sign of stress to a great extent depends on dopes in electrolyte. Its value is up to nature of electrolyte. Deposits form sulfate electrolyte has high internal stress, while from sulphamate electrolyte – small stress [4]. Internal stress in nickel deposits depends on concentration of basic components in electrolyte. It's determined that tendency to decrease internal stress to zero with following transfer to compressing tensions is observed in sulphamate electrolyte with concentration change of nickel salt from 100 till 800 g/l. Significant change was in concentration range 350-650 g/l. Boric acid don't influence almost on properties of nickel deposits. Variation of pH in solution has big influence on value of internal stress. Minimum of stress displaces to range of higher pH with lowering of nickel amidosulfate concentration. Internal stress of deposits decreases with increase of electrolyte temperature. There is small stress at deposition temperature 60°C. It can be explained by crystal enlargement at high temperature.

Hardness of nickel deposit depends on nickel amidosulfate concentration slightly. But it changes noticeably with increase current density and pH of electrolyte. It can be explained by structural changes of deposit. Structure refinement is observed at increase of pH. It goes with increase of hardness. Hardness decreases sharply at high current density. It increases insignificantly at current density 1-5 A/dm². Hardness of nickel deposits reduces on 15-20 per cent with increase of electrolyte temperature from 20 till 60 °C as a result of enlargement

of its structure. Hardness increases at addition in electrolyte organic additives, which promote to refinement of structure. These additives are saccharin, benzenesulphide, propargyl alcohol. Hardness can be increased till 600-700 kg/mm² by codeposition nickel with ultradispersed particles.

High aspect ratio 3D vertical metal structures were obtained in two stages. At first, a layer with a high conductivity of 50 Å to 300 Å thickness was formed. On the second stage, electrochemical deposition was carried out using two technological regimes: potentiostatic and galvanostatic.

Conductive channels formed in insulating blind holes in 2 µm thick silicon oxide. The diameter of the holes is 0.35-3.5 µm, the pitch is 0.5-7 µm, the matrix contains 20,000 to 750,000 contacts (Fig. 4, 5).

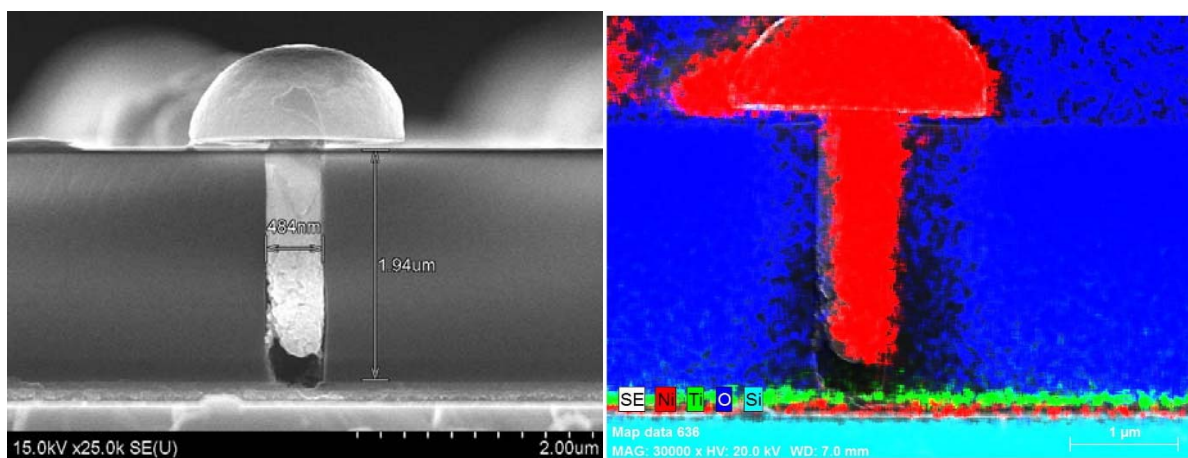


Fig. 4 – SEM and AFM of Ni based 3D structure with 0.5 µm diameter and 2 µm thick

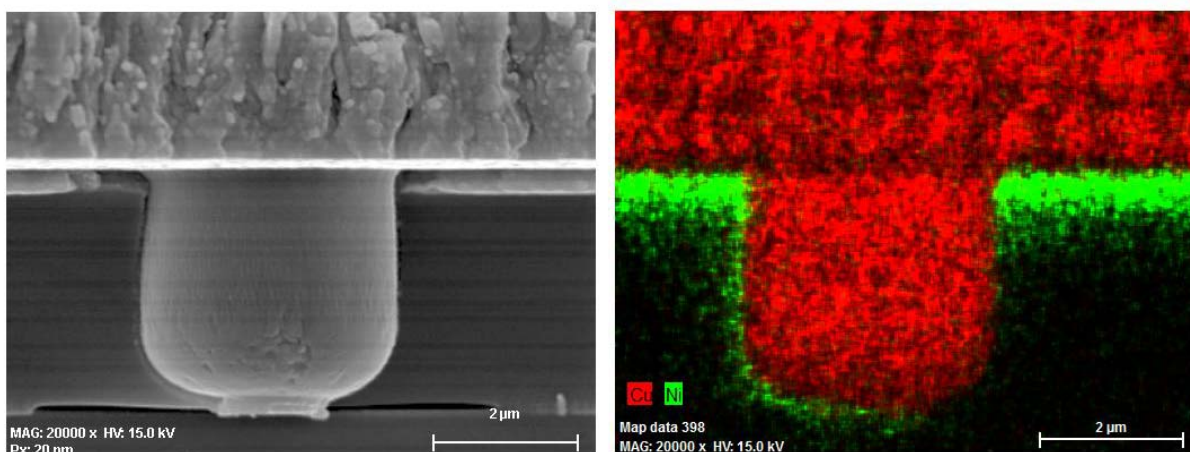


Fig. 5 – SEM and AFM of Cu based 3D structure with 2 µm diameter and 2 µm thick

The holes were filled with copper and nickel through vacuum technologies, electroplating and integrated processes. The use of such processes provide catalytic activity and compatibility with the integrated technological process.

The influence of hydrodynamic conditions on the filling of structures was investigated. It was determined that the filling quality is significantly improved by varying from static to laminar and, further, to turbulent regime.

The samples were studied by optical and SEM microscopy. EDX analysis was performed to establish the chemical composition. The volume resistances were measured by the four-probe method using the IUS-3 instrument.

Among the tested coatings, composite nickel coatings containing ultra-fine diamond particles show a lower coefficient of friction (Fig. 6). The amount of particles in the coatings affects the wear rate (Fig. 7).

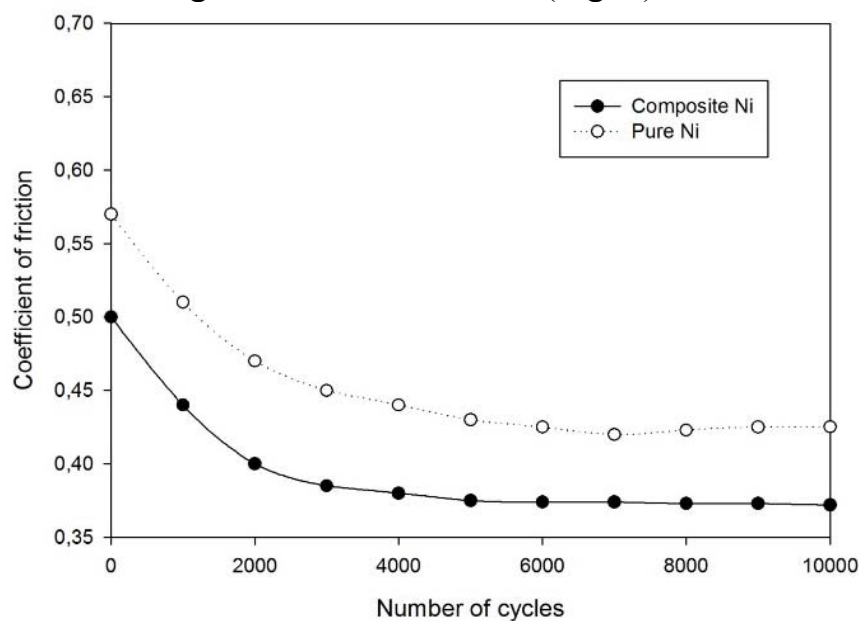


Fig. 6 – Coefficient of friction for pure and nanocomposite Ni

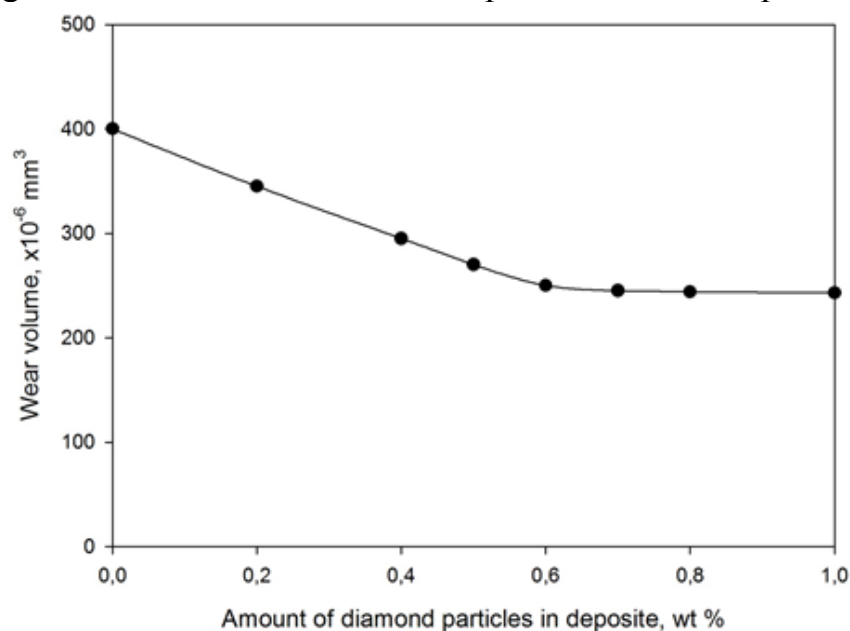


Fig. 7 – Wear volume for nanocomposite coating

Friction, wear and corrosion are the key problems for MEMS with real mechanically moveable elements. Codeposition processes allow getting nanocomposite elements with high operate reliability: wear resistance increased in 2-2.5 times, microhardness increased in 2 times, coefficient of friction and corrosion current were reduced factor 1.5 and 1.6 respectively. Fig. 8 shows several MEMS nanocomposite elements fabricated by LIGA-like technology.

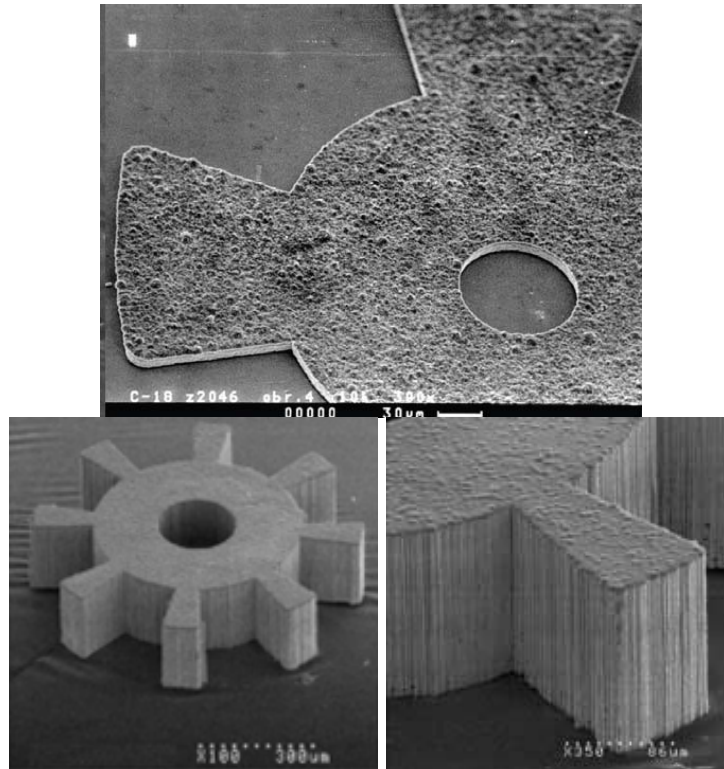


Fig. 8 – SEM images of nanocomposite microrotors

4. Conclusions

In this work the LIGA-like technology for MEMS fabrication was described. The use of unique SU-8 photoresist allows to obtain patterned micro-molds of MEMS elements with the thickness of 30 to 250 μm and minimum feature size of 10 μm . By varying the parameters of the lithography process HARMS with tilt angle of the side walls equal to 1° was fabricated as well as 3D microstructures with tilt angle of the side walls of 30° .

To obtain microstructures with high operate reliability nanocomposite materials with inert micro- and nanoparticles were electroplated and tested.

References

1. Kelley, R. L. Materials Research in FY 2015 Budget *Materials Research Society* 26 2015, pp. 259-264.

2. Jiang, K. Electrochemical co-deposition of metal-nanoparticle composites for microsystem applications *Cutting-edge nanotechnology* ISBN 978-953-7619-93-0 2010 pp. 391-411.
3. Timoshkov, I., Kurmashev, V., Timoshkov, V., Sakava, A. Precision 3D microstructures fabricated by LIGA-like technology for MEMS components *Nano and Microsystem Technology* №10 2014 pp. 40-43.
4. Mezlini, S., and others. Correlation Between Tribological Parameters and Wear Mechanisms of Homogeneous and Heterogeneous Material *Tribology Letters* 33 (2) 2009 pp.153-159.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ 3D ЭЛЕМЕНТОВ МИКРОМЕХАНИКИ

Курмашев В. И., Тимошков Ю. В., Сакова А. А., Тимошков В. Ю.

Белорусский Государственный Университет
Информатики и Радиоэлектроники, Минск

В данной статье описаны особенности электрохимического осаждения нанокomпозиционных материалов в интеграции с УФ-фотолитографией для применения в микроэлектромеханических системах (МЭМС). Одной из основных характеристик оценки качества МЭМС-структур является их надежность. Для повышения надежности МЭМС предлагается применение технологии электрохимического осаждения совместно с УФ-литографией толстопленочного фоторезиста. Описана технология электрохимического соосаждения композиционных материалов на основе Ni, Si, Co-P с ультрадисперсными наночастицами. Благодаря улучшенным характеристикам таких нанокomпозиционных материалов их применение для движущихся элементов МЭМС является очень перспективным.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, нанокomпозиционные материалы, МЭМС, LIGA-технология, 3D структуры

СЕКЦИЯ 3
ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ,
МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

О ВЛИЯНИИ ОСВЕЩЕНИЯ ПРИ ИОННОМ
ТРАВЛЕНИИ ФОТОПРОВОДНИКА НА ЕГО СОСТАВ
Шишкин М.И., Захаревич А.М., Гавриков М.В., Роках А.Г.

Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

На поверхность фоторезистора PbS воздействовали ионами аргона в темноте и при освещении лампой накаливания. Исследование морфологии и химического состава поверхности показало, что в местах травления образуются выступы с диаметром острий 40-50 нм, состав которых в области травленной на свету изменялся. С помощью сканирующего туннельного микроскопа идентифицированы электрофизические параметры мишени характерные для травленных областей.

При вторично-ионной масс-спектрометрии существенно модифицируется поверхность мишени. Ранее обнаружено, что при измерении профиля распыления в фотопроводящих высокоомных пленках твердых растворов CdS-PbS воздействие освещения существенно меняет выход вторичных ионов [1,2,3] и, следовательно, освещение может вносить свой вклад в изменение рельефа и состава поверхности. Данный эффект был выявлен и изучен на этих пленках во многом из-за высокой кратности изменения их сопротивления на свету (2-3 порядка при освещении от лампы накаливания). Исследование распыления ионами в присутствии освещения промышленного фоторезистора PbS, несмотря на существенно меньшую кратность его фоточувствительности (3 на белом свету), имело бы смысл из-за сдвинутой в инфракрасную область спектральной чувствительности. Образцом для исследования служил фоторезистор марки ФСА-0, представляющий собой поликристаллический слой PbS толщиной порядка 1 мкм с золотыми контактами, располагающимися на стеклянной подложке. Защитный слой из органического лака перед ионным травлением растворялся в толуоле. Травление проводилось на масс-спектрометре Perkin-Elmer PHI 4300 пучком положительных ионов аргона с энергией 4 кэВ при токе пучка 0,8 мкА и диаметре пучка 1 мм в течение 1,5 часов в областях прилегающим к контактам, которые были заземлены. При травлении одной из областей на образец воздействовали белым светом (галогеновая лампа 60 Вт), а при распылении второй - образец находился в темноте. Данные электронной микроскопии демонстрируют, что на поверхности образца при ионном травлении формируются конусообразные выступы с диаметром основания 500 нм и остриями диаметром 40-50 нм (рис.1). Химический микроанализ показал, что в исходном (нетравленном) образце содержание свинца и серы было примерно одинаково и составляло 9-14 и 8-13 атомных % соответственно. В процессе травления, как на свету, так и в темноте наблюдалось

увеличение содержания свинца по отношению к сере примерно в два-три раза. Что касается кислорода, то его содержание в процессе травления сначала уменьшалось, а затем вновь увеличивалось. Сравнение состава травленной поверхности в области острий показало, что при травлении на свету содержание серы в них в 1,5-2 раза выше, чем при травлении в темноте. При этом содержание свинца может существенно (~10 %) меняться от точки к точке, а содержание серы остается примерно постоянным.

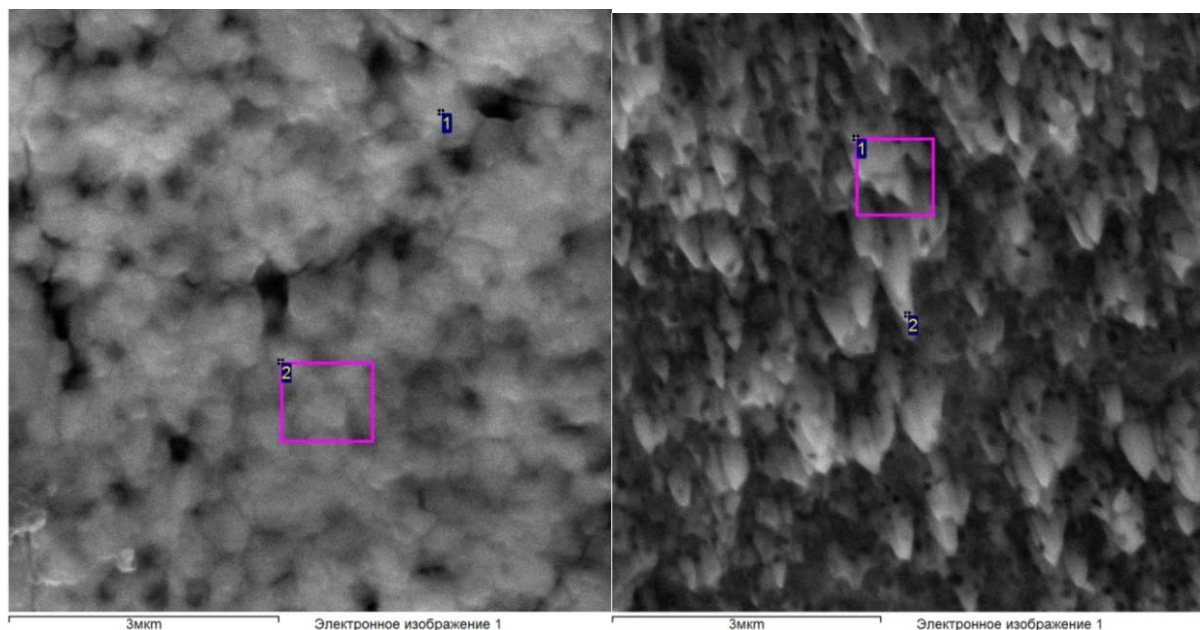


Рис. 1. Микроизображение нетравленной (слева) и травленной поверхности (справа) фоторезистора PbS

Исследовав форму и состав травленной и нетравленной поверхности, мы провели измерение туннельных вольт-амперных характеристик (ВАХ) в указанных областях для оценки ряда важных параметров, в т.ч. работы выхода электронов с поверхности. Для исследования использовался сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator2 в режиме сканирующей туннельной микроскопии с зондом из вольфрама, размер которого позволял взаимодействовать непосредственно с остриями мишени. Зонд подводился к поверхности образца на расстояние $d \sim 5$ нм, соответствующее напряжение было 0,4 В и ток - 0,4 нА. С помощью программного пакета Gwyddion анализировались зависимости $(dI/dU)/(I/U) - U$ (модуль спектра плотности состояний) [4], из которых можно было оценить ширину запрещенной зоны E_g (энергия определяется как qU , где q - элементарный заряд) и тип проводимости в разных точках образца, как в нетравленной, так и в травленной областях (рис. 2). Представленные зависимости показывают, что в травленных областях, помимо основной фазы PbS ($E_g \sim 0,4$ эВ), показанной на рис. 2а и характерной также для точек в нетравленной области, содержатся и более широкозонные фазы с запрещенной зоной $E_g \sim 1-1,5$ эВ (рис. 2б и в), по-видимому, связанные с окислами свинца [5].

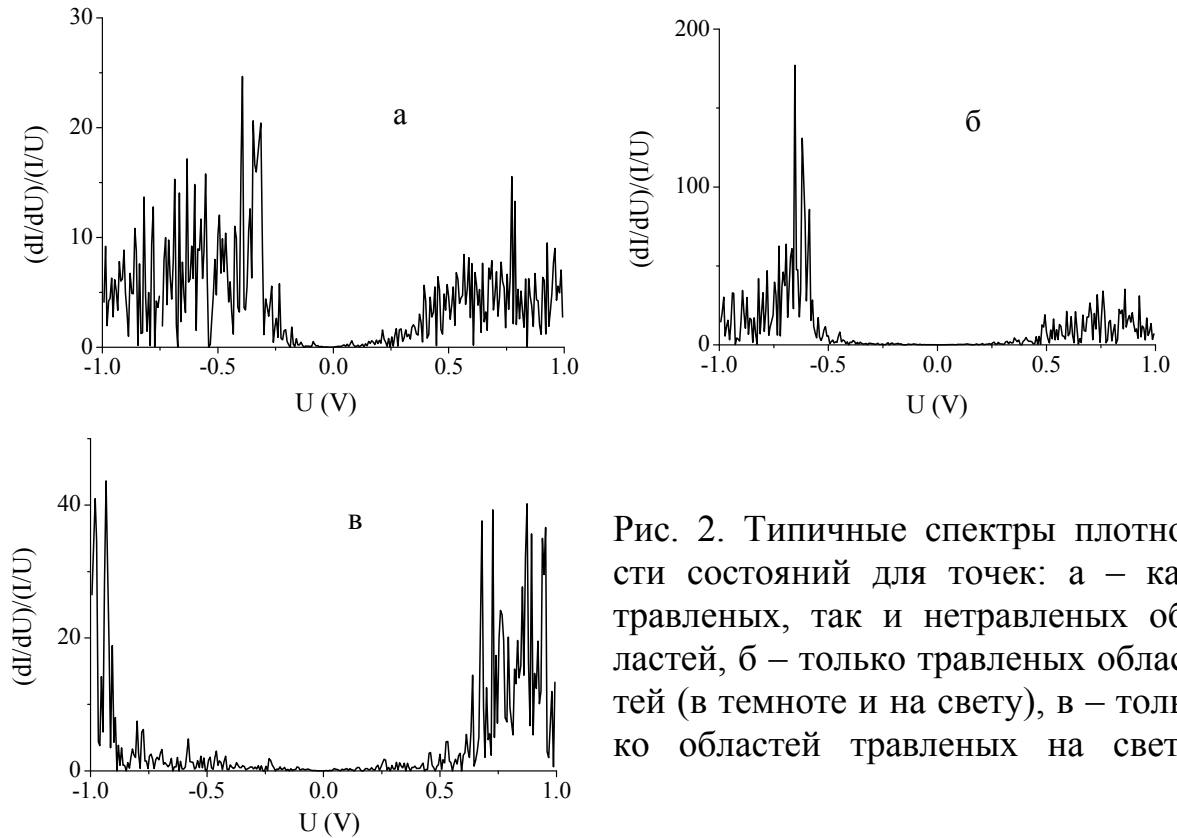


Рис. 2. Типичные спектры плотности состояний для точек: а – как травленных, так и нетравленных областей, б – только травленных областей (в темноте и на свету), в – только областей травленных на свету

Параметры, отвечающие за туннельный механизм низкополевой автоэлектронной эмиссии из зонда в образец полупроводникового материала и, наоборот, из образца в зонд, определяются из аппроксимации зависимостей $\ln(I/U^2) - U^{-1}$ (положительная ветвь ВАХ) и $\ln(I) - U^{-1}$ (отрицательная ветвь) (рис. 3) в соответствии с теорией Фаулера-Нордгейма

$$I = \frac{q^3 k^2 U^2 S}{8\pi h A_m d^2} \exp\left(-\frac{8\pi d \sqrt{2m_0 A_m^3}}{3hqkU} \Theta\right) \quad (1)$$

и Моргулиса-Стреттона [6]

$$I = qnS \left(\frac{kT}{2\pi m_0}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{8\pi d \sqrt{2m_0 A_s^3}}{3hqU} \Theta\right). \quad (2)$$

Здесь h – постоянная Планка, m_0 – масса электрона, Θ – значения функции Нордгейма, A_m , A_s – работа выхода электронов из металла и полупроводника соответственно, n – концентрация электронов в объеме полупроводника, S – площадь эмитирующей поверхности, d – расстояние между зондом и полупроводником, k – коэффициент, определяющий локальное усиление поля на острие $E = kU/d$ и рассчитываемого через соотношение геометрических размеров области эмиссии электронов из металлического и полупроводникового острий.

Как следует из рис. 3, эмиссия из зонда удовлетворительно описывается теоретически при напряжениях 0,7-1В, а из полупроводника при напряжениях 0,8-2 В.

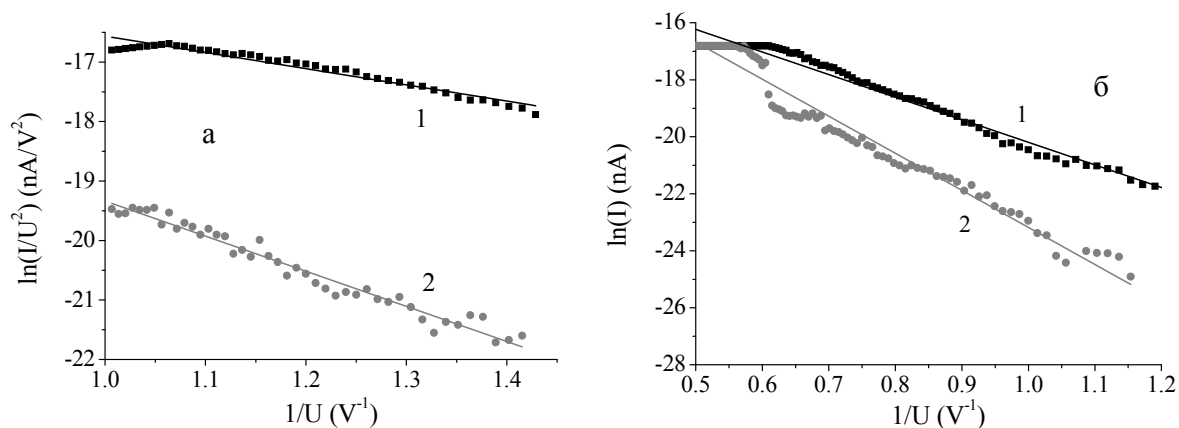


Рис. 3. Типичные ВАХ в точках из областей: травленной в темноте (1) и при освещении (2) в координатах Фаулера–Нордгейма $\ln(I/U^2)$ от U^{-1} : (а) и в координатах $\ln(I)$ от U^{-1} (б)

Из углов наклона и значений отсечки аппроксимирующих прямых ($1/U=0$) (рис. 3а) находится площадь эмиссии из зонда и относительный коэффициент усиления поля k в системе зонд-полупроводник, дающие в результате площадь протекания тока на поверхности полупроводника, а затем из углов наклона и значений напряжений отсечки по рис. 3б находится работа выхода электронов A_s и их концентрация n в полупроводнике. Вычисление при $A_m=4,55$ эВ, $\Theta=0,7$ дает линейные размеры протекания тока в полупроводнике ~ 10 нм, для травленной в темноте области (кривая 1) $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $A_s \sim 2$ эВ и травленной на свету (кривая 2) $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $A_s \sim 1$ эВ. Заниженные значения работы выхода, по сравнению с известным значением для объемного PbS ($\sim 3,5$ эВ[7]), еще предстоит объяснить, т.к. в наноразмерных остриях работа выхода, наоборот, должна увеличиваться на величину обратно пропорциональную их линейным размерам [8]. Полученные результаты позволяют говорить об эффективности влияния светового воздействия при модификации поверхности фоточувствительных полупроводников во время ионного травления, что может быть особенно полезно при работе с микро- и наноразмерными объектами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проектов 18-37-00085 мол_а и 16-07-00226 А.

Литература

1. Роках А.Г., Стецюра С.В., Жуков А.Г., Сердобинцев А.А. Зависимость скорости ионного распыления от изменения электронной работы выхода, вызванного освещением // ПЖТФ. – 2006. - Т. 32, № 1. - с. 58-64.
2. Роках А.Г., Матасов М.Д. Парадоксы фотопроводящей мишени и оптическое управление выходом вторичных ионов // ФТП. - 2010 – т.44, № 1. – с. 101-108.

3. Rokakh A.G., Serdobintsev A.A. et al. Optical control of ion sputtering // Handbook on Mass Spectrometry: Instrumentation, Data and Analysis, and Applications. Nova Science Publishers, Inc. - 2010. С. 325-344.
4. <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/graph-processing.html>
5. В.А. Извозчиков, О.А. Тимофеев. Фотопроводящие окислы свинца в электронике / - Ленинград: Энергия, 1979. - 144 с.
6. Н.В. Егоров, Е.П. Шешин. Автоэлектронная эмиссия (М., Интеллект, 2011) гл. 1, с. 24-41.
7. R.M. Oman. Work Function of Lead Sulfide // Journal of Applied Physics. - 1965. 36, pp. 2091 -2092.
8. А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн и др. Исследование зарождения квантово-размерных эффектов в полупроводниковых нанокристаллах сульфида свинца // Физикохимия поверхности и защита материалов – 2010 – т. 46, № 6, с. 563-568.

ABOUT INFLUENCE OF IRRADIATION AT ION ETCHING
OF THE PHOTOCONDUCTOR ON ITS STRUCTURE
Shishkin M.I., Zakharevich A.M., Gavrikov M.V., Rokakh A.G.

Saratov State N.G. Chernyshevsky University, Saratov

The surface of the PbS photoresistor was influenced with argon ions in the dark and at light. The research of morphology and chemical composition of surface showed that in sites of etching spikes with a diameter of points of 40-50 nm were formed which structure in the field of etched at light was changed. Electrophysical properties of the target typically characterized for etched areas were identified by means of the scanning tunnel microscope.

СПЕКТРАЛЬНО-СЕЛЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК НА КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ ДЛЯ НЕИНВАЗИВНЫХ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗАТОРОВ

Шишкин М.И., Ягудин И.Т.

Общество с ограниченной ответственностью «Реф-Свет», Саратов

Выполнено осаждение квантовых точек в микроканальную структуру в разном разбавлении и показано изменение их спектров фотолюминесценции по сравнению с исходным раствором. Распространение возбуждающего излучения в микроканальной структуре промоделировано в программном пакете Comsol Multiphysics. Изготовлен действующий образец источника.

Квантовые точки (КТ) являются перспективными для изготовления источников излучения с управляемым спектром, высоким квантовым выходом фотолюминесценции, узкой спектральной полосой в широком спектральном диапазоне, возможностью использования одного первичного источника возбуждения фотолюминесценции для получения разных спектральных полос излучения. Современные технологии позволяют получать коллоидные КТ в растворах с разбросами по размеру менее 5 %, что дает практически монохроматический характер свечения КТ [1]. Это делает интересным использование КТ во многих современных методах науки и техники, например, медицине, где требуются источники света со сложным спектральным составом, представляющим набор узких спектральных полос в видимой и ближней ИК области спектра [2].

Важными являются также структуры-носители и методы нанесения люминесцирующих КТ, где необходимо учесть гидрофобный или гидрофильный характер раствора коллоидных КТ, их концентрации, а также способы предварительной подготовки носителя КТ [3,4]. Авторам данной работы представляется перспективным использование для таких целей микроканальных структур (МКС), являющихся готовой сборкой множества микрокапилляров. МКС позволяют эффективно вводить и преобразовывать возбуждающее излучение, интегрировать и выводить люминесцирующий свет. В данной работе сделана попытка разработать и исследовать источник света с несколькими отдельно управляемыми спектральными полосами. Для этого использованы квантовые точки CdSe/CdS и PbS/CdS, изготовленные в ФГУП «НИИ ПА» (Дубна, рук. проф. Крыльский Д.В.), и МКС – ООО «НПП «НТС» (Саратов, рук. к.ф.-м.н. Скибина Ю.С.).

Предварительно было проведено исследование КТ и, главное, их поведения в процессе и свойства после нанесения на подложку. Установлено, в частности, что в процессе нанесения происходит самоорганизация расположения частиц и распределения по их размерам, которые увеличиваются по мере удаления от центра.

На рисунке 1 представлены спектры люминесценции слоев КТ CdSe/CdS – в пробирке (крайняя правая кривая) и осажденных на стеклянной подложке из суспензий в толуоле с разной объемной концентрацией (в процентах): 6; 3; 1.5; 1; 0.7; 0.5; 0.3. С уменьшением объемной концентрации частиц в суспензии спектральный максимум смещается в коротковолновую сторону, полуширина спектральной полосы практически не изменяется. Для объяснения этих результатов были проведены сравнительные измерения одной и той же партии частиц (КТ-CdSe/CdS, ~5 нм) в вариантах в пробирках и на подложках при разбавлении исходной суспензии растворителем в 4 раза. В вариантах в суспензии, при этом, получен сдвиг спектра в коротковолновую сторону примерно на 40 нм, увеличение интенсивности люминесценции в 5-6 раз, заметное сужение спектральной полосы. Для вариантов на подложке – противоположная картина: сдвиг спектра на 25 нм, уменьшение интенсивности на 20-25%, практически незаметное сужение спектральной полосы. Эти результаты указывают на то, что в суспензии определяющую роль играют процессы поглощения собственного излучения. В тонкой пленке эта роль – практически незаметна.

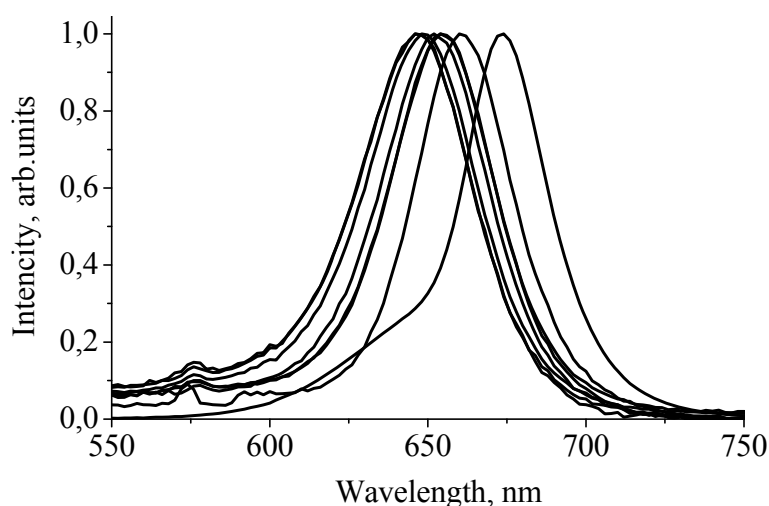


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции слоев КТ CdSe/CdS – в пробирке (крайняя правая кривая) и осажденных на стеклянной подложке из суспензий в толуоле с разной объемной концентрацией, последовательно справа-налево (в процентах): 6; 3; 1,5; 1; 0,7; 0,5; 0,3

Микроизображения, полученные на электронном микроскопе показывают, что осажденные на подложку КТ CdS-CdSe формируются в более крупные частицы, имеющие сферическую форму, а частицы более мелких размеров – в форме многогранников. Минимальный размер таких частиц 40 нм, а максимальный – примерно 200–300 нм. С уменьшением концентрации частиц пленка становится более однородной по размеру.

Исследование рельефа пленки, образованной высохшим раствором КТ на подложке, на сканирующем микроскопе NanoEducator в атомно силовом режиме показало, что перепады по высоте не превышают 30 нм, несмотря на то, что размер отдельных горизонтальных конгломератов могут достигать 1 мкм. Это может быть связано с тем, что органический субстрат, в котором находятся частицы, при высыхании частично испаряется, а частично высыхает и формирует своеобразную матрицу, в которой час-

тицы находятся в подвешенном состоянии. Отчасти это подтверждает отсутствие интерференционных максимумов на спектре пропускания пленки, что, по-видимому, связано со значительной толщиной и оптической неоднородностью покрытия КТ.

При создании источника из разных КТ необходимо, чтобы КТ с люминесценцией в более длинноволновом диапазоне были расположены ближе к центру МКС, чтобы свечение, исходящее от них свободно проходило через КТ с большей энергией квантов излучения и не поглощалось ими. Таким образом, в МКС можно получить спектрально многополосный источник, нанося КТ разного типа в определенной комбинации как одновременно через заданную «маску» на одном из торцов, так и собирая источник из отдельных трубочек, заполненных разными КТ.

Важным для полноценного функционирования источника является интенсивность его излучения и распределение световых лучей по длине МКС в зависимости от расстояния до возбуждающего источника. Исследовалась картина ослабления света кремниевым фотодиодом BPW 24R с диаметром светочувствительного элемента 4,5 мм. При этом фотодиод фиксировался жестко в специальный держатель, а МКС перемещалась вдоль него с помощью позиционной системы с шагом равным диаметру чувствительной площадки фотодиода. Измерения показали, что в пустой МКС свет, выходящий с боковой поверхности, убывает примерно в 10 раз на втором шагу перемещения, в сто раз – уже на восьмом шагу. В случае МКС, заполненной КТ, интенсивность выходящего света из боков изменялась примерно так же.

В программном пакете Comsol Multiphysics проводились расчеты для моделирования распространения света в МКС для случаев, когда каналы заполнены воздухом и люминофором с соответствующими показателями преломления и поглощения. При этом расчет ограничивался анализом распространения возбуждающего света и не учитывал распространения люминесцентного излучения, которое, как известно, распространяется согласно закону Ламберта одинаково во всех направлениях [5]. При моделировании ширина каналов выбиралась максимально возможной – 400 мкм, количество каналов было 5 и 19, торец структуры имел форму шестигранника. Источник света, имитирующий светодиод, располагался у одного из торцов и имел форму конуса с углом излучения 45° . Моделирование позволяло не только построить траектории выходящих лучей, но и увидеть распределение интенсивности света на самой модели и на ее виртуальных срезах в двумерной проекции (рис. 2).

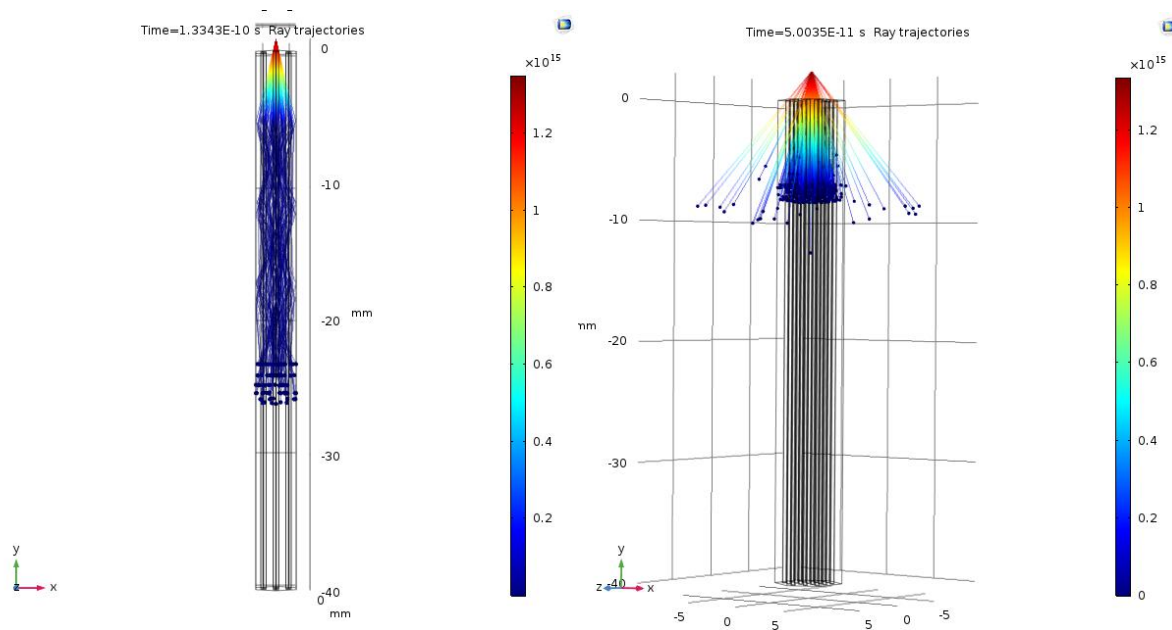


Рис. 2. Схема распространения лучей в МКС, содержащей 5 и 19 каналов соответственно, с тонким слоем CdSe

Воздушные прослойки в МКС оказывают двойное влияние на распространение лучей: с одной стороны, пустые каналы приводят к нарушению полного внутреннего отражения и выходу света из боковой поверхности, с другой, границы воздух–стекло между трубками приводят к обратному эффекту. В случае полного заполнения каналов КТ, что имеет место при их большой концентрации в исходном растворе, возбуждающий свет не выходит через боковые поверхности, полностью оставаясь в пределах МКС, но распространяется на расстояние около 10 мм. Наилучшим вариантом является МКС с малым числом каналов, при этом ее параметры могут быть скорректированы в случае использования, например, зеркального покрытия некоторых граней или задания формы торцов самой структуры в виде окружности, а не шестигранника.

С учетом полученных результатов исследования изготовлены действующие образцы источников. Типичная картина зоны выходного свечения МКС с квантовыми точками приведена на рис. 3.

Для наглядности съемка производилась при полном затемнении, кроме этого для полного отрезания возбуждающего фиолетового излучения применялся цветной оптический фильтр ОС-17. Работа продолжается с использованием КТ разного состава с высоким квантовым выходом для расширения спектрального диапазона.

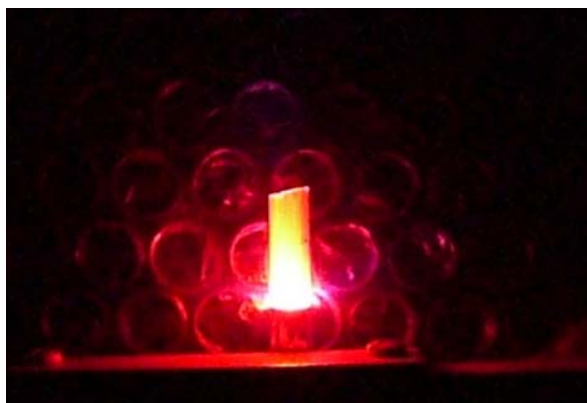


Рис. 3. Картина выходного свечения МКС с КТ CdS/CdSe при возбуждении фиолетовым светодиодом

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-07-01228-а и договора 11379 ГУ/2017 программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям.

Литература

1. Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин. Квантовые точки: синтез, свойства, применение. М: МГУ-ФМН. 2007. 34 с. <http://www.nanometer.ru/>
2. С.В. Дежуров, А.Ю. Трифонов, М.В. Ловыгин, А.В. Рыбакова, Д.В. Крыльский / Синтез высокостабильных коллоидных квантовых точек CdTeSe/CdS/CdZnS/ZnS, флуоресцирующих в БЛИК-диапазоне 650–750 нм // Российские нанотехнологии. Т: 11, № 5-6, 2016, С. 69-74.
3. П.В. Лебедев-Степанов, Р.М. Кадушников и др. / Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент // Российские нанотехнологии, т. 8, № 3-4, 2013, с. 5-23.
4. В.Е. Адрианов, В.Г. Маслов, А.В. Баранов, А.В. Федоров, М.В. Артемьев. Спектральное исследование самоорганизации квантовых точек при испарении коллоидных растворов. Оптический журнал. 78, 11, 2011, с. 11-19.
5. Д.В. Сивухин. Курс общей физики. Оптика. (М.: Наука, 1980)., с. 150.

SPECTRAL-SELECTIVE LIGHT SOURCE ON QUANTUM DOTS FOR NON-INVASIVE EXPRESS ANALYSIS

Shishkin M.I., Yagudin I.T.

Limited liability company «Ref-Svet», Saratov

The quantum dots are deposited in the microchannel structure in different solutions and the change in their photoluminescence spectra is shown in comparison with the initial solution. The propagation of the exciting radiation in the microchannel structure is modeled in the Comsol Multiphysics software package. An active source sample was produced.

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЙ
НАНОЧАСТИЦ УЗКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЖуков Н.Д.¹, Хазанов А.А.¹, Шишкин М.И.², Ягудин И.Т.¹¹ООО «Реф-Свет». Саратов²Саратовский государственный университет

Исследованы структурные, электрофизические и оптические свойства наночастиц и их мультимерных структур (МЗС) узкозонных полупроводников InSb, InAs, PbS-составы, форма, размеры наночастиц, ограничение многоэлектронного транспорта, подобное кулоновской блокаде в квантовой точке (КТ), плазменно-резонансное отражение в МЗС, фотолюминесценция КТ и МЗС. Изготовлены и исследованы образцы спектрально-управляемого источника с использованием коллоидных КТ на основе халькогенидов свинца и кадмия в МЗС на носителе в виде микроканальной структуры.

Исследования синтеза и свойств полупроводниковых наночастиц имеют возрастающее значение для развития технологий и применений материалов в электронике. Основное число публикуемых работ посвящено коллоидным квантоворазмерным наночастицам в широкозонных полупроводниках A_2B_6 , в основном, для получения фотолюминесценции в видимом спектральном диапазоне. Малочисленны работы по наночастицам в узкозонных полупроводниках. Такие свойства узкозонных полупроводников, как экстремально малые величины эффективной массы электрона, приводят к проявлению квантово-размерных эффектов в наночастицах сравнительно больших размеров, что важно для практики. Эти физические процессы исследованы нами на отдельных зернах полупроводников A_3B_5 с использованием метода сканирующей туннельной микроскопии [1, 2].

В данной работе в краткой форме представлены отдельные результаты исследований наночастиц и их мультимерных структур узкозонных полупроводников InSb, InAs, PbS. Практическая значимость исследования может быть связана с решением проблем создания приемников и источников излучений в дальней ИК- и терагерцевой областях спектра.

Исследования проводились поэтапно: субмикронные зерна на поверхности полупроводниковых пластин; субмикронные и нано-размерные частицы (ПНЧ); коллоидные квантовые точки (КТ); мульти-зеренные слои (МЗС) на подложках. Исследовались структурные свойства, эффекты низковольтной эмиссии и кулоновской блокады, явления фотолюминесценции, плазменно-резонансного отражения и поглощения света, межзеренный электронный транспорт в МЗС.

Фазовый и структурный состав исследовались по стандартным методикам рентгеновского анализа на дифрактометре и электронном микро-

скопе. Форма и размеры наночастиц контролировались стандартными методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), сканирующей атомно-силовой (АСМ) и туннельной (СТМ) микроскопии. Оптические свойства исследованы на спектральном комплексе на базе монохроматора МДР-41 со сменными дифракционными решетками и методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК–Фурье спектрометре Nicolet 6700. Методом вольтамперных характеристик (ВАХ) исследованы электрофизические свойства отдельных зерен и частиц на СТМ, а мультимерных структур – с использованием нестандартного генератора однополярного низкочастотного импульсного пилообразного напряжения.

На рисунке 1,а представлена типичная фрагментарная картина 3D-АСМ для образца PbS-КТ, с размерами (3–5) нм, по увеличенному компьютерному изображению которой можно заключить, что наночастицы агрегированы в конгломераты размерами до 30 нм, состоящие из плотноупакованных более мелких частиц, имеющих форму граненных пластинок с размерами $\sim (1-2) \times (3-5)$ нм. По СЭМ-картинам при детальном рассмотрении увеличенного на экране изображения было установлено, что частицы имеют огранку, соответствующую кристаллитам PbS кубической гранецентрированной решетки.

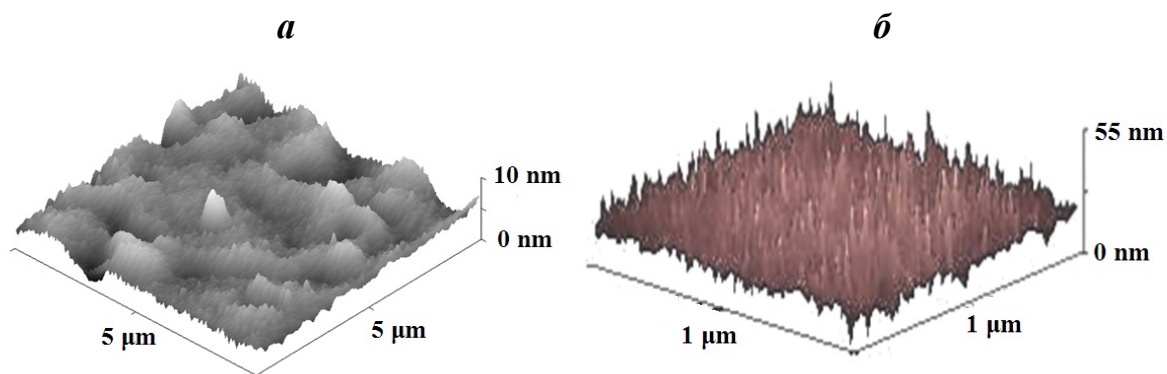


Рис. 1 а) АСМ-фрагмент слоя PbS-КТ на стеклянной подложке;
б) туннельно-токовая 3D-топограмма фрагмента поверхности МЗС

На рис. 1,б представлено СЭМ-изображение поверхности мультимерного слоя нанопорошка PbS. Зерна представляли собой граненные уплощенные кристаллиты с размерами 40-70 нм. С помощью рентгеноструктурного анализа идентифицирован состав порошка как фаза чистого PbS с кубической гранецентрированной решеткой. На 3D-топограмме поверхности фрагмента мультимерного слоя видно, что структура представляет собой наноразмерный «частокол» граненых пирамидальных острий с плотностью ~ 400 шт/мкм². Высота острий – до 10 нм. Площадь расположения одного острия – ~ 2500 нм². Размер вершины острия – несколько нанометров. Каждая из наночастиц на своей поверхности имеет одно

острие. Такая форма относительно крупной наночастицы проявляет квантоворазмерные эффекты на остриях.

В нашей работе обнаружено и исследовано ограничение транспорта электронов, подобное кулоновской блокаде, в простой наноструктуре: вольфрамовый микрозонд с наноразмерным заострением – нанозазор (~ 10 нм) – поверхность микрозерна (~ 1 мкм) InSb собственной проводимости. Специфика состоит в том, что перезарядка наноконденсатора в нашем случае является многоэлектронной. Величина заряда наноконденсатора и, соответственно, ток растут с ростом напряжения по типу ВАХ «кулоновская лестница». Перезарядка происходит за счет изменения поверхностного заряда, пополняемого из объема, что искажает характер ВАХ. Эффект наблюдается до определенных величин напряжения, после чего ВАХ имеет обычный вид эмиссионной характеристики. Условием проявления кулоновского взаимодействия электронов и локализации заряда является сравнительно малые значения концентрации электронов проводимости (случай собственной проводимости). Их увеличение «срывает» эффект. Темновые токи имеют очень малые величины (менее 10^{-10} А), а фототоки – резкий рост, что позволит иметь супервысокую фоточувствительность и считать перспективным использования наноструктурированного антимонида индия как высокочувствительных фотопроводника и фотокатода [3].

Плазменный резонанс в полупроводниках проявляется при условии возникновения взаимодействия электронов в зоне проводимости, то есть тогда, когда перекрываются их волновые функции [4]. Это означает, что средние расстояния между электронами в этом случае должны быть примерно равны их длине волны де Бройля Λ , и, соответственно, концентрация электронов в материале – $\sim (\Lambda)^{-3}$. Это значение концентрации, характерное для каждого материала, можно назвать крайним (критическим), ниже которого плазменный резонанс не проявляется. Обычно плазменный резонанс в полупроводниках проявляется для больших уровней концентрации электронов проводимости (более 10^{18} см $^{-3}$). При этом значения длины волны плазменно-резонансного отражения находятся в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра. Получение эффекта в дальнем инфракрасном диапазоне является проблемой. Расчеты, проведенные по формулам плазменного резонанса, показывают, что для узкозонных полупроводников A_3B_5 плазменный резонанс может наблюдаться при экстремально малых значениях концентрации электронов проводимости, например, для InSb – $2 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. Значения длины волны резонансного отражения (поглощения) при этом могут достигать 100 мкм (терагерцевый диапазон). Измеренные спектры отражения от мультимерного слоя полупроводников InAs и InSb по характеру поведения подобны кривым плазменно-резонансного отражения от монокристаллов. Расчеты параметров показали хорошее соответствие для длины волны плазменного резонанса. Кривые спектров отражения от мультимерного слоя квантовых точек PbS на

стеклянной подложке качественно соответствует зависимостям плазменно-резонансного отражения в полупроводниках (рис. 2). Расчеты для PbS-КТ с учетом размерного квантования показали хорошее соответствие точкам резонанса на экспериментальной кривой. Исходя из этого, сделано предположение, что электрон в глубокой квантовой яме КТ при взаимодействии с электромагнитной волной излучения проявляет резонансные свойства.

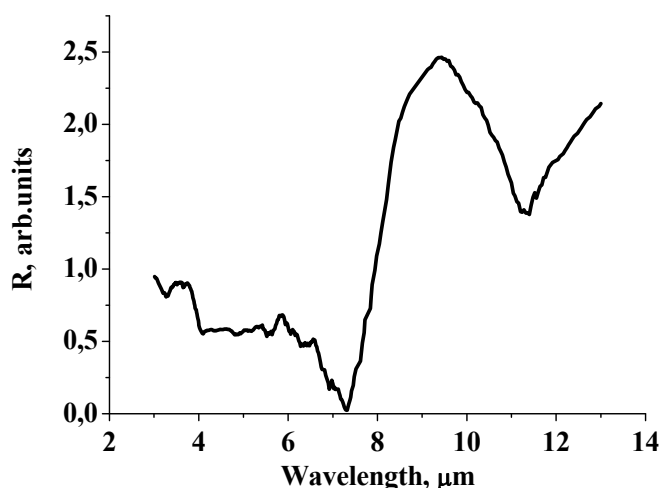


Рис. 2. Спектр отражения от МЗС PbS-КТ на стеклянной подложке

На рисунке 3 приведены спектры фотолюминесценции КТ в ИК-диапазоне. PbS-КТ имели размеры (нм) по отдельным группам: 2.5–3; 2.8–3.2; 3.0–3.5. Значения спектральных максимумов и интервалов соответствуют рассчитанным по формулам размерного квантования [5].

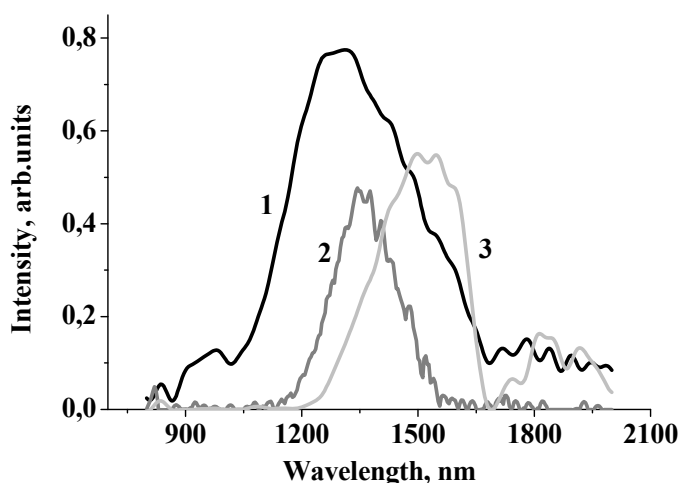


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции PbS-КТ с размерами (нм): 1 - (2.5–3.0); 2 - (2.8–3.2); 3 - (3.0–3.5)

В нашей работе сделана попытка изготовления спектрально-управляемого источника с использованием коллоидных квантовых точек на основе халькогенидов кадмия и свинца и микроканальной структуры (МКС), как подложки-носителя квантовых точек. С помощью расчетов, физического моделирования и экспериментов получены наиболее важные характеристики и параметры элементной базы разрабатываемого источника. Как итог, были изготовлены и исследованы действующие макетные образцы микроминиатюрного спектрально-двухполосного источника света в

МКС при избирательном заполнении поверхности ее каналов квантовыми точками.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 16-07-00136-а и 17-07-00139.

Литература

1. Жуков Н.Д., Глуховской Е.Г., Мосияш Д.С. Локальная эмиссионная спектроскопия микрозерен поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ // ФТП. – 2016. – Т. 50. – Вып. 7. – С. 911–917.
2. Жуков Н.Д., Глуховской Е.Г., Хазанов А.А. Локально-эмиссионная инжекция в микрозерна поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ // ФТП. – 2016. – Т. 50. – Вып. 6. – С. 772–776.
3. Глуховской Е.Г., Жуков Н.Д., Кулоновская блокада и перенос заряда в микрозернах антимонида индия // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41. – Вып. 14. – С. 47–55.
4. Роках А.Г., Биленко Д.И., Шишкин М.И. и др. // ФТП. – 2014. – Т. 48. – Вып. 12. – С. 1602.
5. Основы наноэлектроники: учебное пособие / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин / М.: Изд-во «Логос», 2006. 495 с.

SPECIAL PROPERTIES AND POSSIBILITY OF APPLICATIONS
OF NARROW-BAND SEMICONDUCTORS NANOPARTICLES
Zhukov N.D.¹, Mosijash D.S.¹, Khazanov A.A.¹, Shishkin M. I.², Yagudin I.T.¹

¹ООО "Ref-Svet", Saratov
²Saratov State University, Saratov

Structural, electrophysical and optical properties of narrow-band semiconductors InSb, InAs, PbS nanoparticles and their multigrain structures – compositions, shape, sizes, restriction of multielectronic transport similar to Coulomb blockade in a quantum dot, plasma-resonant reflection in multigrain structures, photoluminescence of quantum dots and multigrain structures have been explored. Models of spectrally-controllable light source with use of the colloidal quantum dots on basis of cadmium and lead sulfide in multigrain structures on the holder in the form of microchannel plate were made and studied.

СТРУКТУРЫ ДЛЯ БИОСЕНСОРИКИ НА ОСНОВЕ
Si/a-Si, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ
ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ

Стецюра С.В., Козловский А.В., Сердобинцев А.А., Митин Д.М.

Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов

Исследование фотостимулированной адсорбции (ФСА) полиэлектродитов проводилось на структурах Si/ a-Si впервые. Показано, что эффективность ФСА зависит как от типа проводимости подложки (n-Si или p-Si), так и от наличия аморфного слоя (a-Si). На структурах n-Si/a-Si получена долговременная релаксация заряда после выключения освещения, что позволило увеличить эффективность ФСА органических молекул. На примере фермента GOx показано, что наибольшее изменение концентрации иммобилизованных полианионных молекул достигается при ФСА на структуру n-Si/a-Si с толщиной a-Si 100 нм.

Влияние нанометрового слоя оксида кремния на процессы, происходящие на границах раздела Si/SiO₂/полиэтиленмин (ПЭИ) при фотостимулированной адсорбции (ФСА), рассматривалось нами ранее в работах [1, 2]. В исследованиях данного этапа на поверхности монокристаллического кремния (c-Si) с удельным сопротивлением 4 Ом×см создавался нанометровый слой аморфного кремния (a-Si) с удельным сопротивлением $1,2 \times 10^8$ Ом·см и с низкой шероховатостью (около 1 нм). Наличие такого высокоомного гладкого слоя на поверхности Si представляется перспективным для повышения эффективности ФСА, поскольку a-Si приводит к более высокой скорости рекомбинации неравновесных носителей заряда на поверхности структуры и их эффективному разделению на границе изотипного гетероперехода Si/a-Si.

Поясним отличия структуры Si/a-Si, делающие ее применение перспективным для создания на ней рельефа электрического потенциала с помощью освещения. Зонная структура a-Si отличается от структуры c-Si наличием «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне, которые связаны с искажениями регулярной атомной решетки – разбросом длин связей и углов между ними и возникновением большого количества дефектов (ловушек) типа оборванных связей. Следствием наличия высокой концентрации ловушек являются слабая чувствительность a-Si к легированию и длинновременная релаксация фотопроводимости [3]. Большинство негидрированных аморфных полупроводников не обнаруживают значительной фотопроводимости, а фотоэлектрические параметры полученного ВЧ распылением a-Si бывают обычно еще хуже, чем у аналогичного материала, полученного при разложении газовых смесей [4]. Поэтому совместное ис-

пользование a-Si и c-Si в одной структуре, в которой последний является источником неравновесных носителей заряда (ННЗ) при освещении значительно увеличивает функциональные возможности структуры.

Анализ фотоэлектрических свойств аморфных полупроводников, в частности a-Si часто проводят в рамках модели Роуза [5,6]. Но для того, чтобы объяснить такие свойства Si-Si-связи, как гигантские сечение захвата и времена жизни ННЗ, авторами [7] предложена двухстадийная модель захвата НЗ на ловушки в аморфном нитриде кремния. Показано, что в нейтральном состоянии Si-Si-связь дает мелкие уровни, обладающие большим сечением захвата. При захвате на нее НЗ за счет поляронного эффекта и изменения области локализации валентных электронов атомов Si-Si-связи происходит сдвиг мелких уровней вглубь запрещенной зоны на 1,4–1,5 эВ, что затрудняет тепловой выброс НЗ. Но эта модель не объясняет изменение скорости рекомбинации ННЗ при длительном или интенсивном облучении. Этот недостаток был учтен в модели Звягина И.П. [8], который предположил, что при длительном освещении в a-Si возможно появление комплексов близких оборванных связей (ОС). В [8] показано, что многофононная трехступенчатая рекомбинация, включающая туннельные переходы внутри комплексов, существенно более эффективна, чем двухступенчатая рекомбинация через изолированные ОС. Таким образом, наличие изолированных ОС приводит к долговременной релаксации фотопроводимости, а образование комплексов близких ОС способствует достаточно быстрому возвращению α -Si к темновому состоянию. Преобладание изолированных ОС или их комплексов в аморфной пленке зависит от заряда ОС и от близости их расположения. В этой связи наличие c-Si n- или p-типа под слоем a-Si и направление поля в ОПЗ будет способствовать преобладающему существованию изолированных ОС или образованию их комплексов. Также важны толщина a-Si, заряд электронных состояний на границах раздела, заряд и толщина слоя ПЭИ, а также изменение подвижности и концентрации НЗ в приграничных областях при освещении.

В связи с особенностями структуры c-Si/a-Si и электронных процессов в ней возможна реализация метода предварительной (до погружения в раствор) фотостимуляции, в результате которой происходит перезарядка поверхностных электронных состояний, сохраняющаяся длительное время, и локальное изменение адсорбционных свойств освещаемой поверхности кремниевой подложки.

Исследуемые образцы представляли собой полупроводниковую структуру, содержащую пленку a-Si, нанесенную DC-магнетронным распылением на установке Nexdep (Angstrom Engineering) на подложку c-Si n- и p-типов проводимости. Для получения наноразмерных слоев a-Si с низкой шероховатостью методом DC-магнетронного распыления нами был теоретически спрогнозирован и экспериментально подтвержден характер зависимости скорости роста, структуры и шероховатости a-Si от давления

рабочего газа в процессе магнетронного распыления [9]. Основная закономерность, определяющая эту зависимость, заключается в резком повышении скорости роста пленок a-Si при снижении давления рабочего газа до минимального необходимого для поддержания магнетронного разряда. Управление структурой наноразмерных пленок a-Si достигалось путем управления дисперсией отклонения угла связи Si-Si-Si от идеального тетраэдрического угла. В наших экспериментах пленки a-Si толщиной 100, 150 и 200 нм получены при давлении 1.5×10^{-4} Торр и температуре подложки 150 °C.

Исследование ФСА ПЭИ и фермента глюкокозооксидазы GOx проводилось на данных структурах впервые. Было показано, что эффективность ФСА зависит как от типа проводимости c-Si [10], так и от наличия на поверхности слоя a-Si. Перераспределение зарядов, перезарядка ПЭС и изменение поверхностного потенциала изучалось на данных структурах методом зонда Кельвина. Рис. 1 иллюстрирует метод измерения интегрального потенциала Кельвина и типичное изменение работы выхода Φ для образцов при освещении.

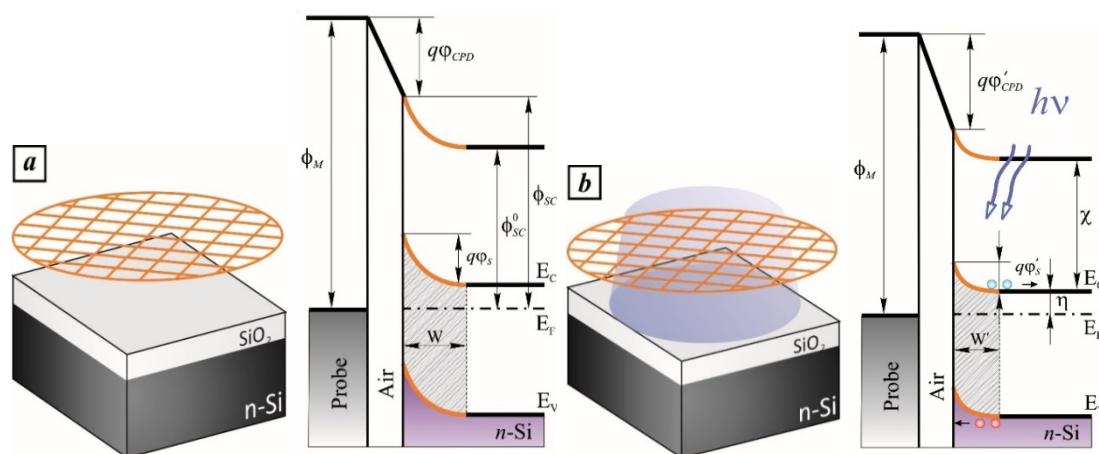


Рис. 1. Схематические изображения кремниевой подложки во время измерений с помощью интегрального зонда Кельвина (а) и измерения поверхностной фотоЭДС (б)) и соответствующие зонные диаграммы

Длительное освещение непрерывно уменьшает поверхностный потенциал Φ всех образцов (рис. 2, область I) из-за перезарядки поверхностных состояний на границе Si/a-Si. После выключения света происходит резкий «скачок» Φ с последующим медленным его увеличением (рис. 2, область II). Для структур n-Si/a-Si через 1 час после выключения света Φ не возвращается к исходному темновому значению. На структуре p-Si/a-Si релаксация заряда происходит быстро и исходные значения восстанавливаются практически «мгновенно». Это объясняется тем, что подвижность электронов и дырок в a-Si очень низкая (менее $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), поэтому НЗ начинают перемещаться по локализованным состояниям только когда они

получают дополнительную энергию (например, за счет освещения). Освещение a-Si способствует разрыву Si-Si связей и перезарядке уже существующих оборванных связей (ОС), но поскольку дырки в a-Si обладают весьма малой подвижностью, то образующиеся ОС в основном нейтральные или отрицательно заряженные. В c-Si подвижность НЗ на 3 порядка выше, чем в a-Si, поэтому при освещении исчезает или существенно уменьшается ОПЗ со стороны c-Si. ННЗ, поступившие из освещенного c-Si, диффундируют вглубь a-Si, способствуя перезарядке ОС. Для образования комплексов близких ОС стадия захвата дырки является лимитирующей, поэтому в случае структуры p-Si/a-Si образование рекомбинационных центров идет быстрее, что и приводит к быстрой релаксации заряда. Для структуры n-Si/a-Si, напротив, наблюдается долговременная релаксация заряда.

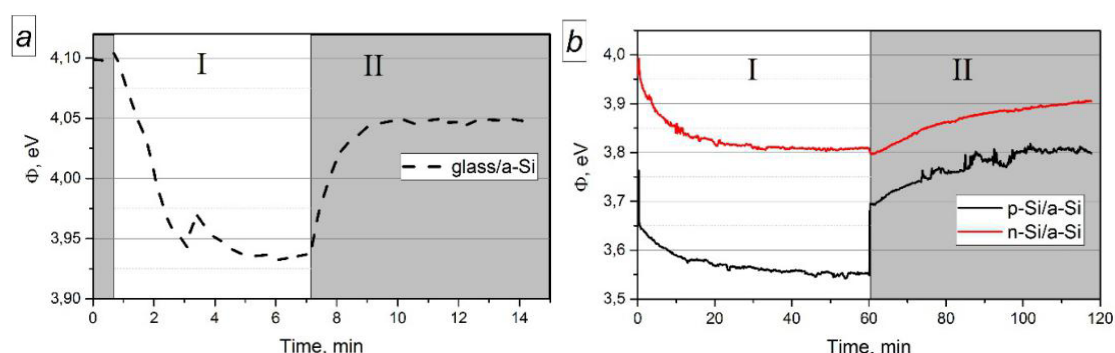


Рис. 2. Потенциал Кельвина a-Si, нанесенного на стекло (а) и структур n-Si/a-Si и p-Si/a-Si в зависимости от времени облучения. Диапазон времени I соответствует освещению $\lambda = 450$ нм, а диапазон II - измерениям в темноте

Такой эффект «фотопамяти» увеличивает эффективность ФСА, поэтому подложка n-Si/a-Si была выбрана для ФСА молекул фермента GOx. На примере GOx показано, что наибольшее изменение концентрации иммобилизованных полианионных молекул получено на n-Si/a-Si с толщиной a-Si 100 нм и шероховатостью поверхности менее 1 нм.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 16-08-00524.

Литература

1. С.В. Стецюра, А.В. Козловский, И.В. Маляр Электрическая пассивация поверхности кремния полиэлектролитным покрытием. // Письма в ЖТФ. – 2015. - Т. 41, № 4. - С. 24 - 32.
2. I.V. Malyar, D. A. Gorin, S. Santer and S. V. Stetsyura Photocontrolled Adsorption of Polyelectrolyte Molecules on a Silicon Substrate. // Langmuir. – 2013. V. 29, № 52. - P. 16058 – 16065.

3. О.А. Голикова Квазиаморфные полупроводники. // УФН. – 1989. - Т. 158, № 4. - С. 581 - 604.
4. Лигачев В.А., Свиркова Н.Н., Филиков В.А., Васильева Н.Д. Морфология и спектры плотности состояний пленок a-SiC:H, полученных высокочастотным распылением. / ФТП. - 1996. - Т. 30, № 9. - С. 1591 - 1600.
5. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических материалах.— М.: Мир, 1982 — Т. 1, 2. — 662 с.
6. Бонч-Бруевич В.Л. Вопросы электронной теории неупорядоченных полупроводников. // УФН. - 1983. - Т. 140, № 4. - С. 7 583 – 637.
7. А.А. Карпушина, А. Н. Сорокина, В. А. Гриценко Кремний-кремниевая Si-Si-связь как глубокая ловушка для электронов и дырок в нитриде кремния. // Письма в ЖЭТФ. – 2016. - Т. 103, № 3. - С. 189 – 193.
8. Звягин И.П. Рекомбинация через комплексы оборванных связей в аморфном кремнии. // ФТП. – 1993. - № 11. - С. 1857 – 1862.
9. Митин Д.М., Александров В.А., Скапцов А.А., Вениг С.Б., Сердобинцев А.А. Особенности роста тонких пленок аморфного кремния, полученных методом магнетронного распыления. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2015. - № 6. - С. 31-37.
10. Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В. Влияние типа проводимости кремниевой подложки на эффективность метода фотостимулированной адсорбции полиэлектролитов. // Письма в ЖТФ. - 2017. - Т. 43, № 8. - С. 26 - 33.

BIOSENSOR STRUCTURES BASED ON Si/a-Si
 FABRICATED USING PHOTOSTIMULATED ADSORPTION
 Stetsyura S. V., Kozlowski A.V., Serdobintsev A.A., Mitin D.M.

Saratov State University, Saratov

For the first time, the photostimulated adsorption (PSA) of polyelectrolytes on Si/a-Si structures was studied. We have demonstrated that efficiency of PSA depends on both silicon conductivity type (n-Si or p-Si) and amorphous silicon layer (a-Si). Long-term relaxation of photoinduced charge was observed for n-Si/a-Si structures after the light have been switched off. It allows an increase efficiency of PSA of organic molecules. Using GOx enzyme, we demonstrated that the maximum concentration changes of immobilized polyanion molecules under PSA were achieved for n-Si/a-Si with 100 nm thick a-Si layer.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО КОНТАКТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НЕСПЛАВНЫХ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ К ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ AlGaN/GaN И К n^+ GaN

Павлов В.Ю., Павлов А.Ю., Слаповский Д.Н.

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН, Москва

Представлены результаты исследования изменения удельного контактного сопротивления сформированных несплавных омических контактов к гетероструктуре AlGaN/GaN и к сильнолегированному GaN (n^+ GaN) при нагреве тестовых элементов до 600 °С для оценки вклада деградации каждой составляющей в суммарное сопротивление омического контакта. Использовались несплавные омические контакты с составом металлизации Cr/Pd/Au. При нагреве тестового элемента с сильнолегированным GaN увеличение удельного контактного сопротивления происходит при температурах выше 400 °С. При нагреве тестового элемента на гетероструктуре AlGaN/GaN наблюдается уменьшение удельного контактного сопротивления, которое деградирует при нагреве выше 500 °С.

С ростом рабочего частотного диапазона приборов на нитридных гетероструктурах идет внедрение несплавных методов формирования омических контактов к таким гетероструктурам. Использование несплавных методов формирования омических контактов к гетероструктурам AlGaN/GaN требует дополнительных исследований для оценки изменения их характеристик от внешних факторов, таких как температура. В процессе изготовления приборов и их работы контакт "металл-полупроводник" греется и может менять свои свойства. При сплавной технологии формирования омических контактов они подвергаются высокотемпературной обработке и обладают большей термостабильностью, чем несплавные.

При изготовлении тестовых элементов несплавных омических контактов для оценки значения их удельного контактного сопротивления использовалась гетероструктура AlGaN/GaN без защитного слоя, с барьерным слоем AlGaN, выращенная методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений на подложке сапфира. Перед формированием электрической изоляции, гетероструктура покрывалась тонким диэлектрическим слоем SiN_x (5 нм) в смеси газов SiH_4/N_2 плазмохимическим методом при температуре 300 °С. При этом SiN_x являлся защитным слоем активной области гетероструктуры и частью будущей диэлектрической маски под эпитаксиальный рост GaN. При формировании электрической изоляции через фоторезистивную маску последовательно плазмохимически удалялся тонкий слой диэлектрика в смеси газов SF_6/O_2 и активные слои гетероструктуры в смеси газов BCl_3/Ar на глубину 70-80 нм. После удаления фоторезистивной маски травления элек-

трической изоляции плазмохимически в смеси газов $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ при температуре 300 °C осаждался диэлектрик SiO_2 толщиной 145 нм, в котором формировался рисунок окон роста сильнолегированного GaN. Для формирования маски под рост в нанесенном двухслойном диэлектрике $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ плазмохимически в смеси газов SF_6/O_2 через фоторезистивную маску удалялись диэлектрики с последующим плазмохимическим травлением барьерного слоя AlGaIn в смеси газов BCl_3/Ar через ту же фоторезистивную маску на глубину ниже уровня двумерного электронного газа (ДЭГ). На гетероструктуру, с полученной двухслойной диэлектрической маской, осуществлялся селективный рост сильнолегированного GaN методом аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии при температуре 800-850 °C. Удаление диэлектрической маски происходило жидкостным химическим травителем на основе плавиковой кислоты. С помощью двухслойной фоторезистивной маски и нанесением в вакууме термическим методом контактной металлизации Cr/Pd/Au формировался омический контакт к сильнолегированному GaN. [1].

Изготовленные образцы по описанной выше технологии с тестовыми элементами подвергался нагреву в установке быстрого термического отжига STE RTA79 от 300 °C до 600 °C с шагом 100 °C в течение 15 минут в инертной среде азота. До и после термического воздействия оценивалось удельное контактное сопротивление омических контактов для определения его изменения относительно первоначального значения. При измерении удельного контактного сопротивления методом длинной линии, общее измеряемое контактное сопротивление к каналу гетероструктуры включает в себя следующие составляющие (R_{ohm}): сопротивления металл-полупроводник Cr/Pd/Au- $\text{n}^+ \text{GaIn}$ (R_c), сопротивления сильнолегированного эпитаксиально-дорощенного полупроводника GaIn (R_{GaIn}) и сопротивление между сильнолегированным GaIn и двумерным электронным газом ($R_{2\text{DEG}}$), схематически показано на рисунке 1. Для оценки вклада каждого сопротивления в итоговое удельное контактное сопротивление несплавного омического контакта к гетероструктуре AlGaIn/GaIn в тестовом модуле образца дополнительно были введены аналогичный тест метода длинной линии к сильнолегированному GaIn (R_c), эпитаксиально-дорощенному на буферный слой гетероструктуры, и тест удельного сопротивления сильнолегированного полупроводника. Таким образом, вычитая из измеренного значения общего удельного контактного сопротивления к гетероструктуре AlGaIn/GaIn измеренное значение удельного контактного сопротивления к сильнолегированному GaIn, оценивается удельное контактное сопротивление к двумерному электронному газу гетероструктуры ($R_{2\text{DEG}} = R_{\text{ohm}} - R_c$ [Ом·мм]).

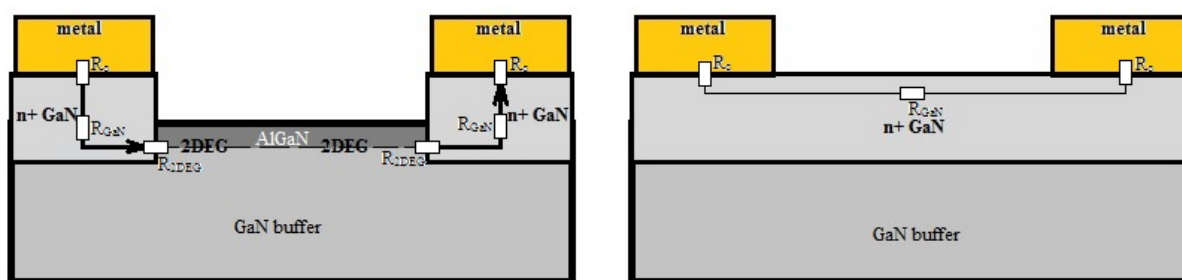


Рисунок 1. Схема тестового элемента для определения значения удельного контактного сопротивления к гетероструктуре AlGaN/GaN и сильнолегированному GaN в разрезе

Используя данные тесты можно оценить изменения каждого сопротивления при термическом воздействии на несплавной омический контакт и увидеть, какое из составляющих сопротивлений наиболее деградирует при нагреве. После каждого нагрева измерялись удельные контактные сопротивления R_{ohm} и R_c . Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость удельного контактного сопротивления к сильнолегированному GaN (R_c) и к гетероструктуре AlGaN/GaN (R_{ohm}) от температуры

	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
R_c	0,1 Ом·мм	0,1 Ом·мм	0,12 Ом·мм	0,3 Ом·мм
R_{ohm}	0,23 Ом·мм	0,18 Ом·мм	0,15 Ом·мм	0,35 Ом·мм

В результате проведенного эксперимента видно, что при нагреве несплавных омических контактов с эпитаксиально-дороженным сильнолегированным GaN происходит рост удельного контактного сопротивления металл-полупроводник Cr/Pd/Au- n^+ GaN (R_c), что согласуется с экспериментальными данными из зарубежной литературы и объясняется миграцией золота при нагреве к границе металл-полупроводник с последующей диффузией золота в GaN. При этом измеряемое удельное сопротивление на тесте омического контакта к гетероструктуре с ДЭГ уменьшалось, что свидетельствует об уменьшении сопротивления между сильнолегированным GaN и ДЭГ, так как в тех же условиях и на том же образце сопротивление металл-полупроводник увеличивалось. По зарубежным данным теоретический предел сопротивления к ДЭГ для GaN HEMT составляет менее 0,02 Ом·мм [2]. При малых значениях сопротивления к ДЭГ данный эффект будет слабовыраженный, но при больших значениях сопротивления между сильнолегированными GaN и ДЭГ его можно минимизировать за счет предварительного нагрева гетероструктуры со сформированным сильнолегированным GaN перед операцией формирования контактной металлизации несплавных омических контактов [3].

Таким образом, было установлено, что для омического контакта к гетероструктуре с ДЭГ с составом металлизации Cr/Pd/Au, при нагреве свыше 400 °С на фоне улучшения общего контактного сопротивления происходит деградация контактного сопротивления металл-полупроводник за счет миграции золота в сторону полупроводника через диффузионный барьер (Pd). Эффект уменьшения контактного сопротивления к ДЭГ при температурах выше 400 °С был не прогнозируемым, так как в зарубежной литературе в основном исследовалась деградация несплавных омических контактов, сформированных непосредственно на сильнолегированном GaN.

Литература

1. В.Ю. Павлов, А.Ю. Павлов, Д.Н. Слаповский и др. // Тез. Докл. 11-й Всерос. конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы». 2017. С. 132-133.
2. J. Guo, G. Li, F. Faria et al. // MBE-regrown ohmics in InAlN HEMTs with a regrowth interface resistance of 0.05 $\Omega \cdot \text{mm}$. IEEE Electron device Lett. 2012. V. 33. N. 4. P. 525-527
3. А.Ю. Павлов, В.Ю. Павлов, Д.Н. Слаповский // Термическая стабильность несплавных омических контактов к гетероструктурам AlGaN/GaN // Письма в ЖТФ, 2017, том 43, вып. 22.

STUDY OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE SPECIFIC NON-ALLOYED OHMIC CONTACTS RESISTANCE TO THE ALGaN/GaN HETEROSTRUCTURE AND n^+ GaN Pavlov V.Yu., Pavlov A.Yu., Slapovskiy D.N.

Institute of Ultrahigh-Frequency Semiconductor Electronics, RAS, Moscow

In this paper the results of the study of changing in the specific contact resistance of the non-alloyed ohmic contacts to the AlGaN / GaN heterostructure and to n^+ GaN with thermal treatment up to 600 °C are presented to estimate the contribution of the degradation of each component to the total value of resistance of the ohmic contact. Non-alloyed Cr / Pd / Au composition was used as ohmic contacts. During the treatment the increasing of specific contact resistance of test elements on n^+ GaN occurs at temperatures above 400 °C. Test elements on the AlGaN/GaN demonstrated a specific contact resistance decreasing which degrades for the treatment above 500 °C.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ НЕМТ НА ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ $\text{AlGaN}/\text{AlN}/\text{GaN}$ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ СПЛАВНЫХ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ НА ОСНОВЕ Si/Al

Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю.,
Павлов В.Ю., Клековкин А.В., Майтама М.В.

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН, Москва

Впервые в России изготовлен НЕМТ $\text{AlGaN}/\text{AlN}/\text{GaN}$ на гетероструктуре $\text{AlGaN}/\text{AlN}/\text{GaN}$ с применением технологии формирования сплавных омических контактов на основе Si/Al . В работе описан маршрут создания данных транзисторов, проведено исследование статических характеристик изготовленных тестовых транзисторов. Изготовленные транзисторы продемонстрировали результаты, не уступающие результатам транзисторов с традиционными омическими контактами на основе Ti/Al , а также ряд преимуществ, подтверждающих актуальность использования описанной технологии.

На текущий момент нитридные гетеросистемы на основе AlGaN/GaN представляют огромный интерес в области изготовления мощных сверхвысокочастотных (СВЧ) – приборов по причине существования множества преимуществ, свойственных данным гетероструктурам. Известно, что гетероструктуры на основе AlGaN/GaN обладают высокими значениями слоевой концентрации, ширины запрещенной зоны, дрейфовой скорости насыщения, а также напряжения пробоя.

Неотъемлемым и активным элементом СВЧ монолитной интегральной схемы, работающей в экстремальных условиях, является полевой НЕМТ. Является безусловным требованием то, что для высокой степени работоспособности транзистора значения удельного контактного сопротивления омических контактов таких НЕМТ должны быть максимально низкими. К этому также можно добавить требования к высокой термостабильности омических контактов стока и истока, и вместе с этим немаловажную роль в процессе изготовления транзистора играют морфология контактов после сплавления, контролируемость процессов изготовления, определяющая степень воспроизводимости и, как следствие, долю выхода годных приборов. В связи с этим работы по подбору и исследованию композиций омических контактов для гетеросистем AlGaN/GaN , получаемых сплавными методами, а также оптимизации режимов их термообработки сегодня ведутся по всему миру.

Ранее в работах [1-4] была предложена и исследована принципиально новая [5] композиция сплавных омических контактов $\text{Si}/\text{Al}/\text{Ti}/\text{Au}$ в совокупности с оптимизированным режимом сплавления с целью дальнейшего внедрения в производство СВЧ интегральных микросхем. Результа-

том исследования сплавной композиции на основе Si/Al стала улучшенная морфология омических контактов, с сохранением низкого значения удельного контактного сопротивления, не уступающего значениям, получаемым с использованием композиций на основе Ti/Al. Также представляет интерес факт того, что используемый режим термообработки композиции имеет широкий диапазон зависимости удельного контактного сопротивления от температуры в отличие от традиционной, где для получения минимальных значений необходимо строго выдерживать высокую температуру в коротком диапазоне за короткий интервал времени. Широкий диапазон рабочих температур делает процесс формирования омических контактов менее ограниченным жесткими временными и температурными рамками, а значит более контролируемым, технологичным и воспроизводимым. Таким образом, внедрение новой технологии в процесс изготовления СВЧ транзисторов и монокристаллических интегральных схем в целом должно увеличить как качество, так и число годных приборов.

Тестовые HEMT AlGaIn/AlN/GaN были сформированы на гетероструктуре AlGaIn/AlN/GaN с толщиной барьерного слоя AlGaIn 14 нм, выращенной методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений на подложке SiC, подвижность основных носителей заряда и концентрация в гетероструктуре $1800 \text{ см}^2/\text{В}$ и $1,31 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре, соответственно.

Перед формированием сплавных омических контактов на пластине с гетероструктурой была сформирована мезаизоляция методом плазмохимического травления полупроводника через фоторезистивную маску в смеси газов BCl_3/Ar на глубину 80 нм. После травления мезаизоляции на гетероструктуру AlGaIn/AlN/GaN через двухслойную систему фоторезистов («lift-off») наносилась контактная композиция сплавной металлизации омических контактов Si (6,5 нм) – Al (55 нм) – Ti (25 нм) – Au (55 нм) термическим (резистивным) методом в вакууме. Далее проводилась двухстадийная термическая обработка (RTA) данной металлизации в среде азота: 675°C в течение 10 минут, затем 720°C в течение 150 секунд в одном технологическом цикле. Значение удельного контактного сопротивления составило 0,35 Ом мм, что не уступает аналогичным значениям удельного контактного сопротивления традиционных сплавных омических контактов на основе Ti/Al. Далее проходил этап электронно-лучевой литографии грибообразного затвора ($L_g=0,25 \text{ мкм}$) с последующим нанесением затворной металлизации Ni (50 нм)/Au (400 нм) и «взрыв» электронного резиста. Заключительным этапом являлась пассивация затвора Si_3N_4 толщиной 0,12 мкм. Схематическое изображение HEMT AlGaIn/AlN/GaN с омическими контактами на основе Si/Al вместе с конструкцией используемой гетероструктуры представлены на рисунке 1.

По описанному выше маршруту были изготовлены тестовые HEMT AlGaIn/AlN/GaN. На рисунке 2 приведена выходная вольтамперная харак-

теристика изготовленного тестового транзистора. Максимальный ток стока при 0 В на затворе составил 0,7 А/мм. Напряжение отсечки $U_{отс} = -3$ В. Максимальное значение крутизны составило 250 мСм/мм для транзистора с длиной затвора 0,25 мкм и шириной 100 мкм.

В результате были изготовлены транзисторы с применением технологии формирования сплавных омических контактов на основе Si/Al, не уступающие по характеристикам транзисторам с традиционными сплавными омическими контактами на основе Ti/Al. В маршруте изготовления этих транзисторов применялся более контролируемый режим термообработки омических контактов, что в перспективе, несомненно, позволит увеличить воспроизводимость и число годных приборов. Таким образом, применение выше-

описанной технологии представляет большой интерес с точки зрения промышленного производства монокристаллических интегральных схем X-диапазона на основе изготовленных в данной работе тестовых транзисторов.

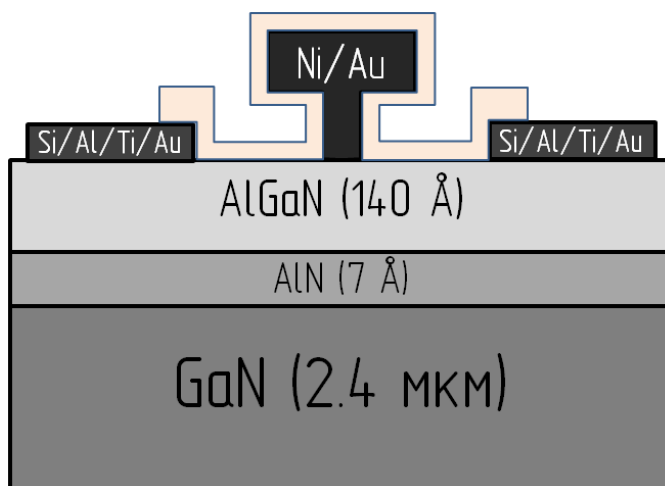


Рисунок 1. Схематическое изображение тестового полевого НЕМТ

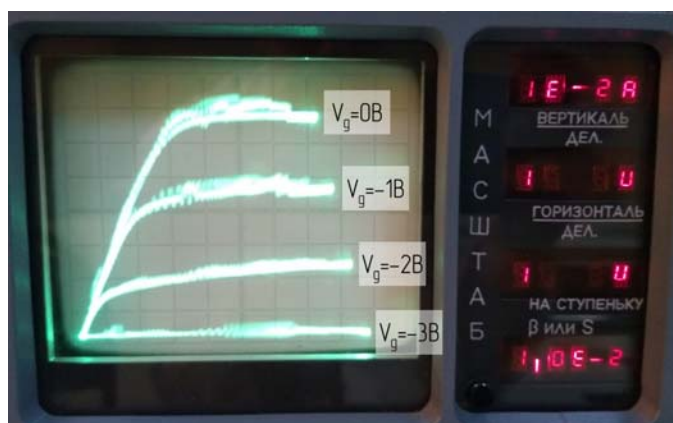


Рисунок 2. Выходная ВАХ НЕМТ AlGaN/AlN/GaN 2×50 мкм с омическими контактами Si/Al/Ti/Au

Литература

1. Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Клековкин А.В. Сплавные омические контакты на основе Si/Al к нитридным гетеросистемам AlGaN/GaN. // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 4. С. 461-466.
2. Федоров Ю.В., Бугаев А.С., Павлов А.Ю., Гнатюк Д.Л., Матвеев О.С., Павлов В.Ю., Слаповский Д.Н., Томош К.Н., Енюшкина Е.Н., Галиев Р.Р., Майтама М.В., Зуев А.В., Крапухин Д.В., Гамкрелидзе С.А. Технология изготовления и разработка монокристаллических интегральных схем на основе нитрида галлия / Нано- и микросистемная техника. 2017. Т. 19. № 5. С. 273-293.

3. Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Клековкин А.В. Сравнение сплавных омических контактов на основе Ti/Al и Si/Al к гетероструктурам AlGaN/GaN / 11-ая Всероссийская конференция. Нитриды галлия, индия и алюминия - структуры и приборы. 1-3 февраля 2017. Москва. С. 134-135.
4. Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Клековкин А.В.. Роль Ti в сплавных композициях омического контакта к гетероструктура AlGaN/GaN. / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IX Международной научно-технической конференции. 29 мая – 3 июня 2017 г. Нальчик. С. 425-429.
5. Патент РФ №2619444 "Способ изготовления омических контактов к нитридным гетероструктурам на основе Si/Al". Федоров Ю.В., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Слаповский Д.Н. Опубликовано 15.05.2017 Бюл. № 14.

DEVELOPMENT OF THE AlGaN/AlN/GaN HEMT
WITH THE APPLICATION OF Si/Al-BASED ALLOYED
OHMIC CONTACTS FORMATION TECHNOLOGY

Slapovskiy D.N., Pavlov A.Yu., Pavlov V.Yu., Klekovkin A.V., Maytama M.V.

Institute of Ultrahigh-Frequency Semiconductor Electronics, RAS, Moscow

For the first time in Russia, the AlGaN/AlN/GaN HEMT was fabricated with the use of Si/Al-based alloyed ohmic contacts formation technology. This paper contains the manufacture route and static characteristics study of these test transistors. The manufactured transistors showed results that are not inferior to the results of transistors with traditional Ti/Al-based ohmic contacts. Moreover, they demonstrated a number of advantages that confirm the relevance of using the described technology.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ GaN

Федоров Д.Г.¹, Желаннов А.В.¹, Селезнев Б.И.²

¹ОАО «ОКБ-Планета», Великий Новгород

FedorovDG@okbplaneta.ru

²Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
Великий Новгород

В работе показано влияние ионной имплантации Si^+ в AlGaIn/GaN на прямые ветви вольт-амперных характеристик диодных структур. В результате работы были определены условия формирования омических контактов к AlGaIn/GaN, позволяющие снизить контактное сопротивление с 1,2 Ом·мм до 0,8 Ом·мм.

В последние годы проявляется возрастающий интерес к приборам микроэлектронной техники на основе широкозонной гетероэпитаксиальных системе AlGaIn/GaN. Большая ширина запрещенной зоны для и соответственно большие напряжения пробоя, и высокая скорость электронов делают эту гетеросистему чрезвычайно перспективной для мощных СВЧ-приборов.

Целью настоящей работы является разработка технологии ионной имплантации кремния для уменьшения сопротивления омических контактов. Для проведения экспериментов использовалась гетероэпитаксиальная структура AlGaIn/GaN, представленная на рисунке 1.

$Al_xGa_{1-x}N$, $x=0.25$	~24нм
н/л AlN	~1нм
Буферный слой	GaN
Сапфир	430 мкм

Рис. 1 – Исходная гетероэпитаксиальная структура

Гетероэпитаксиальные структуры выращивались методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений на 2-х дюймовых сапфировых подложках.

При использовании ионной имплантации необходимо сформировать локальные области сильнолегированного материала. При этом необходимо, чтобы максимум распределения примеси приходился на уровень двумерного электронного газа, формируемого на границе раздела AlGaIn и GaN, т.е. на глубину порядка 25 нм. Проведенные ранее работы [1] показывают, что при заданных режимах легирования максимум распределения примеси приходится на глубину порядка 100 нм. Для решения данной проблемы, пред-

лагается использовать диэлектрические пленки диоксида кремния разной толщины, служащие маской при проведении процесса легирования.

Формирование приборных структур начиналось с изоляции активных областей. Для этого проводилось травление структуры в плазме на основе $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ на глубину порядка 100 нм. Травление проводилось через фоторезистивную маску.

Создание сильнолегированных слоев проводилось с использованием ионного легирования кремния через предварительно сформированную маску диоксида кремния толщиной 50 и 100 нм. Выбор толщины маски определялся расчетом средней проецированной длины пробега в системе AlGaIn, выполненной в программе расчета SRIM. По данным моделирования максимум концентрации при ионной имплантации с заданным режимом Si^+ в AlGaIn/GaIn приходится на глубину 25 нм и 20 нм при толщине маски SiO_2 50 нм и 100 нм соответственно. Для сравнения характеристик, имплантация проведена без использования маски, максимум концентрации Si^+ в таком случае, по данным SRIM, располагается на глубине более 30 нм. Для предотвращения эффекта каналирования, пластины располагаются под углом 7° к нормали падающего луча [2]. Имплантация ионов Si^+ в полупроводник проводилась с энергией внедряемых ионов — 50 кэВ и дозой 1015 см^{-2} . После легирования структуры подвергались высокотемпературному фотонному отжигу в среде азота с применением защитного покрытия из SiO_2 . Отжиг проводился в течение 1 минуты при температуре 1250°C .

На следующем этапе создания приборных структур формировалась система омических контактов к легированным областям. В качестве металлизации омических контактов использовалась система Ti/Al/Ni/Au. Для сравнения характеристик, контакты также создавались к полупроводнику без процесса ионной имплантации. Контакты формировались электронно-лучевым напылением с использованием операции взрывной фотолитографии. После создания контактных площадок, проводился отжиг металлизации при температуре 800°C в течение 30 секунд.

Оценка контактного сопротивления проводилась с использованием метода длинной линии на тестовых структурах с расстоянием между контактами 30, 25, 20, 15, 10 и 5 мкм. Расчет контактного сопротивления омических контактов показал, что применение ионного легирования через пленку диоксида кремния толщиной 50 нм позволяет снизить контактное сопротивление с $1.2 \text{ ом} \cdot \text{мм}$ до $0.8 \text{ ом} \cdot \text{мм}$.

Формирование контакта Шоттки диаметров 150 мкм осуществлялось с помощью электронно-лучевого напыления системы Ni/Au (0,07/0,3 мкм). Контакты формировались с помощью взрывной фотолитографии. Высота барьера и коэффициент неидеальности при этом составляли 0,66 и 1,37 эВ. Для пассивации готовых структур осуществлялась осаждение диэлектрической пленки нитрида кремния.

После изготовления диодных структур проведен анализ вольт-амперных характеристик. Прямые вольт-амперные характеристики структур представлены на рисунке 2.

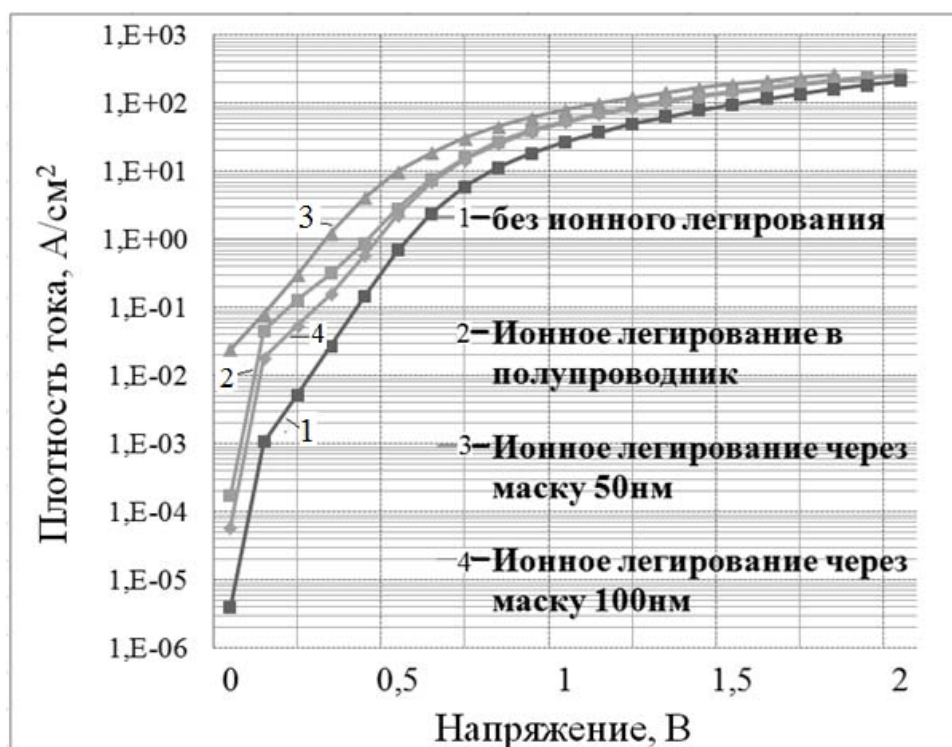


Рис. 2 – Прямые вольт-амперные характеристики диодных структур

При анализе характеристик определены значения прямого падения напряжения по уровню прямого тока 100 А/см^2 . Для диодных структур без ионной имплантации оно равно 1,58 В, с ионной имплантацией в полупроводник – 1,33 В, с ионной имплантацией через маску толщиной 50 нм – 1,1 В, с ионной имплантацией через маску толщиной 100 нм – 1,40 В.

Таким образом, в работе рассмотрена технология формирования омических контактов к диодным структурам на основе гетероперехода Al-GaN/GaN. Показана перспективность использования ионной имплантации кремния для формирования омических контактов. При этом легирование целесообразней проводить через диэлектрическую маску, что приводит к уменьшению контактного сопротивления. Рассмотрены характеристики сформированных диодных структур.

Публикация подготовлена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания, проект №3.3572.2017/ПЧ.

Литература

1. Федоров Д.Г., Селезнев Б.И., Желаннов А.В. Применение технологии ионной имплантации для формирования приборов на основе GaN// Материалы IX Международной научно-технической конференции «Микро-и нанотехнологии в электронике», Нальчик.: 2017, с. 411-414
2. Карасев П.А., Азаров А.Ю., Титов А.И., Кучеев С.О. Плотность каскадов смещения кластерного иона: методика расчета и влияние на образование структурных нарушений в ZnO и GaN // ФТП, 2009, том 43, вып. 6. с. 721.

D.G. Fedorov¹, A.V. Zhelannov¹, B.I. Seleznev²

¹JSC «OKB-Planeta», Velikiy Novgorod

FedorovDG@okbplaneta.ru

²Novgorod State University, Velikiy Novgorod

The effect of ion implantation of Si + in AlGaN / GaN on the current-voltage characteristics of diode structures is investigated. As a result of the work, the conditions for the formation of ohmic contacts to AlGaN / GaN allowing to reduce the contact resistance from 1.2 Ohm • mm to 0.8 Hm • mm were determined.

МИКРОЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗОВЫЙ РЕЗИСТИВНЫЙ
СЕНСОР НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК
ДИОКСИДА ОЛОВА С АДДИТИВАМИ ТЕРБИЯ И СУРЬМЫ

Калугин С.М. *, Гуляев А.М., Строганов Д.А. *,
Тевяшов А.А. *, Сарач О.Б., Котов В.А.

Национальный исследовательский институт «МЭИ»

*АО «Российские космические системы»

Приводится краткое описание технологии изготовления микроэлектронного кремниевого резистивного газового сенсора, включающей стандартную технологию кремниевых приборов в сочетании с реактивным магнетронным напылением нанокристаллической пленки диоксида олова с аддитивами тербия и сурьмы. При размерах чипа $1,5 \times 1,5$ мм² оптимальная рабочая температура 280-300 °С обеспечивается мощностью нагрева 90 мВт. Сенсор обладает экстремально высокой чувствительностью к группе спиртов и минимальной чувствительностью к бензолу.

Ключевые слова: Резистивный газовый сенсор, кремний, микроэлектронная технология, диоксид олова, аддитивы, тербий, сурьма, высокая чувствительность, спирты, бензол

Контроль окружающей атмосферы является кардинальным вопросом, как в случае космических аппаратов в космосе, так и на земле во время их подготовки. Среди большого числа типов газовых сенсоров определенное внимание уделяется резистивным - на основе полупроводниковых пленок, вследствие простоты регистрации сигнала, относительной простоты изготовления и возможности реализации в микроэлектронном исполнении, определяющим малогабаритность и небольшой вес. Среди полупроводников, используемых в указанных сенсорах, одним из наиболее перспективных является диоксид олова, с аддитивами, определяющими как чувствительность сенсора, так и его избирательность, т.е. различие чувствительности к реагентам [1]. При существующем разнообразии методов получения сенсоров на основе диоксида олова [2] представляет интерес реже используемый метод реактивного магнетронного напыления в атмосфере аргона с добавкой кислорода, который лежит в основе разработанной нами технологии. Более подробное описание его приведено в сообщениях [3, 4]. В отличие от ранее опубликованных данных по сенсорам на подложках кварца с относительно большими размерами в данном случае сенсор реализуется по планарной технологии на подложках окисленного кремния, что позволяет использовать при его изготовлении фотолитографию и другие стандартные методы микроэлектроники. Конкретно технологический процесс включает процесс окисления поверхности кремниевых

пластин диаметром 4 дюйма (10,16 см), напыление пленки нихрома толщиной 100 нм, нанесение фоторезиста, экспонирование заданного рисунка, вскрытие фоторезиста, химическое удаление заданных участков с формированием рисунка. На центральную часть в виде встречно-штырьевых контактов, окруженную резистором, наносится пленка диоксида олова с аддитивами тербия и сурьмы, для чего пластина помещается в установку реактивного магнетронного напыления, где при температуре подложки 200 °С в атмосфере 90 % Ar + 10 % O₂ распылением Sn (чистота 99,99%) из кольца диаметром 8 см и шириной 1 см, на которое наложены четыре пластины Tb шириной 1 см и 4 кристалла Sb (размеры подбираются опытным путем) наносится пленка толщиной 100 нм. Окончательным процессом фотолитографии выделяются на пластине структуры сенсоров в количестве 2000 приборов с размерами 1,5х1,5 мм². После разделения пластины на кристаллы методом термокомпрессии, кристаллы развариваются в корпус.

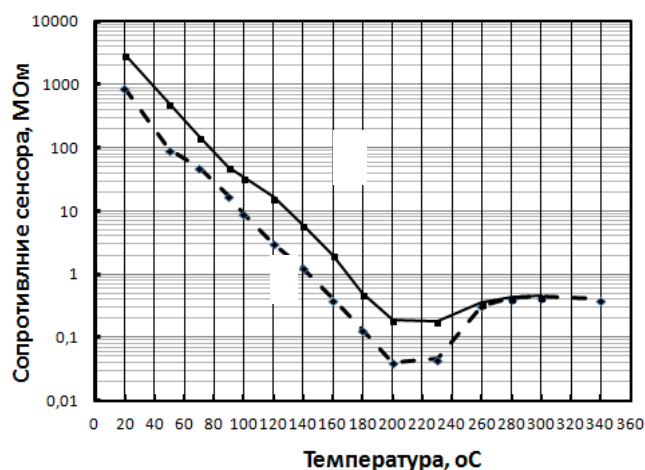


Рис. 1 Температурная зависимость сопротивления сенсора при нагреве (1) и остывании (2)

На рисунке 1 приведена температурная зависимость сопротивления сенсора. Как следует из рисунка, сопротивление сенсора при комнатной температуре достигает единиц ГОм и уменьшается на четыре порядка при нагревании до 200 °С вследствие ионизации донорных центров. Начиная приблизительно с 230 °С сопротивление возрастает из-за адсорбции на поверхности кислорода O₂, преобразующегося в O₂⁻ и O⁻, вызывающих эффект поля. Возрастание сопротивления продолжается до 260 °С, после чего наблюдается небольшой спад, природа которого не совсем ясна. Область температур 260-300 °С, требующая мощности нагрева 90 мВт, является оптимальной рабочим диапазоном, при которой реагенты из окружающей атмосферы адсорбируются на поверхность кристаллитов диоксида олова, реагируют с кислородом и продукты реакции, как правило, испаряются. В результате уменьшение начального сопротивления сенсора R₀ до мини-

мального значения R дает относительную чувствительность сенсора $s=(R_0-R)/R_0$, в соответствии с которой абсолютная чувствительность S вычисляется делением значения относительной чувствительности на дозу реагента в ppm.

Доза реагента вычисляется из известного соотношения Менделеева-Клапейрона. Измерения чувствительности проводились помещением сенсора в стеклянный колпак емкостью 10,4 литра на металлическом основании, в который хроматографическими шприцами вводились реагенты дозами от 0,2 мкл до 20 мкл.

Время реакции сенсоров соответственно определялась временем испарения микрокапли и диффузии реагента от места введения до сенсора. Оно лежало в пределах 1-2 минут. Сопротивление сенсора измерялось цифровым омметром.

Из литературы известно, что сенсоры с аддитивами редкоземельных металлов обладают повышенной чувствительностью к этиловому спирту [5]. Мы остановили выбор на целой группе спиртов и бензоле, которые позволяют лучше оценить избирательность прибора.

На рисунке 2 приведены данные по абсолютной чувствительности исследованного сенсора к этим реагентам при температурах 280 °С - (1); 230 - 2; 180 - (3); 150 - (4) в процессе остывания.

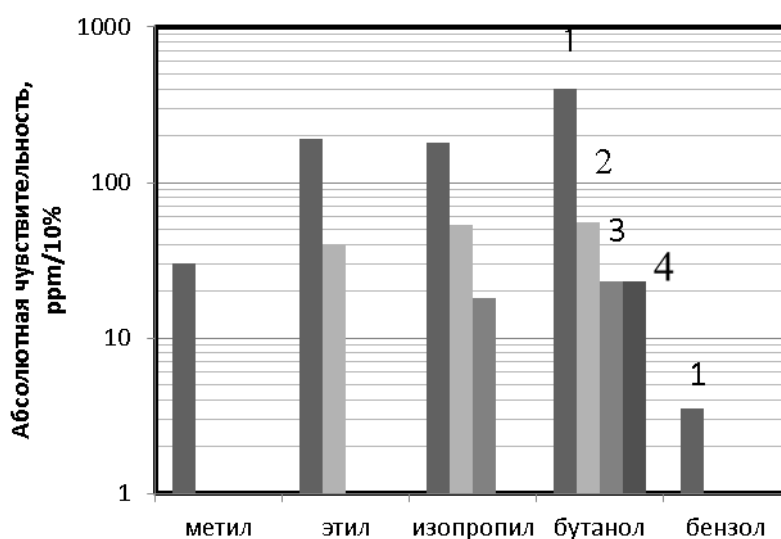


Рис. 4 Абсолютная чувствительность сенсора к реагентам при температурах 280 °С. - (1); 230 °С - (2); 180 °С - (3); 150 °С - (4)

Как и в случае сенсоров на кварце, сенсор показал высокую чувствительность к спиртам с характерным увеличением чувствительности с ростом молекулярного веса спирта и в десятки-сотни раз меньшую чувствительность к бензолу. Более того, из рисунка следует, что кислород присутствует на поверхности после нагревания и при более низких температурах, давая реакцию вплоть до 150 °С. При этом пороговая чувствительность

микроэлектронных сенсоров при 280 °С оказывается выше, чем для сенсоров на кварце, что вероятно связано с отличием в формировании их поверхности в данном случае. Поэтому в случае этилового и бутилового спиртов для определения пороговых значений чувствительности использовались растворы (1:5) спиртов в воде с предварительным исследованием влияния влажности на чувствительность [6].

На рис.3 приведены временные зависимости реакции сенсора на бутанол при трех температурах.

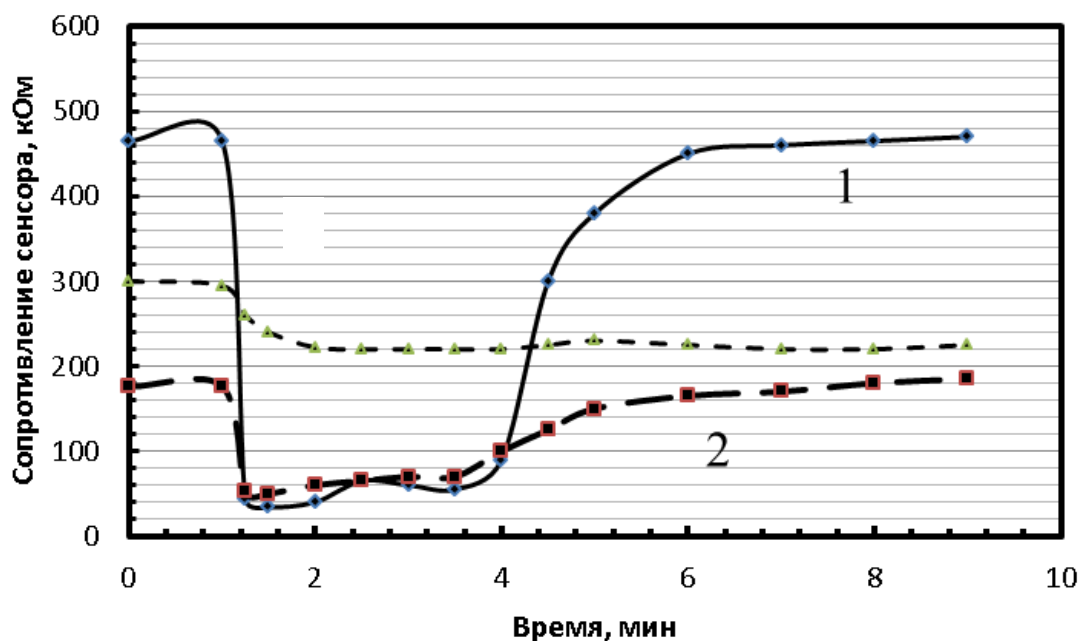


Рис. 3 Временная зависимость реакции сенсора на бутанол при температурах 280 °С -(1); 230 °С - (2); 170 °С - (3) в процессе остывания

Как следует из рисунка при уменьшении температуры увеличивается время реакции, а при 170 °С кислород удаленный с остатками реагента больше не адсорбируется на поверхность сенсора.

В итоге можно заключить, что разработанные сенсоры обладают высокой чувствительностью и избирательностью.

В последующие планы продолжения исследований входят измерения чувствительности к гептилу, амилу, синтину, меланжу.

Литература

1. Korotcenkov G., ChoB.K./Metal oxide composites in conductometric gas sensors achievements and challenges// Sensors and Actuators b (2017) V.244, P. 182-210.
2. Das Soumen, Jayaraman V. SnO₂ / A comprehensive review on structures and gas sensors // (2014) Progress in Materials Science 66 112–255.

3. Гуляев А.М., Мухина О.Б., Варлашев И.Б., Сарач О.Б., Титов А.В., Бурцев М.С., Прохоров В.В. Особенности технологии и свойства тонкопленочных сенсоров на основе SnO_2 , полученных реактивным магнетронным напылением // (2001) Сенсор АНО "ИРИСЭН" С.10-21.
4. Гуляев А.М., Сарач О.Б., Котов В.А., Ванин А.А., Ануфриев Ю.В., Коналов А.В. Резистивные газовые сенсоры с повышенной чувствительностью к спиртам на основе нанокристаллических пленок окислов олова с аддитивами тербия и сурьмы / (2017) Измерительная техника № 7. С. 34-37.
5. Weber, I.T., Valentini, A., Probst, L.F.D., Longo, E., Leite, E.R., (2008) Catalytic activity of nanometric pure and rare earth-doped SnO_2 samples. Materials Letters 62 (10–11), 1677–1680.
6. Гуляев А.М., Сарач О.Б., Котов В.А., Кобзев А.И., Петров А.Д. // Влияние влажности на параметры газовых сенсоров на основе нанокристаллических пленок оксида олова с аддитивами тербия и сурьмы // (2017) Материалы IX Международной научно-технической конференции "Микро- и нанотехнологии в электронике" Нальчик. 2017 С. 466-469.

MICROELECTRONIC RESISTIVE GAS SENSOR ON THE NANOCRYSTAL DIOXIDE TIN FILMS WITH ADDITIVES Tb AND Sb

*Kalugin S.M., Guljaev A.M., *Stroganov D.A.,
Sarach O.B., *Tevjashov A.A., Kotov V.A.

National Research University «Moscow Power Engineering Institute»

*Holding «Russian Space Systems»

The description of the microelectronic resistive gas sensors technology was done. It includes the standard silicon devices technology and thin nanocrystal films SnO_2 with additives Tb and Sb reactive magnetron deposition. The sensor has sizes $1,5 \times 1,5 \times 0,3 \text{ mm}^3$ and needs 90 mW for heating to optimal working temperature 250-280 °C. Sensor has very high sensitivity to alcohols and small sensitivity to benzol.

РЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК SnO_{2-x}S
АДДИТИВАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Котов В.А., Гуляев А.М. Сарач О.Б., Ануфриев Ю.В.*, Коновалов А.В.*

Национальный исследовательский университет "МЭИ"

*Институт нанотехнологии микроэлектроники РАН

Во многих странах мира на протяжении последних десятилетий активно ведутся работы по созданию устройств способных обнаруживать в атмосфере конкретные вещества или группы веществ. В основе их лежат газовые сенсоры, основные свойства которых определяются 3S (sensitvty, selectivity, ability) - чувствительностью, избирательностью, стабильностью. Особый интерес в этом плане вызывают резистивные газовые сенсоры на основе металлоксидных полупроводниковых пленок, таких как SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 . Их отличает простота производства и измерения реакции на реагенты.

Из них наибольший интерес представляют пленки на основе SnO_2 [1-3] Пленки диоксида олова обладают множеством положительных качеств: химической стабильностью, вариативностью производства, высокой адсорбционной способностью поверхности. Их главный недостаток – относительно низкая селективность к конкретным веществам. Одним из методов улучшения селективности таких сенсоров является введение в их состав модификатора - аддитива. В основе работы сенсоров лежит адсорбция кислорода при повышенной температуре на поверхности кристаллитов с образованием ионов O^- , O^{2-} и возрастания сопротивления сенсоров в результате эффекта поля. При последующей адсорбции на поверхности реагентов происходит их реакция с кислородом и испарение продуктов с уменьшением сопротивления.. В качестве аддитивов используются многие вещества. Концентрация аддитива в готовых пленках может достигать до десятков процентов. В мире исследовано влияния более 40 веществ-модификаторов, которые позволили повысить чувствительность к 15 реагентам [1]. Отдельный интерес представляют редкоземельные металлы (РЗМ). Применение РЗМ легкой подгруппы показало повышенную чувствительность в этом случае к спиртам [2,3]. При этом, влияние РЗМ второй "тяжелой" подгруппы (Gd-Lu) на пленки SnO_2 практически не изучено [4].

Нами проведены исследования сенсоров с аддитивами гадолиний, тербий и лютеций. Указанные пленки при рабочих температурах имеют высокое сопротивление, достигающее сотен МОм, что затрудняет регистрацию. Поэтому в состав пленок вводилась сурьма (в пределах менее 1 %), выступающая в качестве донора, для снижения сопротивления сенсоров до уровня от сотен кОм до нескольких МОм при рабочих температурах.

Исследуемые сенсоры получались методом реактивного магнетронного напыления на кварцевые подложки с размерами $25 \times 25 \times 0,3 \text{ мм}^3$. Пред-

варительно обе стороны подложки подвергались шлифованию микропорошком, затем через трафареты магнетронным напылением на противоположные стороны наносились 25 двухслойных (50 нм Mo+ 200 нм Pt) нагревателей в виде "змейки" и встречно-штырьевые контакты к сенсорам. Полупроводниковая пленка с размерами 2x2 мм² наносилась через трафарет реактивным магнетронным напылением (состав газовой смеси 10 % O₂ +90%Ar) из составной мишени (кольцо Sn диаметром 10 см и шириной 1 см, с 4 полосками РЗМ шириной 1 см), в установке с конструкцией "колпак в колпаке" [5]. Сурьма помещалась на мишень в виде нескольких кусочков. Их размеры и положение поддерживались постоянными и определялись по предварительным исследованиям. Сопротивления нагревателей лежали в интервале 25-75 Ом и позволяли обеспечивать рабочую температуру сенсоров до 350 °С при выделяемой мощности до 500 мВт.

После напыления, пластины сенсоров подвергались контролируемому отжигу на воздухе при температуре 350-400 °С с измерением сопротивления двух сенсоров с платиновыми прижимными контактами с целью корректировки состава и стабилизации свойств газочувствительных пленок. После этого пластины разрезались на отдельные сенсоры (площадью 5x5 мм²), которые затем припаивались к измерительным платам. Исследования поверхности на силовом сканирующем микроскопе показали, что размеры кристаллитов в пленках толщиной порядка 100 нм при всех исследованных режимах получения, лежат в пределах 5-100 нм. Состав полупроводниковых пленок контролировался с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Измерение чувствительности сенсоров проводилось введением реагентов хроматографическими шприцами объемом 1-50 мкл в стеклянный колпак с сенсорами объемом 10,4 л. Измерение сопротивления сенсоров проводилось цифровым омметром. Относительная чувствительность сенсоров S определялась как: $S=(R_0-R)/R_0$, где R_0 - сопротивление сенсора до введения реагента, R - минимум сопротивления после введения реагента. Абсолютная чувствительность S_0 определялась делением на величину дозы реагента (V_g/V) в ppm, которая находилась из известного соотношения объема введенной жидкости v и объема колпака V , согласно выражения $pV_g=mRT/M$, где $m=p \cdot v$ (кг/м³)· v ; M (кг/моль); $T=300$ К; $R=8,31$ (Дж/К·моль).

Опытным путем было установлено, что сенсоры с указанными аддитивами начинают проявлять чувствительность к реагентам при температуре 150-180 °С, а оптимальный режим работы и наибольшая чувствительность достигается при 250-300 °С. В качестве примера на рис. 1 представлена зависимость чувствительности сенсоров с аддитивами Tb и Gd к изопропиловому спирту.

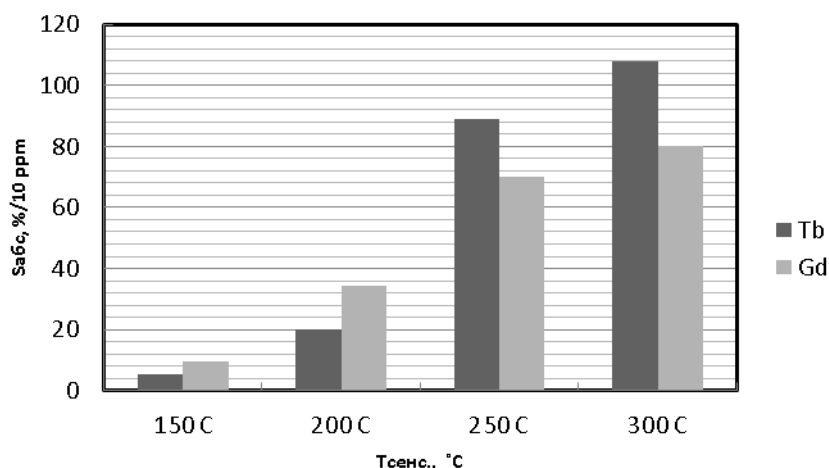


Рис. 1. Температурные зависимости чувствительности сенсоров с аддитивами Gd, Tb и Sb к изопропиловому спирту

Приведенные выше зависимости реакции сенсоров на воздействие изопропилового спирта являются характерными и были проверены для остальных спиртов, показывая небольшие количественные отклонения, соответствующие различию в чувствительности.

В данной работе в качестве исследуемых реагентов были выбраны органические растворители, которые представляют интерес с экологической и технологической сторон. На рис.2 представлены зависимости абсолютной чувствительности сенсоров с указанными аддитивами при температуре работы 250 °C.

Из рисунка следует, что чувствительность возрастает с массой простых спиртов от метилового к пропиловому и бутиловому и на порядки превосходит чувствительность к ацетону, бензолу, толуолу, эфир-ацетату.

Значения чувствительности для спиртов высоки, что подтверждает литературные данные, а распространение на более тяжелые говорит о единстве процессов взаимодействия, вероятно определяющегося содержанием в составе соединения группы ОН. В тоже время сенсоры проявляют достаточно высокую чувствительность к ортокрезолу.

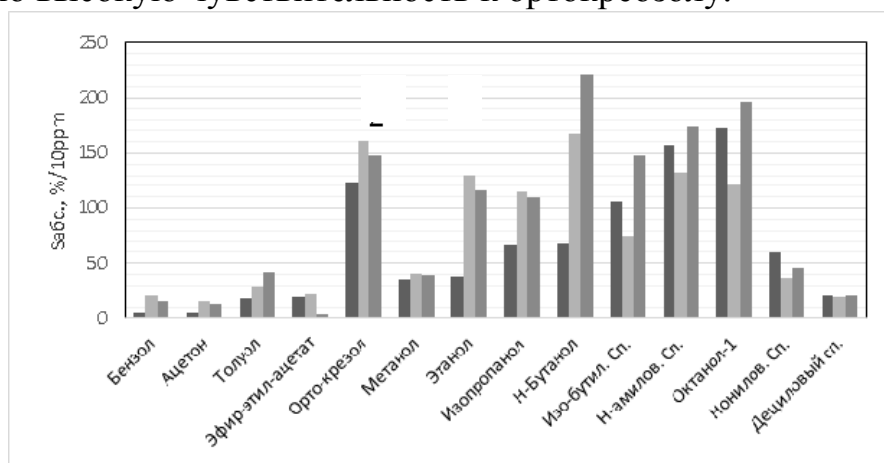


Рис. 2. Абсолютная чувствительность сенсоров с аддитивами 1-Gd, 2-Tb, 3-Lu к 14 реагентам

В целях увеличения чувствительности сенсоров и уменьшения пороговых значений нами исследовалось влияние освещения сенсоров светодиодами. Было обнаружено, что в случае аддитива Gd облучение светодиодами приводит к значительному увеличению чувствительности. В качестве примера на рис.3 приводятся результаты воздействия облучения синим светодиодом на чувствительность к изопропиловому спирту, ацетону и этиловому спирту при рабочих температурах от 180 до 350 °С и при двух смещениях на светодиоде.

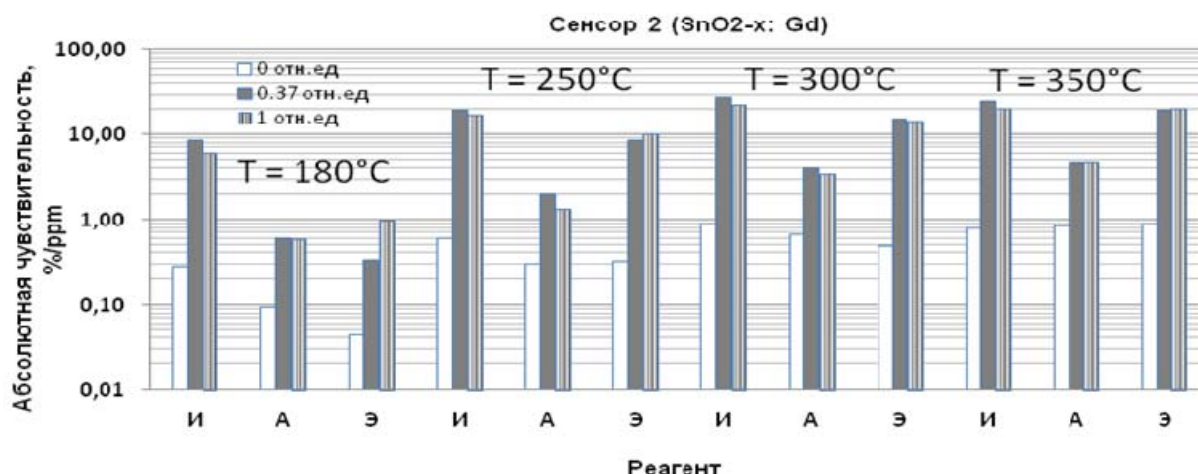


Рис. 3. Зависимость чувствительности сенсора с аддитивами Gd и Sb от облучения синим светодиодом к И-изопропиловому спирту, А-ацетону, Э-этиловому спирту при рабочих температурах от 180 до 350 °С и смещениях на светодиоде 1 относительная единица -15 В, 0,37- 5,5 В, 0-без облучения

В случае сенсоров с двумя другими аддитивами эффект облучения оказался почти на порядок ниже.

Подводя итоги, можно констатировать что впервые было проведено сравнение чувствительности сенсоров с тремя РЗМ для широкого набора (14) органических растворителей, которое подтвердило высокую чувствительность к спиртам и показало высокую селективность чувствительности. Такие сенсоры представляют в первую очередь практический интерес для применения в задачах, связанных с выделением влияния широкого набора спиртов на фоне других органических растворителей. Аналогично представляет интерес и их чувствительность к толуолу и ортокрезолу, широко использующихся в ряде технологических процессов.

Литература

1. Korotcenkov G., Cho B.K., Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges, Sensors and Actuators B:Chemical <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117>.

2. Xiao Liu 1, Sitian Cheng 1, Hong Liu 1, Sha Hu 1, Daqiang Zhang 2 and Huansheng Ning 1,* A survey on gas sensing technology./ Review // Sensors 2012, 12, 9635-9665.
3. I.T. Weber, A. Valentini, L.F.D. Probst, E. Longo, E.R. Leite cIngrid T. Weber, L.F.D. Probst , E. Longo, E.R. Leite // Catalytic activity of nanometric pure and rare earth-doped SnO₂ samples // Materials Letters 62 (2008) 1677–1680.
4. Singh G., Thangaraj R., Singhn R.Chand //Effect of crystallite size, Raman surface modes and surface basicity on the gas sensing behavior of terbium-doped SnO₂ nanoparticles //Ceramics International 5 (2016) 150-16127.
5. Гуляев А.М., Мухина О.Б, Сарач О.Б., Титов А.В. и др. Особенности технологии и свойства тонкопленочных сенсоров на основе SnO₂, полученных реактивным магнетронным напылением // Сенсор – 2001. – АНО “ИРИСЭН” – С. 10-21.

THE NANOCRYSTAL THIN FILMS SnO_{2-x} RESISTIVE GaS SENSORS WITH RARE-EARTH METAL ADDITIVES

Kotov V.A., Guljaev A.M., Sarach O.B.

National Research University "Moscow Power Engineering Institute"

The thin films sensors with additives Gd, Tb, Lu were produced by the reactive magnetron deposition on the quartz substrates. The optimal working temperature of the sensors was 250-300 °C. The sensors sensitivity to 14 organic dissolvers was investigated. The sensors have high sensitivity to the simple alcohols and low sensitivity to acetone and benzol.

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ
МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР
Ветров А.А., Калёнов В.Е., Корляков А.В.,
Михайлова О.Н., Сергушичев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

Изделия микромеханики, будь то датчики, переключатели или актюаторы, часто базируются на свободно закрепленных тонкопленочных элементах. Пленки могут быть различных материалов, в зависимости от назначения устройства, но все они обладают механическими напряжениями. Тенденцию к минимизации этих напряжений с помощью конструкционных и технологических методов заменяет тенденция к активному управлению ими, поскольку микромеханическая структура с управляемыми напряжениями может быть использована в новом качестве.

Создание микромебранных элементов датчиков – одно из основных направлений, связанное с уменьшением размеров датчиков и сохранением и даже увеличением их чувствительности [1]. Активация микромеханических структур позволит менять их свойства в процессе эксплуатации готового устройства, без изменения конструкции и технологических режимов формирования слоев.

При воздействии лазерным излучением на гофрированную композиционную мембрану из нитрида кремния с отражающим покрытием золота наблюдались перемещения мембраны. Величина этих перемещений зависела от мощности излучения. Оценка светового давления показала значение прогиба на два порядка меньшие, чем наблюдаемые экспериментально. Наиболее вероятно, прогиб был вызван локальным разогревом центра мембраны в области воздействия лазерного излучения.

Под действием нагрева из-за лазерного излучения происходит изменение прогиба изначально плоской мембраны, вызванного избыточной деформацией. Это может быть связано с тем, что сжимающие напряжения, возникающие при нагреве, превышают начальные растягивающие механические напряжения мембраны.

Изменение механических напряжений можно оценить исходя из нагрева мембраны ΔT :

$$\Delta \sigma_{\text{тепл}} = -E_{\text{ср}} \cdot \alpha_{\text{ср}} \cdot \Delta T,$$

где E_{Σ} – средний модуль Юнга слоев, составляющих мембрану; $\alpha_{\text{ср}}$ – среднее значение коэффициента линейного расширения слоев, составляющих мембрану.

Для активации и детектирования прогиба мембраны использовались два лазера, которые располагались с противоположных сторон закрепленной мембраны, с длинами волн 1,55 и 0,9 мкм, соответственно. Длина волны активирующего излучения находилась за пределами диапазона чувст-

вительности детектора. Расстояние от активирующего лазера определяло область воздействия на мембрану с учетом расходимости пучка. Отраженный сигнал, пропорциональный перемещениям мембраны под действием лазерного излучения, представлен на рис.1.

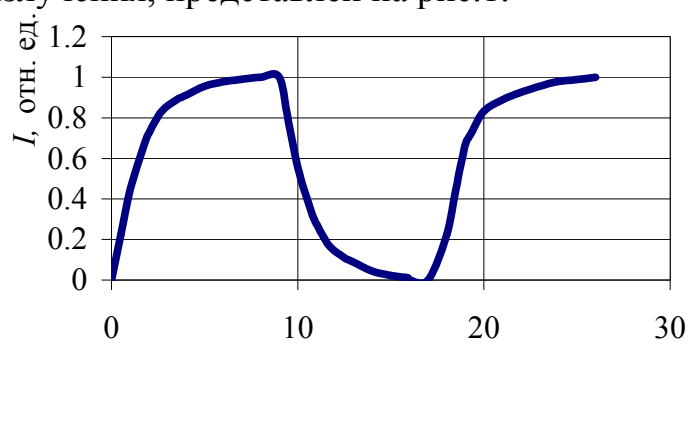


Рис. 1. Интенсивность сигнала, полученная от мембраны, пропорциональная прогибу мембраны под действием лазерного излучения

При воздействии на мембрану лазерного излучения с длиной волны 1,55 мкм и мощностью 2,8 мВт, был зафиксирован прогиб мембраны около 1 мкм. Также получена амплитудно-частотная характеристика колебаний гофрированной мембраны при воздействии на нее лазерного излучения. Эта зависимость показана на рис.2.

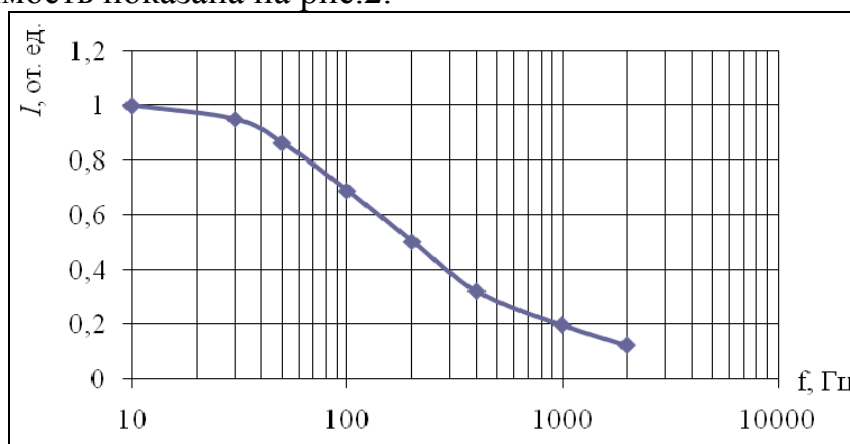


Рис. 2. Амплитудно-частотная характеристика колебаний гофрированной мембраны при воздействии на нее лазерного излучения

По амплитудно-частотной характеристике была определена граничная частота затухания амплитуды сигнала, которая для данных условий составила около 100 Гц. Ее относительно малые значения по сравнению с частотой резонансных колебаний мембраны (2÷3 кГц) указывают на то, что полученное значение согласуется с представлениями о тепловом характере прогиба мембраны.

Исходя из измеренной величины прогиба мембраны, а также размеров области нагрева, соответствующих диаметру лазерного пучка, была

оценена величина перегрева мембраны в локальной области воздействия. Оценочное значение перегрева мембраны составило около 20 °С.

Локальный разогрев мембраны, обусловленный воздействием лазерного излучения, приводит к возникновению деформации мембраны в связи с появлением сжимающих механических напряжений.

Также была реализована возможность изменения прогиба мембраны под действием электростатического сжатия при подаче электрического напряжения на металлизированную с двух сторон мембрану[2]. Изменение прогиба мембраны обусловлено изменением параметра механической жесткости мембраны при изменении механических напряжений.

Принцип параметрической активации можно использовать для датчиков с управляемой чувствительностью.

Литература

1. Ветров, А.А. Расчет и измерение динамических параметров наноразмерных колебаний микромембранных элементов/ А.А. Ветров, А.В. Корляков, А.Н. Сергушичев, К.А. Сергушичев // Нано- и микросистемная техника. – №12. – 2012. – с. 48-54
2. Асташенкова, О.Н. Физико-технологические основы управления механическими напряжениями в тонкопленочных композициях микромеханики: автореф. дисс. канд.тех. наук: 05.27.06 / О.Н. Асташенкова. – СПб., 2015. –18 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ
ХИМИЧЕСКОГО И ФОТОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Хазанов А.А.¹, Цветкова О.Ю.¹, Яшина Н.Ю.²

¹ООО «Реф-Свет», Саратов

²Саратовский государственный университет, Саратов

Изучены условия жидкостного химического травления субмикронных порошков полупроводников GaAs, InSb, Si. Для оценки скорости травления и размеров полученных наночастиц проведен их гранулометрический анализ на различных этапах травления в зависимости от состава травящих растворов, в том числе с дополнительным введением стабилизатора – катионногенного ПАВ цетилтриметиламмония бромид. Определены элементный состав и форма наночастиц. Проведен гранулометрический анализ. Определены скорости процессов травления. На коллоидных квантовых точках получена фотолюминесценция и измерен ее спектральный состав.

Разработка методов изготовления полупроводниковых квантоворазмерных частиц – актуальная задача для микро- и наноэлектроники, решение которой находится в начальной стадии [1]. Получение квантоворазмерных частиц наиболее применяемых полупроводников (Si, GaAs, InSb) прямым химическим синтезом чрезвычайно затруднено [2]. Альтернативой в данном случае является изготовление субмикронных частиц путем механического дробления монокристалла с последующим химическим и фотохимическим травлением для доведения размеров до требуемой величины порядка единиц нанометров. Преимуществами данного подхода являются также возможность получения наночастиц с высоким структурным совершенством (поскольку исходным материалом является монокристалл), простота управления свойствами и отсутствие необходимости использования экзотических высококипящих растворителей как среды синтеза.

В наших экспериментах предварительное измельчение монокристаллов проводилось на планетарной шаровой мельнице типа Pulverisette 7 с последующей сортировкой методом седиментации микрочастиц. Контролировались: размеры – методами динамического рассеяния света (Zetasizer Nano) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); состав – методами СЭМ и рентгеновской дифрактометрии; форма и структурное качество – методами 3D-топограмм и динамических вольтамперных характеристик на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). Частицы имели размеры в интервале (0,1–1) мкм, состав исходного материала со следами окислов, пирамидально-полигональную форму, структурное качество и базовые электронные свойства исходных монокристаллов.

Для отработки методики травления порошков GaAs и InSb за основу была взята наиболее известная для полупроводниковых технологий перекисно-аммиачная смесь в исходном составе (в объемных частях, об.ч.) [3]: деионизованная вода H_2O : водный раствор аммиака NH_4OH : перекись водорода $H_2O_2 \sim 5,0:1,0:1,5$. Исходный состав (раствор 1) корректировался в соответствии: - с избытком компонентов – $H_2O : NH_4OH:H_2O_2 \sim 7,5:1,5:1,25$ (раствор 2); - с недостатком компонентов – $H_2O:NH_4OH:H_2O_2 \sim 6:1:1$ (раствор 3).

При контакте порошка с раствором 1 наблюдается быстрая экзотермическая реакция, в первые несколько секунд которой, температура реакционной смеси повышалась до $70^\circ C$. Далее происходит постепенное понижение температуры до комнатной. Поэтому отбор фракций для измерения гранулометрического состава порошков осуществлялся через 1 мин от начала травления, через 2-3 минуты (период начала остывания смеси), 5 мин. (процесс остывания) и 30 мин. (при комнатной температуре). Аликвоты помещали в центрифужные пробирки Эппендорфа, куда предварительно наливалась деионизованная вода для гашения химической реакции (принцип «стоп-ванна»). Процесс активного травления в базовом растворе 1 заканчивается в пределах 10 мин. При отборе аликвоты через 1,5 часа от начала травления, отмечено появление частиц с преобладающим увеличенным размером, что говорит о процессе агломерации.

На рисунке 1 представлены данные гранулометрического состава – распределения фракций в зависимости от размеров наночастиц в результате травления. Элементный состав наночастиц GaAs и InSb после травления в перекисно-аммиачном растворе 1 (таблица) практически соответствовал исходному.

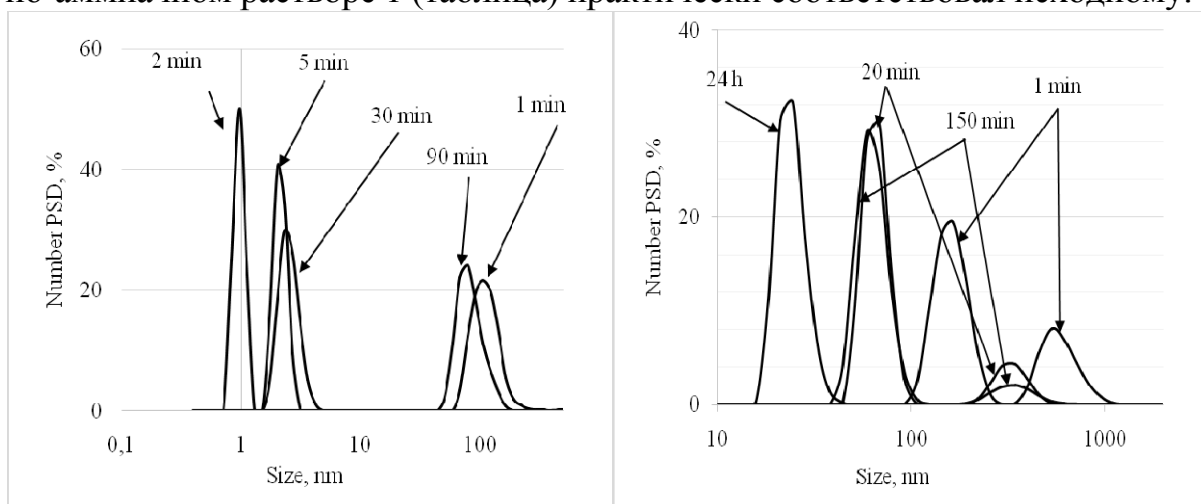


Рисунок 1. Распределение размеров наночастиц GaAs (слева) и InSb (справа) от времени травления в растворе 1

Таблица. Элементный состав (%)
наночастиц после травления раствором 1

Спектр	Арсенид галлия				Антимонид индия			
	Азот	Кислород	Галлий	Мышьяк	Азот	Кислород	Индий	Сурьма
1	6,44	39,29	27,01	27,26	5,78	87,69	2,70	3,83
2	6,70	37,37	29,15	26,78	5,78	87,69	2,70	3,83

Для предотвращения нежелательной конгломерации применяют стабилизаторы, которые наносятся на наночастицы, предотвращая их слипание. В качестве таких стабилизаторов применяют водорастворимые поверхностно-активные (ПАВ) органические вещества, например, катионно-генный цетилтриметиламмония бромид (ЦТБА) – $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br$, образующий стабильные мицеллы в водной среде. Стабилизирующий раствор 4 готовили, используя 0,001 М водный раствор ЦТАБ. С этой концентрации в системе «H₂O-ЦТАБ» начинают образовываться мицеллы, затягивающие в свое неполярное ядро частицы, окружая (покрывая) их полярной оболочкой. Сродство ПАВ с водой и частицами препятствует их агрегации. Гранулометрический состав стравленных частиц GaAs в растворе 4 в течении 4–5 мин в пределах 1–4 нм, а через 1,5 и 2,5 часа реализуются наночастицы с размером от 1 до 4 нм с преобладанием ~3 нм. Через 2 ч наблюдается стабилизация гранулометрического состава порошков с размерами наночастиц от 2 до 5 нм.

На рисунке 2 систематизированы экспериментальные данные по скорости травления GaAs и InSb в перекисно-аммиачных растворах разной концентрации и состава. При травлении арсенида галлия раствором 1 (кривая 2) наблюдается резкий спад размера частиц в течении двух минут. Затем, в течение 30 мин в растворе устанавливаются размеры частиц около 2 нм. В продолжении следующего часа в результате агломерации масса частиц снова начинает возрастать. График травления арсенида галлия раствором 4 (кривая 3) схож с графиком 2, но сдвинут вправо, что указывает на то, что расходование материала происходит в более медленном режиме. Процесс агрегации не наблюдался. При травлении в течение 2,5 часов получались частицы со стабильным размером около 3 нм. Кривая 1, описывающая скорость травления арсенида галлия раствором 2 (избыток травителя), расположена в нижней области построения графиков, что указывает на самую высокую скорость стравливания материала. Кривая 4 (с недостатком травителя) характеризуется медленным изменением размеров частиц в самом начале процесса, и затем наблюдаются резкий спад. Кривая 5, описывающая скорость травления антимонида индия раствором 1, расположена в верхней части области построения графиков и показывает самую медленную скорость из представленных на графике. Частицы с наименьшим размером от 15 до 45 нм (с преобладающим размером до 24 нм) наблюдаются в растворе только через сутки от начала травления.

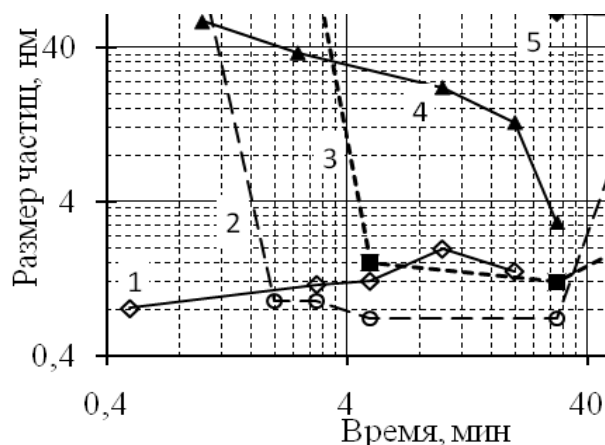


Рис. 2. Изменение гранулометрического состава наночастиц GaAs (1-4) и InSb (5) от времени травления: 1 – раствор 2; 2, 5 – раствор 1; 3 – раствор 4; 4 – раствор 3

Доведение субмикронных частиц кремния до размеров нужной величины (3 – 15 нм) проводилось методом размерно-чувствительного фотохимического травления [4]. Физической основой данного метода является тот факт, что при достижении частицей полупроводника размера, при котором начинают проявляться квантовые эффекты, изменяется характер ее взаимодействия с возбуждающим излучением, в результате чего процесс травления останавливается. Травление проводилось в разбавленном водном растворе плавиковой кислоты (0,5% HF) при освещении излучением 4 светодиодов с длиной волны 650 нм общей мощностью 20 Вт. Продолжительность процесса травления составляла около 2 часов. По завершении процесса суспензия приобретала желтый цвет, что говорит об изменении спектра поглощения полупроводника вследствие квантоворазмерного ограничения.

На рис. 3,а представлено СЭМ-изображение квантовых точек арсенида галлия, фрагментарно высаженных из суспензии на подложке. При увеличении и детальном рассмотрении можно различить кристаллическую огранку наночастиц. Исследование спектров люминесценции растворов полученных наночастиц (квантовых точек) проводилось на спектрофотометре с монохроматором МДФ-41 с возбуждением светодиодом фиолетового спектра. На рис. 3,б, как пример, приведен характерный спектр люминесценции полученных наночастиц GaAs. Наблюдаются пик 575 нм, что соответствует расчетам по теории квантоворазмерных частиц для доминирующего размера 5 нм.

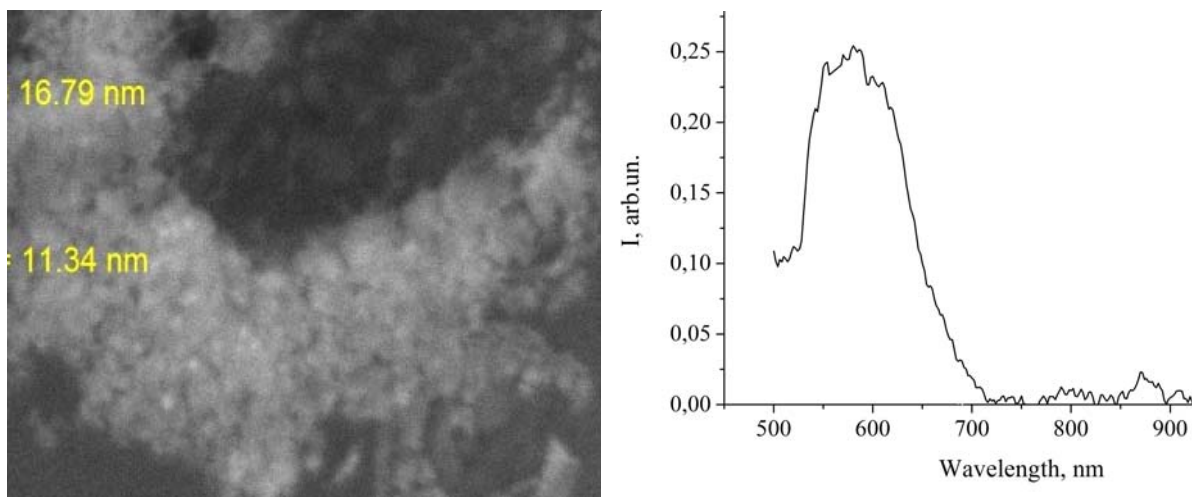


Рис. 3. СЭМ-изображение (слева) и спектр люминесценции (справа) наночастиц арсенида галлия

Авторы благодарны д.т.н. Севостьянову В.П. и к.ф.-м.н. Жукову Н.Д. за полезные обсуждения и советы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 17-07-00407-а и 17-07-00139-а.

Литература

1. Наночастицы, наносистемы и их применение. Ч. 1. Коллоидные квантовые точки / под ред. В.А. Мошникова и О.А. Александровой. – Уфа: Аэтерна. 2015. 236 с.
2. Томашик З.Ф., Шнелюк И.А., Томашик В.Н., Окрепка Г.М., Моравец П., Страйчук И.Б. Химическое травление GaAs, InAs, InSb водными растворами H_2O_2 -HBr-этиленгликоль. Неорганические материалы. – 2012. – 48 (9). – С. 985-989.
3. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. Москва. Высшая школа. 1975. 302 с.
4. Taketoshi Matsumoto et.al. Si nanoparticles fabricated from Si swarf by photochemical etching method. J Nanopart Res (2014), 16:2240.

STUDY OF QUANTUM-SIZED SEMICONDUCTOR PARTICLES PRODUCED BY CHEMICAL AND PHOTOCHEMICAL ETCHING

Khazanov A.A., Tsvetkova O. Yu., Yashina N.Yu.

The conditions for liquid chemical etching of submicron powders of GaAs, InSb, and Si semiconductors were studied. To assess the etching rate and the sizes of the nanoparticles obtained, their granulometric analysis was carried out at different stages of etching, depending on the composition of the etchants, including the additional introduction of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide as stabilizer. The composition and shape of nanoparticles are determined. A granulometric analysis was carried out. The rates of the etching processes are determined. On colloidal quantum dots, photoluminescence was obtained and its spectral composition was measured.

НОРМАЛЬНО ЗАКРЫТЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ НА НИТРИДЕ ГАЛЛИЯ

Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Томош К.Н.

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН, Москва

Представлены результаты первых полученных в России нормально закрытых транзисторов на нитриде галлия, работающих в режиме обогащения. Предложен бездефектный метод травления барьерного слоя гетероструктуры AlGaIn/GaN, обеспечивающий реализацию нормально закрытого транзистора на имеющейся технологической линейке в едином технологическом цикле изготовления с нормально открытыми транзисторами.

Нитрид галлия зарекомендовал себя как материал, широко используемый в силовой, радиационно-стойкой, высокочастотной и высокотемпературной электронике. В силовой электронике для обеспечения простой и безопасной работы необходимо реализовать на нитридных структурах нормально закрытый транзистор, работающий в режиме обогащения. Эти же транзисторы могут использоваться в цифровой электронике.

Для получения нормально закрытых транзисторов используются следующие методы: формирование области, легированной фтором под затвором полевого транзистора, формирование под затвором р-п перехода за счет использования слоя р-GaN, использование заведомо тонких барьерных слоев гетероструктуры и травление барьерного слоя под затвором полевого транзистора (рецесс). Иногда методы совмещают, то есть формируют рецесс с последующим легированием фтором области под затвором, либо послойно травят уже тонкую структуру.

Задача создания отечественных нормально закрытых транзисторов является актуальной, а так же решается в зарубежной практике последних нескольких лет. В России сообщается о реализации нормально закрытых транзисторов за счет использования тонких гетероструктур [1], где нормально закрытые транзисторы получились за счет реализации конструкции гетероструктуры, обеспечившей необходимую близость канала транзистора к затвору. Крутизна полученного полевого транзистора с шириной затвора 200 мкм и длиной 0,6 мкм составила 350 мСм/мм, пробивное напряжение 60V. На рисунке 1 приведены конструкция, выращенной гетероструктуры, и вольт-амперная характеристика транзистора, изготовленного на этой структуре. Вторая работа, о которой сообщается в отечественной литературе, создание мощного нормально закрытого GaN транзистора с р-GaN областью под затвором [2]. Использование структур с легированным магнием GaN (р-GaN/AlGaIn/GaN) подразумевает селективное удаление слоя р-GaN перед формированием омических контактов. Схематически нормально закрытый транзистор с р-GaN областью под затвором показан на рисунке 2. Пороговое напряжение отпираания транзистора с подзатворной областью на основе р-GaN-определяется, главным образом, толщиной

эпитаксиального слоя p -GaN и уровнем его легирования. Оптимизация данных параметров позволяет добиться порогового напряжения отпираия GaN-транзисторов, близкого к $V_{th} = +2\text{В}$. За счет использования МДП-структуры в составе p -GaN-транзистора происходит увеличение порогового напряжения отпираия до $V_{th} = +6.8\text{В}$ за счет использования области p -GaN под затвором мощного GaN транзистора (рисунок 2).

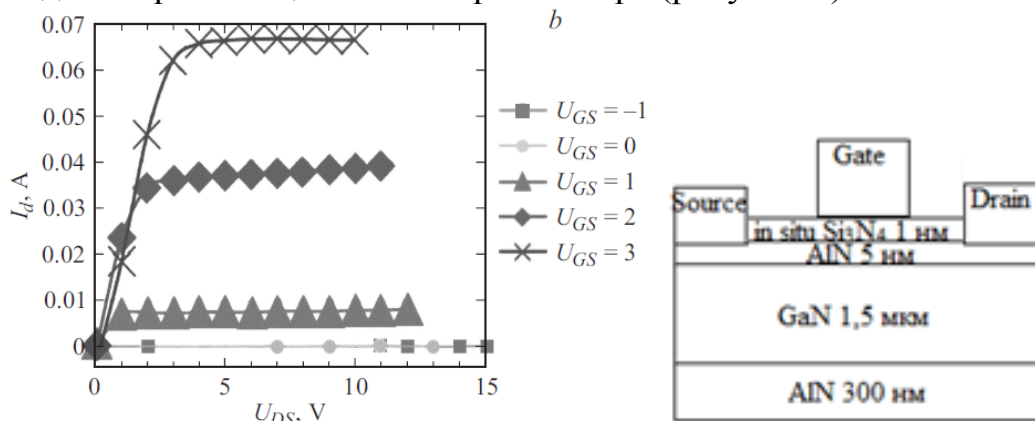


Рис. 1. Выходная вольт-амперная характеристика нормально закрытого транзистора на тонкой гетероструктуре AIN/GaN и конструкция, используемой гетероструктуры

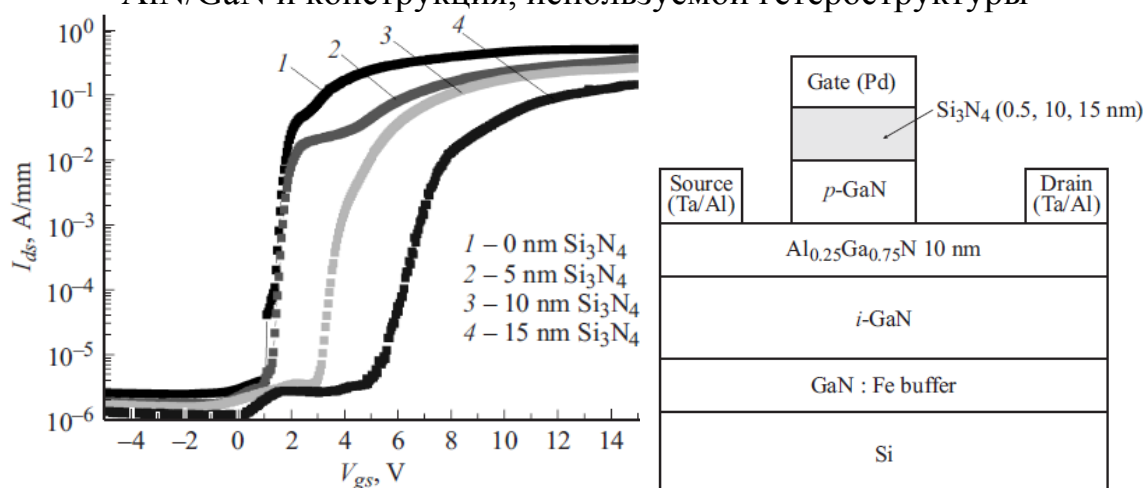


Рис. 2. Стоковые передаточные характеристики и схематическое изображение GaN-транзистора

В нашей работе изготовление нормально закрытого транзистора осуществляется за счет использования подзатворного заглубления «цифровым» травлением [3]. «Цифровое» травление заключается в циклическом травлении окисленного слоя, для реализации которого необходимо последовательно окислять слой и затем химически его удалять. Поскольку за каждый цикл травления удаляется окисленный слой постоянной толщины, то такое травление получило название «цифровое». Удаление окисла возможно «сухими» и «жидкостными» методами. При удалении окислов «сухим» способом используют реактивное ионное травление, что приводит к внесению радиационных дефектов в структуру, является критичным при приближении к каналу. Недостатками удаления окислов жидкостным тра-

вителем являются низкая скорость травления (0,5 нм за один цикл травления), необходимость нескольких установок для реализации, метод позволяет работать только с тонкими барьерными слоями.

Разработанный низкоэнергетичный процесс травления барьерного слоя AlGaN нитридной гетероструктуры для подзатворного заглабления при формировании полевого транзистора, обеспечивающий приближение затвора к каналу структуры без внесения радиационных дефектов. Схематически конструкция такого полевого транзистора показана на рисунке 3.

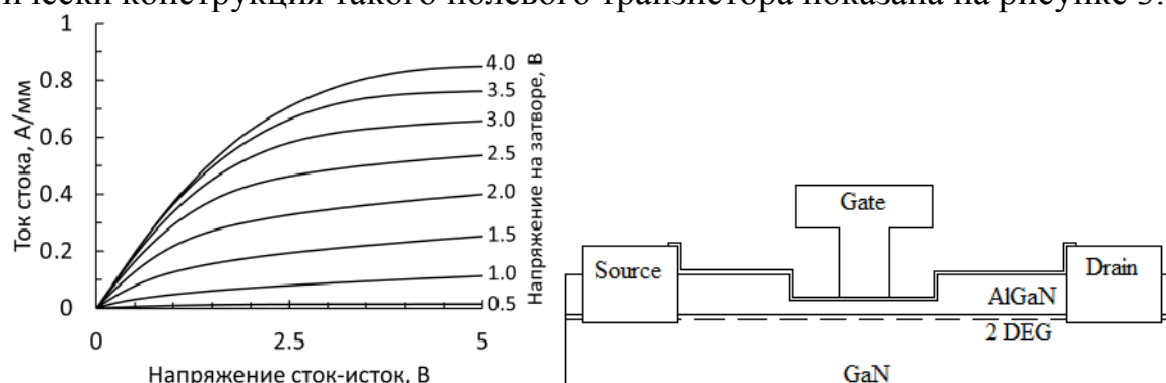


Рис. 3. Выходная вольт-амперная характеристика и схематическое изображение нормально закрытого транзистора с подзатворным заглаблением

При реализации низкоэнергетичного процесса травления барьерного слоя AlGaN использовалась установка с источником индуктивно-связанной плазмы (ИСП). Одно из главных преимуществ использования ИСП – это травление низкоэнергетичными ионами большой плотности, что обеспечивает режимы бездефектного травления. При этом использовался один реактор для операций окисления и химического травления окисленного слоя, что позволило автоматизировать процесс за счет использования программного обеспечения установки. Окисление проводилось в чистом кислороде при мощности источника ИСП 600 Вт. Удаление окисленного слоя проводилось в хлорсодержащей среде при мощности источника ИСП 100 Вт. За один цикл такого травления «окисление-снятие окисленного слоя» происходит уменьшении толщины барьерного слоя на 1.5 нм.

С использованием предложенного низкоэнергетичного процесса травления барьерного слоя AlGaN были изготовлены нормально закрытые транзисторы на гетероструктуре AlGaN/AlN/GaN с суммарной шириной затвора 100 мкм и длиной затвора 0,22 мкм. Было проведено пять циклов травления барьерного слоя с первоначальной толщиной 13 нм. Вольт-амперная характеристика полученного транзистора представлена на рисунке 3. Полученные транзисторы имеют максимальную крутизну 330 мСм/мм и открываются при напряжениях более 0,5 В.

Внедрение данного процесса травления AlGaN дает возможность изготовить нормально закрытый транзистор на гетероструктуре AlGaN/GaN с первоначально толстым барьерным слоем без внесения радиационных дефектов. Либо обеспечить требуемые параметры прибора за счет уменьше-

ния толщины барьерного слоя до толщины, обеспечивающей наилучшие параметры СВЧ полевого транзистора. Так как максимальная удельная мощность нитридных транзисторов определяется не только максимальным удельным током, то есть параметрами гетероструктуры, но и аспектным соотношением длины затвора к толщине барьерного слоя гетероструктуры L_G/t_B . При этом уменьшение толщины барьерного слоя гетероструктуры AlGaIn/GaN приводит к росту частотных характеристик прибора и напряжения пробоя. Поэтому использование более «тонких» нитридных гетероструктур выгодно в плане получения высоких значений выходной мощности как на больших частотах (100 ГГц и более), так и на малых (1–10 ГГц) [4].

Таким образом, показаны возможности реализации нормально закрытых транзисторов в отечественной гетероструктурной электронике. Практически реализованы нормально закрытые транзисторы с тонким барьерным слоем, с областью p-GaN под затвором и с подзатворным заглублением. Использование подзатворного заглубления позволяет получать как нормально закрытые транзисторы, так и нормально открытые, с заглублением в барьерный слой, обеспечивающее наилучшие параметры транзистора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-07-01426 А.

Литература

1. К.С. Журавлев, Т.В. Малин, В.Г. Мансуров и др. Нормально закрытые транзисторы на основе *in situ* пассивированных гетероструктур AlN/GaN. Письма в ЖТФ, том 42, вып. 14, стр. 72-79 (2016).
2. Е.В. Ерофеев, И.В. Федин, В.В. Федина и др. Мощные GaN-транзисторы с подзатворной областью на основе МДП-структур. ФТП, том 51, вып. 9, стр. 1278-1281 (2017).
3. С.В. Михайлович, А.Ю. Павлов А.Ю., К.Н. Томош, Ю.В. Федоров. Низкоэнергетическое бездефектное сухое травление барьерного слоя НЕМТ AlGaIn/AlN/GaN. Письма в ЖТФ, том 44, вып. 10, стр. 61-67 (2018).
4. Ю.В.Федоров, С.В.Михайлович. Перспективы замены арсенидных МИС на нитридные. Нано- и микросистемная техника, том 18, вып. 4, стр. 217-227 (2016).

NORMALLY-OFF TRANSISTORS ON GALLIUM NITRIDE

Pavlov A.Yu., Pavlov V.Yu., Tomosh K.N.

Institute of Ultrahigh-Frequency Semiconductor Electronics RAS, Moscow

The results of the first normally-off transistors obtained in Russia on gallium nitride operating in the enhancement mode. A defect-free method of etching the barrier layer of the AlGaIn / GaN heterostructure providing the implementation of a normally-off transistor on an existing technological line in a single production cycle with normally open transistors is proposed.

ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОСТОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ
ТРАНЗИСТОРНЫХ СТРУКТУР НА НИТРИДЕ ГАЛЛИЯЖеланнов А.В.¹, Селезнев Б.И.²¹ОАО «ОКБ-Планета», Великий НовгородZhelannovAV@okbplaneta.ru²Новгородский государственный университет, Великий Новгород

В работе показаны основные технологические операции постростовой обработки для получения транзисторных структур на нитриде галлия. В результате проведенных исследований получены опытные образцы приборных структур.

Ключевые слова: нитрид галлия, гетероструктура, постростовая обработка, омический контакт, контакт Шоттки, вольт-амперная характеристика

Нитрид галлия (GaN) обладает совокупностью параметров, позволяющих изготавливать приборы с характеристиками, превосходящими характеристики приборов на классических полупроводниках. GaN, как материал для высокотемпературных, высоковольтных, высокочастотных и сильноточных приложений, позволяет существенно расширить операционные возможности полупроводниковой техники. Уникальное сочетание физических свойств позволяет рассматривать GaN как наиболее перспективный материал для создания микроэлектронных приборов нового поколения. Именно с внедрением GaN в настоящее время связывается прорыв в СВЧ - электронике.

Целью настоящей работы является разработка постростовой технологии формирования транзисторных структур на основе гетероперехода AlGaN/GaN. Структура исходного материала представлена на рисунке 1.

ср слой GaN	
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} \cdot x=0.25$	~24нм
н/л AlN	~1нм
Буферный слой GaN	
Сапфир 430 мкм	

Рис. 1. Исходная гетеро-эпитаксиальная структура

Гетероэпитаксиальные структуры выращивались на 2-х дюймовых сапфировых подложках методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений.

Разработка постростовых процессов включает в себя комплекс операций по формированию приборной структуры, состоящий из травления меза-изоляции, формирования систем омических и барьерных контактов и пассивации поверхности.

При формировании меза-изоляции производится отделение активных областей на пластине посредством травления полупроводника.

Ограничения жидкостных методов травления приводят к разработке сухих методов травления. Среди них выделяют использование систем на основе индуцированного ВЧ-разряда (источники на основе индуктивно-связанной плазмы).

Для реализации процесса меза-изоляции была разработана технология травления нитрида галлия в хлорсодержащей среде на основе $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ [1]. Разработанные режимы травления позволяют надежно изолировать активные области структур. Травление гетероструктуры проводится через фоторезистивную маску со скоростью порядка 0,8 мкм/мин.

Следующим этапом постростовой обработки является формирование системы омических контактов. Функциональное назначение контактов заключается в обеспечении требуемых электрических характеристик и стабильности работы прибора в заданных режимах. При этом омические контакты должны обеспечивать минимальное сопротивление и приемлемую морфологию поверхности для проведения дальнейших технологических операций. В качестве систем омических контактов к нитридным полупроводникам, как правило, используются системы металлизации на основе $\text{Ti}/\text{Al}/\text{Ni}/\text{Au}$. Для получения низкого контактного сопротивления такие системы подвергаются высокотемпературному отжигу при температурах выше 700°C , при этом создается достаточно развитая морфология поверхности. Для улучшения контактных параметров (сопротивление и морфология поверхности) к данной системе металлизации добавляется подслой кремния. Введение подслоя кремния приводит к подлегированию полупроводника в процессе температурного отжига, приводя к улучшению характеристик контакта [2].

Формирование системы омических контактов производится путем электронно-лучевого напыления системы металлов на фоторезистивную маску с последующим взрывным удалением металлов, как показано на рисунке 2.

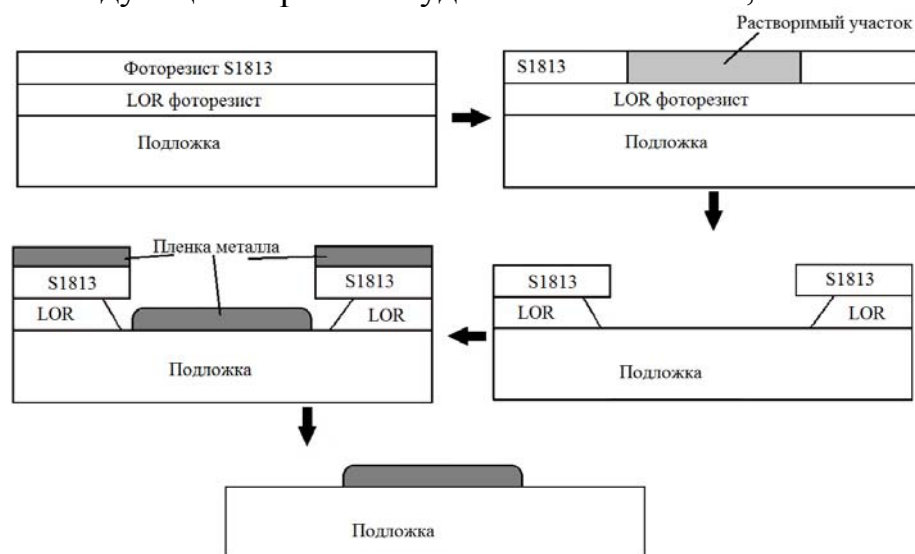


Рис. 2 Этапы формирования резистивной маски под «взрывную» фотолитографию

В качестве маски используется двухслойная система фоторезистов. Данная система обеспечивает формирование отрицательного наклона профиля стенки, облегчающего процесс удаления металла и позволяющая получить ровный край контакта.

В работе проведено исследование систем металлизации на основе Ti/Al/Ni/Au и Si/Ti/Al/Ni/Au. Отжиг металлизации проведен в диапазоне температур от 600 до 800 °C в течении 30 секунд. Проведено сравнение указанных систем по величине контактного сопротивления и морфологии поверхности. Оценка контактного сопротивления проводилась методом длинной линии [3], морфология поверхности оценивалась с помощью оптического профилометра. Сравнение контактного сопротивления и морфологии поверхности рассматриваемых систем представлено на рисунках 3 и 4.

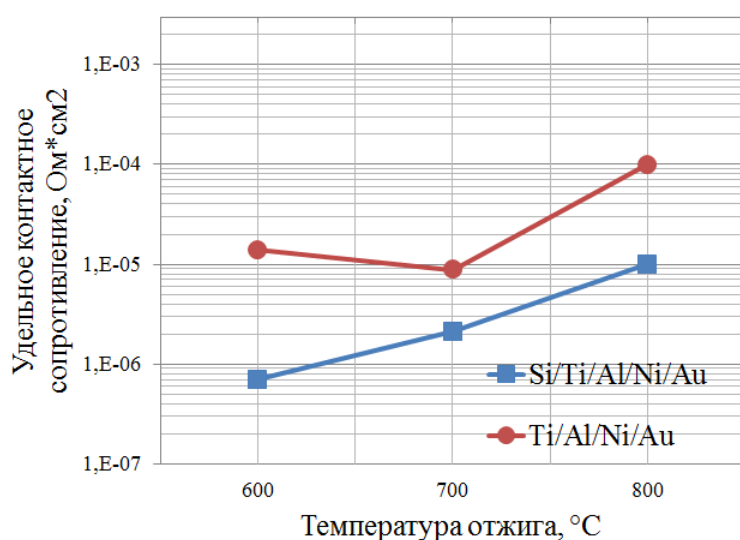


Рис. 3 Сравнение контактного сопротивления систем металлизаций

После изготовления транзисторных структур, проведен анализ их характеристик, включающий исследование выходных вольт-амперных и переходных характеристик, а также вольт-фарадных характеристик.

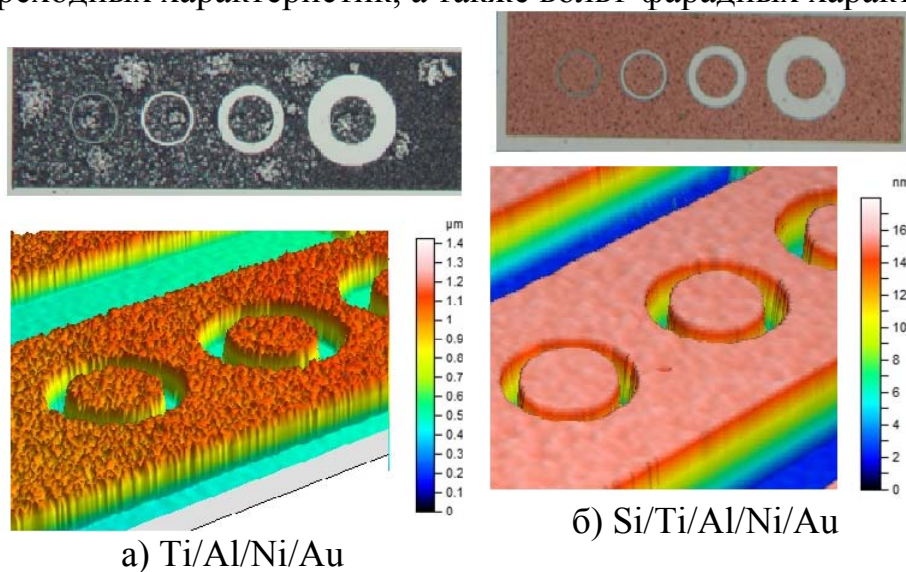


Рис. 4 Сравнение морфологии поверхности омических контактов

Из рисунков 3 и 4 видна перспективность использования системы металлизации омических контактов с использованием подслоя кремния.

После изготовления омических контактов формируется затворная металлизация, в качестве которой выступает контакт Шоттки. В качестве металлизации затвора сравниваются системы на основе Ni/Au и Cr/Pt/Au. Формирование затвора транзисторной структуры с длиной 0,5 мкм осуществляется с помощью электронной литографии с использованием двухслойной системы резистов.

На следующем этапе постростовой обработки производится пассивация поверхности и формирование контактных площадок стока, истока и затвора. Пассивация структуры осуществляется пленкой нитрида кремния, получаемой плазмо-химическим осаждением с использованием газовых смеси моносилана и азота.

Формирование контактных площадок производится с помощью взрывной фотолитографии и электронно-лучевого напыления системы Ti/Au (0,01/0,3 мкм).

На рисунке 5 представлены выходные вольт-амперные характеристики транзисторных структур с затворной металлизацией на основе Ni/Au и Cr/Pt/Au.

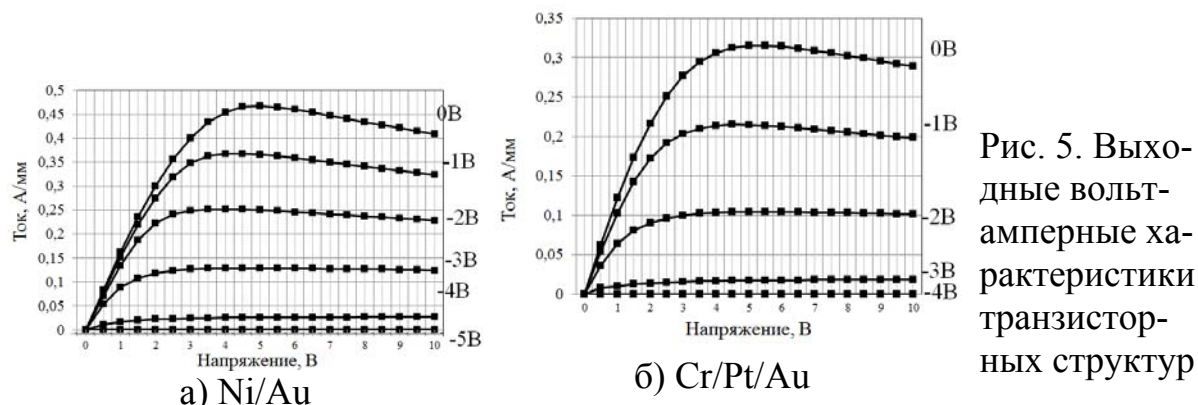


Рис. 5. Выходные вольт-амперные характеристики транзисторных структур

Максимальный ток стока составляет величину $0,47 \text{ А/см}^2$ для структур с металлизацией затвора на основе Ni/Au и $0,31 \text{ А/см}^2$ для системы Cr/Pt/Au. Снижение уровня тока происходит за счет изменения характеристик контакта Шоттки для металлизации Cr/Pt/Au.

Параметры контакта Шоттки (высота барьера ϕ_b и коэффициент неидеальности n) и транзисторных структур для рассматриваемых систем металлизации представлены в таблице.

Таблица – Влияние металлизации барьерного контакта на параметры транзисторных структур

Барьер Шоттки	ϕ_b , эВ	n	$I_{\text{нас}}$, мА/мм	S , мСм/мм	$U_{\text{отс}}$, В
Ni/Au	0,57	1,34	470	120	-4,4
Cr/Pt/Au	0,64	1,53	315	100	-3,2

Анализ таблицы показывает, что использование система барьерной металлизации на основе Ni/Au является более предпочтительной для применения в технологии приборных структур на нитриде галлия.

В результате проведенных исследований получена технология постростовой обработки транзисторных структур на основе гетероперехода AlGaN/GaN. Получены опытные образцы и измерены их характеристики. Показана перспективность использования систем омических контактов с подслоем кремния.

Публикация подготовлена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания, проект № 3.3572.2017/4.6

Литература

1. Желаннов А.В., Федоров Д.Г., Селезнев Б.И. Сборник трудов 7-й научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения», Москва: 2016, с. 57-58.
2. Desmaris V., Eriksson J. Electrochemical and Solid-State letters 7 (4), 2004, p. G72-74.
3. Новицкий С.В. Петербургский журнал электроники, 3, 2013, с.59-70.

FEATURES OF THE ESTABLISHING TECHNOLOGY FOR FORMATION OF TRANSISTOR STRUCTURES ON NITRIDE OF GALLIUM

A.V. Zhelannov¹, B.I. Seleznev²

¹JSC «OCB - Planet», Velikiy Novgorod

²Novgorod State University, Velikiy Novgorod

ZhelannovAV@okbplaneta.ru

The paper shows the main technological operations of the establishing processing for obtaining transistor structures on gallium nitride. As a result of the studies, prototypes of instrument structures were obtained.

Key words: *gallium nitride, heterostructure, process treatment, ohmic contact, Schottky contact, current-voltage characteristic*

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗАСТРУКТУР
ВЕРТИКАЛЬНО-ИЗЛУЧАЮЩИХ ЛАЗЕРОВВоропаев К.О.^{1,2}, Селезнев Б.И.¹¹Новгородский государственный университет Мудрого, Великий Новгород²ОАО «ОКБ-Планета», Великий НовгородKirill.Voropaev@novsu.ru

В данной работе проведено исследование и сравнение двух методов формирования мезаструктур вертикально-излучающих лазеров: жидкостное травление и плазмохимическое травление. Описаны режимы травлений и приведены фотографии сформированных мезаструктур, полученные при помощи метода сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: *арсенид галлия, мезаструктура, травление, сканирующая электронная микроскопия, вертикально-излучающий лазер.*

Полупроводниковые лазеры на основе гетероструктур широко используются в приеме-передающих устройствах оптоволоконных систем связи, газовых датчиках, устройствах ввода-вывода на оптических принципах. В вертикально-излучающих лазерах (ВИЛ) вывод излучения осуществляется не с торцов лазера в плоскости гетероперехода, а перпендикулярно ей. Уровень современных разработок позволяет получать ВИЛ с частотой эффективной модуляции 28 ГГц и осуществлять оптическую передачу данных на скорости 47 Гбит/с [1].

Классическим подходом по созданию гетероструктуры ВИЛ является монокристалльный эпитаксиальный синтез гетероструктуры требуемой конструкции с последующей пост-ростовой обработкой данной гетероструктуры для создания кристаллов ВИЛ. Технология изготовления включает в себя такие операции, как травление мезаструктуры, формирование омических контактов, пассивация поверхности, утонение пластины, разделение пластины на кристаллы. Из всех перечисленных операций отдельного рассмотрения требует этап формирования мезаструктуры.

Типичная структура кристалла ВИЛ (пример представлен на рисунке 1) включает 2-3 мезы, которые получают при помощи послойного удаления материала с поверхности подложки методом жидкостного либо сухого травления. Создаваемый рельеф необходим для достижения контактных слоев в гетероструктуре, а также электрической изоляции между слоями. Травление поверхности структуры ВИЛ выполняется по фоторезистивной маске, сформированной при помощи контактной фотолитографии. В некоторых случаях может использоваться дополнительное маскирующее покрытие, например, Si_3N_4 либо металл.

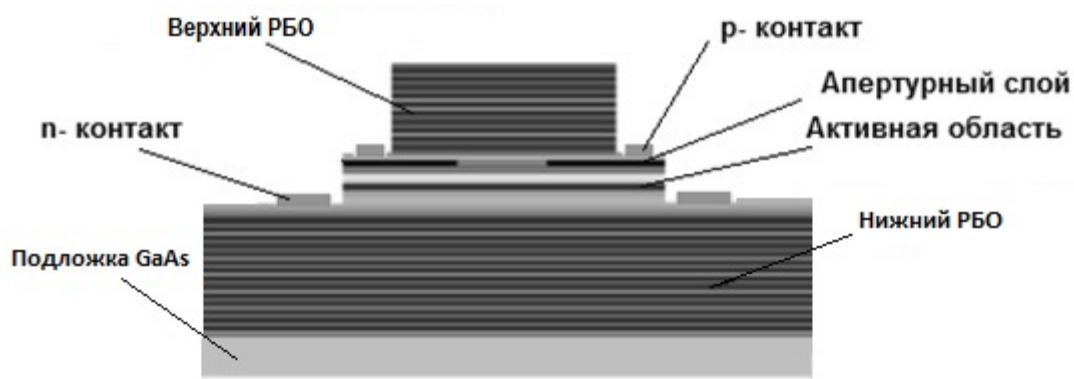


Рис. 1. Схематичное изображение кристалла вертикально-излучающего лазера с внутрирезонаторными контактами в разрезе. РБО – распределенный брэгговский отражатель

Целью данной работы является исследование и сравнение таких методов формирования мезоструктур, как жидкостное и плазмохимическое травление (ПХТ).

Экспериментальные процессы травления проводились на подложках, содержащих гетероструктуру GaAs/AlGaAs. Предварительно на поверхности пластин формировалась фоторезистивная маска, полученная методом контактной фотолитографии. Использовался фоторезист Microposit S1813 G2 SP-15. Задубливание фоторезиста осуществлялось на термостоле при температуре 120 °С в течение 5 минут. Экспериментальный шаблон содержал набор окружностей диаметром 30 мкм для симуляции травления слоя верхнего распределенного брэгговского отражателя (РБО). Исследование травления данной мезы представляет наибольший интерес вследствие того, что глубина травления данного слоя может превышать 5 мкм. Это, в свою очередь, обусловлено толщиной верхнего РБО, который в различных конструкциях ВИЛ может иметь различные значения, в зависимости от длины волны генерируемого излучения и необходимого коэффициента отражения.

Жидкостное травление осуществлялось в растворе на основе следующих компонентов: H_3PO_4 : H_2O_2 : H_2O , смешанных в пропорции 1:1:25 соответственно. Процесс проводился путем погружения пластины в чашу с травителем лицевой стороной вверх. Через каждую минуту осуществлялось перемешивание травителя вдоль поверхности структуры, данная манипуляция совершалась для улучшения равномерности травления. Скорость травления в используемом растворе соответствовала 168 нм/мин. После окончания операции осуществлялось удаление фоторезиста с поверхности пластины, после чего проводилось исследование сформированной мезоструктуры при помощи метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты приведены на рисунке 2.

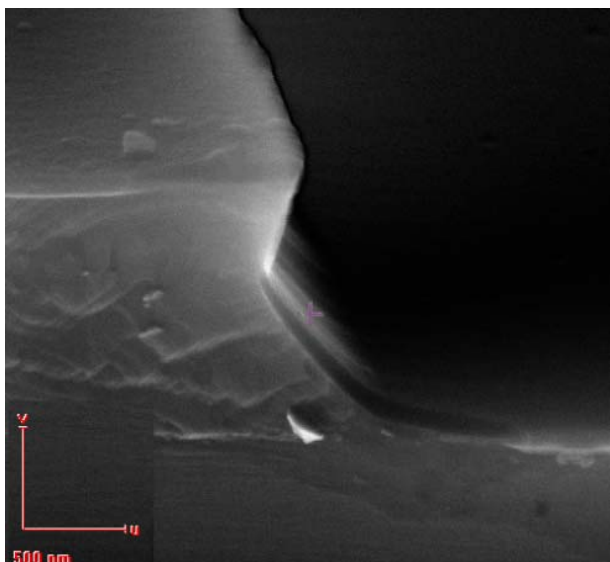
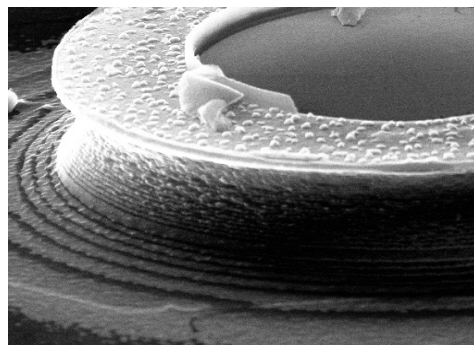
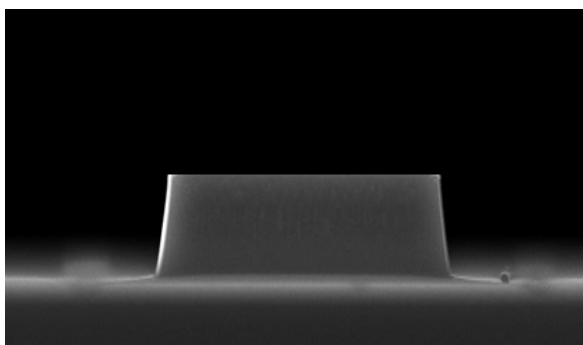


Рис. 2. СЭМ фотография мезы, сформированной при помощи метода жидкостного травления

Процесс ПХТ проводился на установке Sentech SI 500, способной осуществлять травление в индуктивно-связанной плазме (ИСП), а также использовался метод реактивно-ионного травления (РИТ). Травление осуществлялось двумя способами: комбинированным методом ИСП и РИТ, а также исключительно РИТ. Газы, используемые в процессе травления: BCl_3 , Cl_2 , Ar. По окончании операции осуществлялось удаление фоторезиста и дальнейшее исследование образцов при помощи СЭМ, результаты представлены на рисунке 3а,б.



а)

б)

Рис.3. СЭМ фотографии мез, сформированных методом ПХТ: а) Меза, полученная при помощи РИТ. Мощность источника 100 Вт, $\text{Cl}_2=10$ sccm, Ar=3 sccm, $P=0.25$ Па, скорость травления 80 нм/мин; б) Меза, полученная комбинированным методом ПХТ. Мощность ИСП источника 600 Вт, мощность ВЧ источника 70 Вт, $\text{BCl}_3=20$ sccm, $\text{Cl}_2=20$ sccm, Ar=10 sccm, $P=0.2$ Па, скорость травления – 850 нм/мин

Из полученных данных следует, что процесс жидкостного травления является изотропным в результате чего профиль стенки мезы имеет форму типа «ласточкин хвост», что может негативно повлиять в случае конструкции ВИЛ с проводящими зеркалами, где омический контакт формируется на поверхности РБО, а ток протекает через область, изолированную мезой. В этом случае в месте наибольшего латерального подтравла будет иметь место увеличение плотности тока, что может привести к локальному перегре-

ву структуры. Также боковой подтрав будет препятствовать качественной пассивации структуры, что в свою очередь негативно скажется на эксплуатационных характеристиках ВИЛ и на токах утечки. Преимуществом жидкостного травления является доступность проведения данного процесса и низкая себестоимость операции. В случае ПХТ комбинированным методом также наблюдается высокая изотропность процесса, явным достоинством данного метода является высокая скорость травления. При формировании мезаструктуры методом РИТ формируется рельеф с ровным профилем стенок, процесс травления характеризуется высокой анизотропностью, что, в свою очередь, является большим преимуществом при формировании мезаструктуры ВИЛ. Недостатком является низкая скорость травления.

В результате проведенных исследований были получены три образца, содержащие мезаструктуры, симулирующие травление верхнего РБО ВИЛ. Проведены исследования полученных образцов методом СЭМ, осуществлен последующий анализ, в процессе которого выявлены достоинства и недостатки операций, используемых при формировании кристаллов ВИЛ. Наилучший результат был получен при применении метода РИТ. Также перспективным для получения мезаструктур глубиной свыше 3 мкм может являться комбинированный процесс ПХТ с использованием ИСП и РИТ, обладающий высокой скоростью травления.

Публикация подготовлена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания, проект № 3.3572.2017/4.6.

Литература

1. Westbergh, P. High-speed 850 nm VCSELs with 28 GHz modulation bandwidth for short reach communication / P. Westbergh, R. Safaisini, E. Haglund, J. S. Gustavsson, A. Larsson, A. Joel // SPIE Proceedings Vol. 8639 – 2013 – 86390X – p. 2.

METHODS FOR FORMING VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASER MESASTRUCTURE

K. O. Voropaev^{1,2}, B. I. Seleznev¹

¹Yaroslav the Wise Novgorod State University, V. Novgorod
Kirill.Voropaev@novsu.ru

²OKB-Planeta PLC Russia, V. Novgorod

This paper presents the research and comparison of two methods for forming vertical-cavity surface-emitting lasers mesastructures: wet etching and plasma etching. Described the recipes of processes and are given the SEM photos of formed mesastructures.

Key words: gallium arsenide, vertical-cavity surface-emitting laser, scanning electron microscope, mesastructure, etching.

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ НА ПЕРОВСКИТЕ

Козырев Е.Н., Филоненко В.И., Беляева Т.Н., Сабанов В.Х.,
Гончаров И.Н., Ванеева Д.Д., Гордеев Г.О., Аскеров Р.О.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

В работе приводятся результаты исследований по созданию солнечных элементов на основе металлоорганического перовскита и неорганических транспортных слоев. Исследован процесс формирования пленки перовскита одностадийным методом. Разработана конструкция солнечного элемента, изучены его характеристики.

Разработка солнечных элементов на основе металлоорганических перовскитов (МОП) является новым перспективным направлением в солнечной фотовольтаике. Типичная формула перовскита, используемого в солнечной энергетике, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, где CH_3NH_3 — ион метиламмония, Pb — свинец, а X — ион из числа галогенов (может быть как I, Br, так и Cl). К достоинствам МОП относят наличие фотоэффекта, высокое оптическое поглощение в видимой части спектра. Главным преимуществом перовскитов является возможность изготовления из обычных металлов и промышленных химических веществ, а не из дорогих исходных металлов, используемых в других заменителях солнечных ячеек на основе кремния.

Основываясь на данных сравнительного анализа научной литературы [1-3], нами была взята за основу структура элемента преобразователя солнечной энергии в электрическую на основе металлоорганического перовскита (рис. 1).



Рис. 1. Структура элемента преобразователя солнечной энергии в электрическую на основе металлоорганического перовскита

Для разработки вышеуказанной структуры были проведены синтез и исследование свойств материалов, формирующих слои преобразователя

солнечной энергии в электрическую (ПСЭ). Процесс изготовления образцов ПСЭ состоял из следующих операций:

- нанесение р-транспортного слоя на поверхность прозрачного электрода из оксида индия-олова (ITO) на стекле;
- формирование слоя металлоорганического перовскита;
- формирование n-транспортного слоя;
- формирование контактов (Au, Ag).

Для формирования слоя с дырочной проводимостью и слоя МОП, нами был использован метод нанесения на поверхность подложки растворов так называемых прекурсоров, которые разлагаются с образованием соединений нужной структуры при последующей температурной обработке.

Органические соединения, изначально используемые в солнечных элементах на основе перовскитов для получения транспортных слоев с дырочной проводимостью, имеют высокую стоимость и малый срок службы, что стимулирует повсеместно проведение исследований по использованию для этих целей неорганических материалов [4]. Нами в качестве слоя для переноса дырок был выбран полупроводник р-типа – оксид никеля (NiO).

Формирование слоя с р-проводимостью проводили нанесением толуольного раствора прекурсора - стеарата никеля - на поверхность ITO на стеклянной пластине на центрифуге Mini Spin в течение 15с, при скорости вращения 3000 об/мин. Далее, в процессе высокотемпературного отжига (450°C) полученного образца, происходило разложение стеарата никеля с образованием оксида никеля на поверхности слоя ITO.

Для формирования следующего слоя- МОП- раствор его прекурсоров наносили на поверхность р-транспортного слоя и далее проводили термообработку экспериментальных образцов, в процессе которой формировался непосредственно МОП. Вместо широко используемого катиона метиламмония в органической части комплекса, нами был использован катион формамидиния, придающий комплексу большую эффективность в преобразовании солнечной энергии в электрическую. Для целей выполнения работы, нами были синтезированы соединения-прекурсоры, из которых далее формировался смешанный иодид формамидиния - иодид свинца (II) формулы $[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{NH}_2^+\text{I}^-]\text{Pb}^{2+}\text{I}_2^-$.

Были определены оптимальные условия нанесения слоя прекурсоров МОП одностадийным методом в центрифуге: концентрация раствора прекурсоров в диметилформамиде 30 масс.%, скорость вращения центрифуги 3000-3500 об/мин., время нанесения раствора 15с.

После нанесения в центрифуге раствора прекурсоров МОП на поверхность экспериментальных образцов, их сушили в термостате при температуре 170°C в течение 20 мин. с целью удаления растворителя и формирования кристаллической структуры МОП.

Химический состав получаемых соединений контролировали по спектрам, снятым на ИК-Фурье спектрометре Bruker Alpha (Германия).

Исследование строения слоев и поверхности МОП экспериментальных образцов проводили на растровом электронном микроскопе Phenom TM G2. Фотография слоя перовскита приведена на рис. 2.

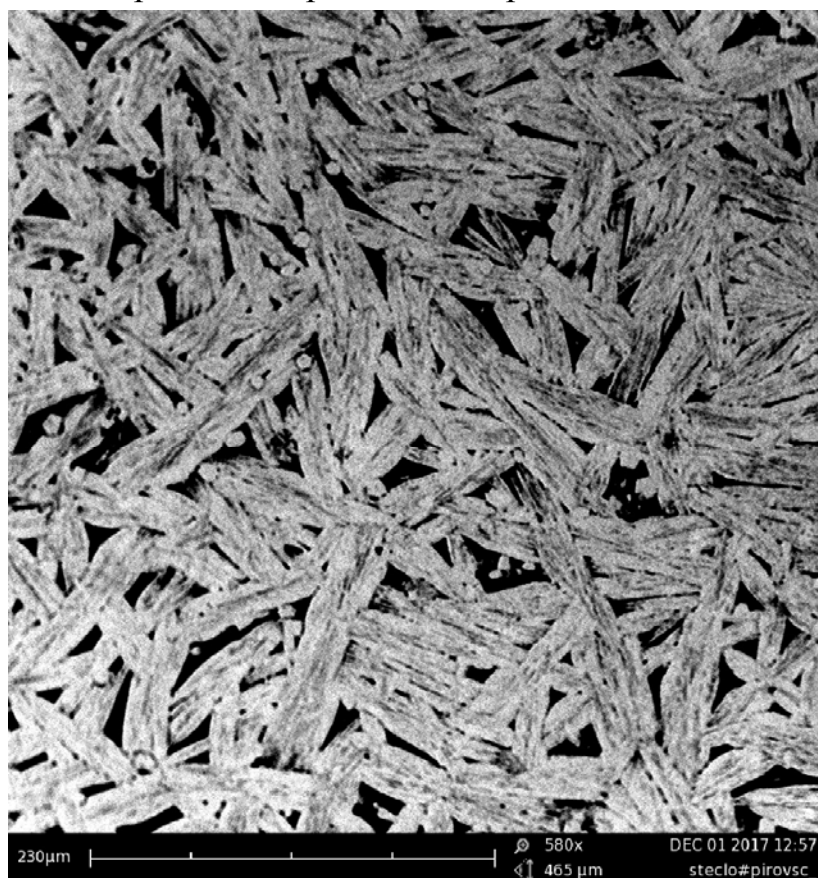


Рис. 2. Фото поверхности экспериментального образца перовскита, полученного из 30% раствора прекурсоров на поверхности стекла

В качестве слоя для транспорта электронов использовали полупроводник *n*-типа – оксид цинка (ZnO), нанесение его на поверхность слоя МОП осуществляли методом магнетронного напыления. Далее, на сформированный слой с электронной проводимостью методом магнетронного напыления наносили второй электрод - серебро.

Параметры экспериментальных образцов преобразователей солнечной энергии - напряжение холостого хода ($U_{\text{хх}}$), ток короткого замыкания и коэффициент полезного действия - определяли, исходя из вольт-амперной характеристики ПСЭ, измерение которой осуществляли на установке, блок-схема которой приведена на рис. 3.

Изменяя сопротивление нагрузки, измеряли напряжение $U_{\text{н}}$ на нагрузочном сопротивлении и ток $I_{\text{н}}$, проходящий через ПСЭ. Напряжение холостого хода измеряли при отключении нагрузочного сопротивления, ток короткого замыкания – при сопротивлении нагрузки, равном нулю.

На основании значений напряжений и тока ПСЭ, были построены вольт-амперные характеристики экспериментальных образцов ПСЭ, типичный вид их приведен на рис.4.

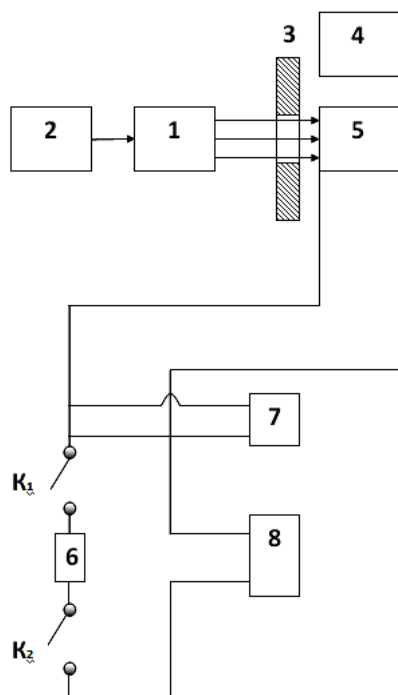


Рис. 3. Блок-схема установки измерения вольт-амперных характеристик: 1- источник излучения; 2- блок питания источника излучения; 3-экран с отверстием; 4- люксметр с блоком питания; 5- экспериментальный образец преобразователя солнечной энергии ПСЭ; 6- нагрузочное сопротивление (магазин сопротивлений или переменный резистор); 7- вольтметр; 8- амперметр

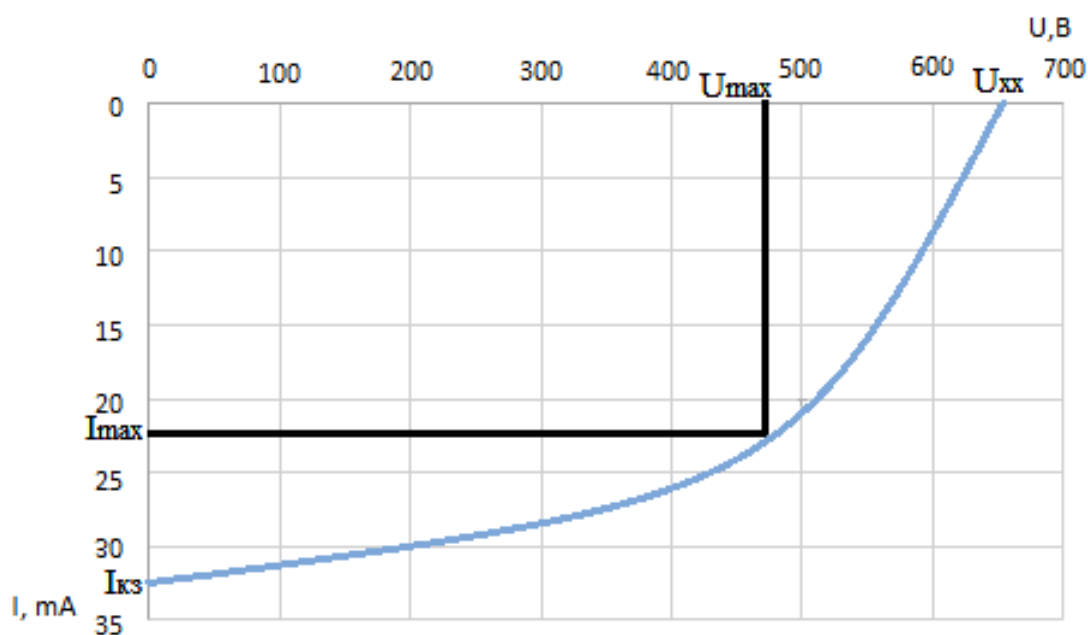


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика образца ПСЭ на основе металлоорганического перовскита

Расчетная мощность падающего на образец светового потока, эквивалентная солнечному излучению, составила 123 мВт/см^2 . Были изучены характеристики полученных ПСЭ: напряжение холостого хода- 610 мВ , коэффициент полезного действия- $8,13\%$. Таким образом, показана возможность получения преобразователей солнечной энергии в электрическую на основе металлоорганического перовскита.

Результаты работы получены при поддержке Министерства образования и науки РФ, уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0196.

Литература

1. В.А. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин, А.Э. Ковров, А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов, К.Р. Симовский. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития / Успехи физических наук, т.186, №8, 2016г., с. 801-852
2. Шамин А.А., Ракша С.В., Кондрашин В.И., Печерская Р.М. Солнечные ячейки на основе перовскитов/ Молодой ученый, № 4 (84), февраль 2015г., с. 286-289
3. D.Bi, L.Yang, G.Boschloo, A. Hagfeldt and E.M. J. Johansson. Effect of Different Hole Transport Materials on Recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Sensitized Mesoscopic Solar Cells/ The Journal of Physical Chemistry Letters-<http://pubs.acs.org> on April 16, 2013
4. J.You, L.Meng, T.Song, T.Guo, Y.etc. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers –Nature Nanotechnology, vol.11, January 2016, pp. 75-81

PEROVSKITE SOLAR CELL

Kozyrev, E.N., Filonenko V.I., Belyaeva T.N., Sabanov V.C.,
Goncharov I.N., Vaneeva D.D., Gordeev G.O., Askerov R.O.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

In this manuscript, the researchers employed the metalloorganic perovskite and inorganic charge transport materials to fabricate the efficient solar cell. The process of perovskite film formation via a one-step spin-coating method was studied. The configuration of perovskite solar cell was developed, and the parameters of resulted devices were investigated.

МНОГОСЛОЙНЫЕ ФОТОННОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ

Козырев Е.Н., Филоненко В.И., Беляева Т.Н., Гончаров И.Н.,
Кодзасова Т.Л., Аскеров Р.О., Баянкин Г.В.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

В работе приведены исследования технологии изготовления многослойных фотоннокристаллических структур и их свойств. Показана возможность получения мультислоев оксида алюминия методом электрохимического анодирования алюминия в растворах кислот. Подтверждено появление фотонной запрещенной зоны в МФС.

Обычно одномерные фотонные кристаллы получают, создавая набор чередующихся слоев с разными показателями преломления. Различия между показателями преломления используемых материалов, количеством слоев и их толщиной определяют свойства многослойных фотоннокристаллических систем (МФС). Увеличение разницы в показателях преломления и пропорциональная зависимость толщины мультислоев и длины волны падающего света создают условия для увеличения отражения света, т.е. создания фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) в видимой, УФ и ближней ИК-части спектра [1, 2].

Для получения мезопористых многослойных структур использовали анодирование алюминиевой фольги толщиной 100 мкм при различных режимах:

- при циклически изменяющихся токах или напряжении (количество циклов варьировали от 3 до 50);
- при изменении плотности тока в ходе гальваностатического процесса;
- при последовательном анодировании экспериментального образца в растворах разных электролитов.

В ходе работы была исследована возможность изготовления экспериментальных образцов МФС при разных условиях анодирования, в частности: в 3,5,10%-ной ортофосфорной кислоте при температуре 5-6°C, при плотности тока 2-15 мА/см²; в 1,1 М растворе серной кислоты при плотности тока 0,4-8 мА/см²; в 3% растворе щавелевой кислоты при плотности тока 10-20 мА/см², с циклическим изменением этих параметров в течение процесса анодирования.

На рис. 1 приведены фотографии, полученные на растровом электронном микроскопе Phenom, поверхности и скола МФС после 30 циклов анодирования алюминия.

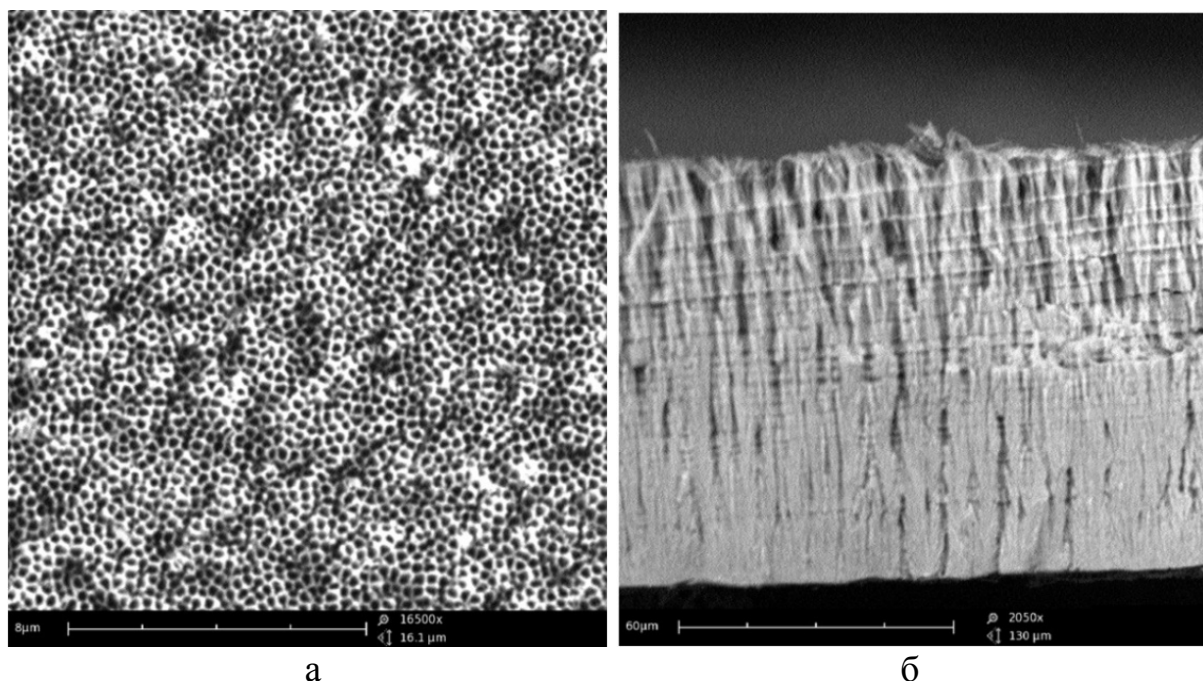


Рис. 1. Фото поверхности образца МФС (а) и фото скола образца МФС (б) после 30-х циклов анодирования в 5%-ной ортофосфорной кислоте в потенциостатическом режиме при 5-6 °С

Исследование спектров отражения экспериментальных образцов МФС с целью определения наличия фотонных запрещенных зон проводили с использованием спектрофотометра Specord 250 Plus (Analytic, JenaAG, Germany) в диапазоне длин волн 190-1100 нм. Как показали исследования, увеличение числа циклов изменения параметров анодирования алюминия приводит к увеличению числа слоев в МФС и, соответственно, к значительному увеличению коэффициента отражения полученных структур. Ниже приведены спектры отражения МФС, полученных анодированием 100 мкм алюминиевой фольги в растворе 1,1 М серной кислоты в условиях циклического изменения напряжения (рис.2а). Изменение угла падения света на образец приводит также к изменению коэффициента отражения света от образца (рис. 2б). Чем меньше угол падения света от вертикали, тем выше коэффициент отражения.

На рис. 3 приведен спектр отражения образца МФС при падении света под углом 45°. Представленные результаты подтверждают наличие фотонной запрещенной зоны у многослойной фотоннокристаллической структуры.

При УФ облучении образцов МФС, изготовленных при последовательном анодировании алюминия в ортофосфорной и щавелевой кислотах, наблюдается эффект фотолюминесценции (рис. 4а). На образцах, изготовленных в растворах серной и ортофосфорной кислот, эффект фотолюминесценции отсутствует. При термообработке образцов МФС было замечено, что при температуре выше 450 °С у них появляется голубое свечение, что говорит о проявлении термолюминесцентных свойств (рис. 4б).

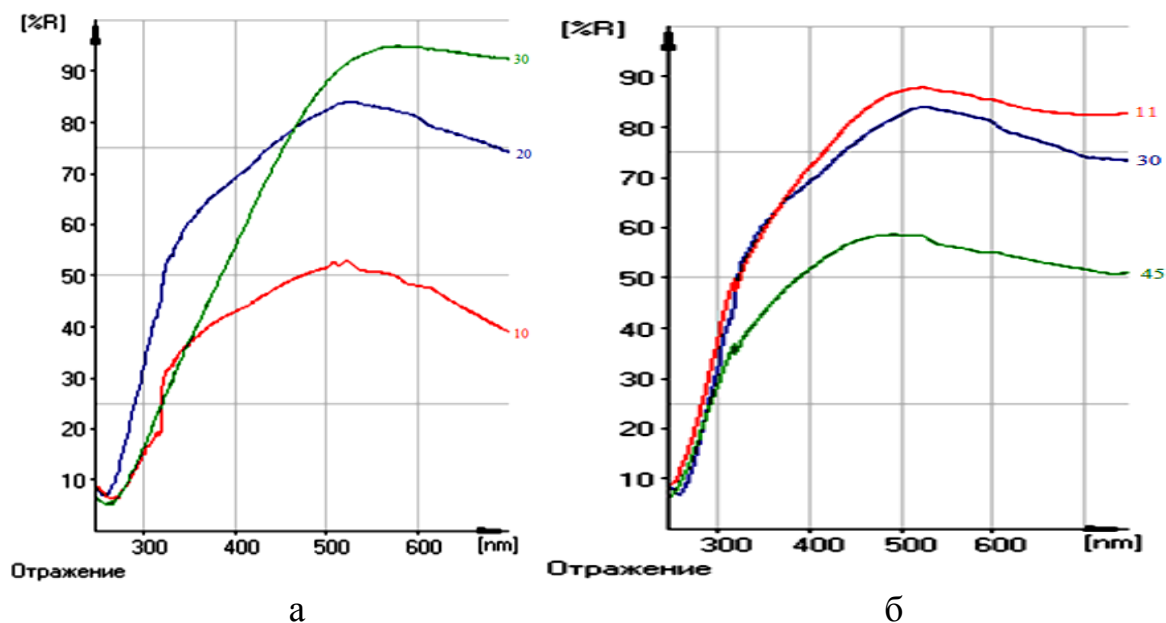


Рис. 2. Спектры отражения образцов МФС, полученных анодированием в 1,1 М растворе H_2SO_4 , при циклическом изменении напряжения (25В/180 с; 40В/1 с) и температуре 4-5 °С: после проведения 10, 20 и 30 циклов (а); при углах падения света 11, 30 и 45 градусов образца после проведения 20 циклов (б)

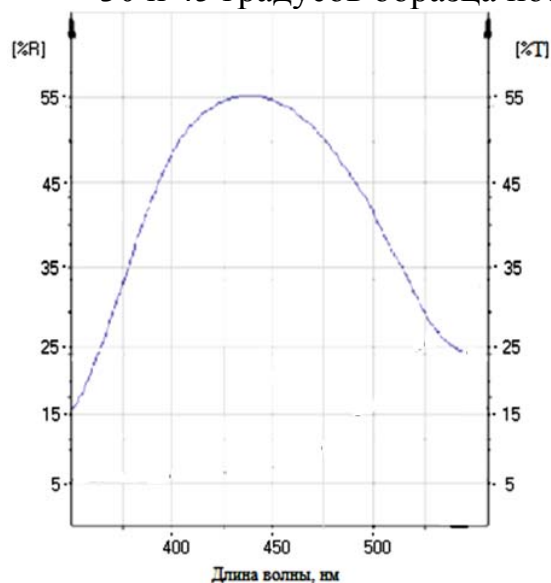


Рис. 3. Спектр отражения МФС при падении света под углом 45°

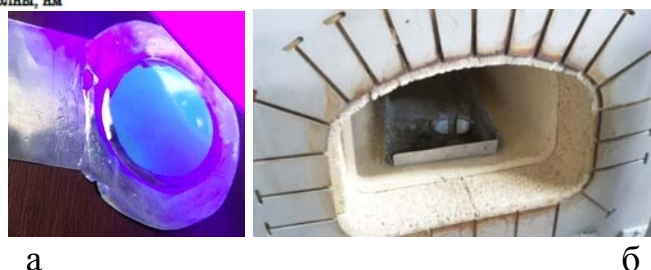


Рис. 4. Фотография образца МФС, изготовленного последовательным анодированием в растворах ортофосфорной и щавелевой кислот, после УФ-облучения (а), эффект термолюминесценции образцов МФС при температуре 450 °С (б)

Проведенные исследования [3, 4] показали возможность получения многослойных фотоннокристаллических структур на основе наноструктурированного оксида алюминия с использованием многократных циклических изменений напряжения или тока при анодировании алюминия в кислых растворах разного состава и концентрации. Полученные структуры имеют четко выраженные фотонные запрещенные зоны.

Результаты работы получены при поддержке Министерства образования и науки РФ уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0196.

Литература

1. В.С.Горелик, С.О.Климонский, В.В.Филатов, К.С.Напольский. Оптические свойства одномерных фотонных кристаллов на основе пористых пленок анодного оксида алюминия/Оптика и спектроскопия, т. 120, № 4, 2016, с.562-568.
2. Л.А.Головань, В.Ю.Тимошенко, П.К.Кашкаров. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем // Успехи физических наук, т. 177, № 6, 2007, с.619-638.
3. Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Аскеров Р.О.и др. Отчет о НИР по теме «Разработка многослойных фотоннокристаллических структур на основе наноструктурированного пористого оксида алюминия», этап 2, Владикавказ, 2016.
4. Козырев Е.Н.и др. Отчет по НИР по теме «Разработка многослойных фотоннокристаллических структур на основе наноструктурированного пористого оксида алюминия», этап 3, Владикавказ, 2017.

MULTILAYER PHOTONIC CRYSTAL STRUCTURES ON THE BASE OF NANOSTRUCTURED POROUS ANODIC ALUMINIUM OXIDE

Kozyrev E.N., Filonenko V.I., Belyaeva T.N., Goncharov I.N.,
Kodzasova T.L., Askerov R.O., Baynkin G.V.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

The process of fabricating multilayer photonic crystal structures as well as their properties were studied. The multilayers were manufactured by electrochemical anodizing of aluminium in the acidic solutions. The photonic band gap was determined in the multilayer structures obtained.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Филоненко В.И.¹, Кодзасова Т.Л.¹, Магкоев Т.Т.²,
Макоев Х.О.¹, Силаев И.В.², Дедегкаева Л.М.¹

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет), Владикавказ

²Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

В работе приведены исследования люминесцентных свойств пористого анодного оксида алюминия. Исследован эффект фотолюминесценции в изготовленных многослойных фотоннокристаллических системах (МФС). Проведены исследования свойства двулучепреломления в многослойных фотоннокристаллических системах.

Ключевые слова: оксид алюминия, пористый оксид алюминия, люминесценция, электролит, спектр отражения, фотонный кристалл

Развитие нанотехнологии вызывает практический интерес к использованию новых материалов, таких как анодный оксид алюминия в различных отраслях вплоть до микробиологии и ядерной физики. Оксид алюминия обладает значительной механической прочностью, выдерживает высокие температуры до 1500 °С, термостабилен и химически стоек.

Уникальная пористая структура, электрические и диэлектрические характеристики делают пористый оксид алюминия весьма перспективным материалом для фотонных кристаллов и преобразователей солнечной энергии.

В данной работе анодирование проводилось на лабораторной установке с использованием источника постоянного тока. Анодом служила алюминиевая пленка (из алюминия А-99). Катодом графит.

Для получения ПОА отрабатывались различные составы электролитов.

В качестве основного электролита, позволяющего формировать пленки МФС на основе наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия с заданными параметрами, использовали водные растворы ортофосфорной кислоты различной концентрации, а также 3 %-ый раствор щавелевой кислоты. Анодирование проводилось при разных температурах и при различной продолжительности времени.

Для испытаний было изготовлено пять экспериментальных образцов. Режимы изготовления экспериментальных образцов представлены в таблице.

Контроль качества экспериментальных образцов проводили на сканирующем растровом микроскопе Phenom (FEI). Фото данных исследований приведены на рисунках 1-5.

Таблица 1 - Режимы изготовления экспериментальных образцов

№ образца	Электролит		Плотность тока, мА/см ²	Температура, °С	Время, мин.
	Тип	Концентрация, %			
1	H ₃ PO ₄	10	16	5	60
			2		10
			16		60
2	H ₃ PO ₄	10	2	5	10
			16		60
			2		10
			16		60
3	H ₃ PO ₄	3	2	5	60
			15		15
			2		40
4	H ₃ PO ₄	3	5	5-6	30
	C ₂ H ₄ O ₂	3	10	5-6	30
5	H ₃ PO ₄	5	3	7-8	40
			1		40
			5		40

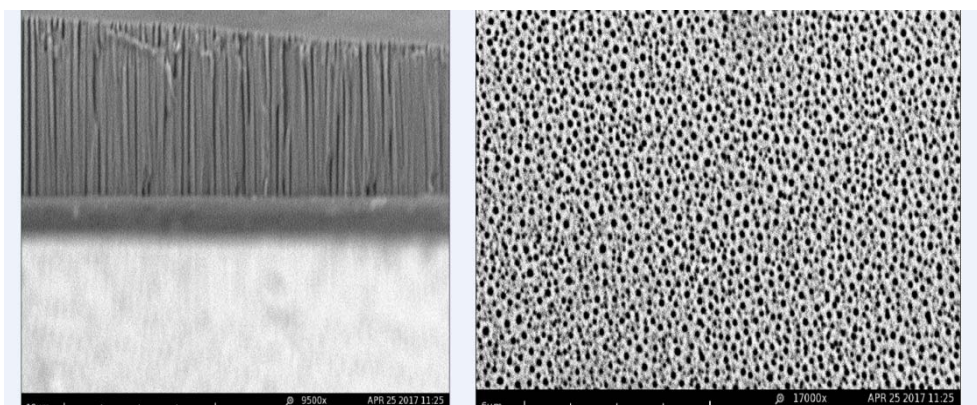


Рисунок 1, 2 – Фото экспериментального образца № 1, полученного путем анодирования в электролите 3 % фосфорной кислоты

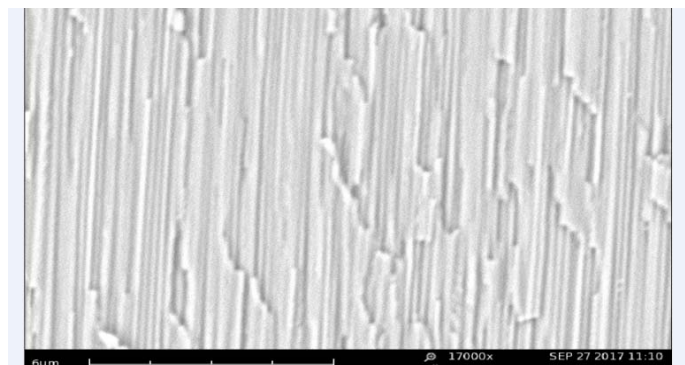


Рисунок 3 – Фото скола экспериментального образца № 2, полученного путем анодирования в электролите 3 % щавелевой кислоты

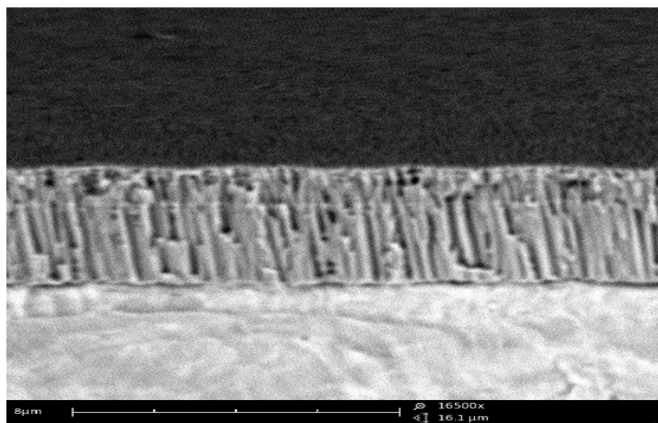


Рисунок 4 - Фото скола экспериментального образца МФС № 3

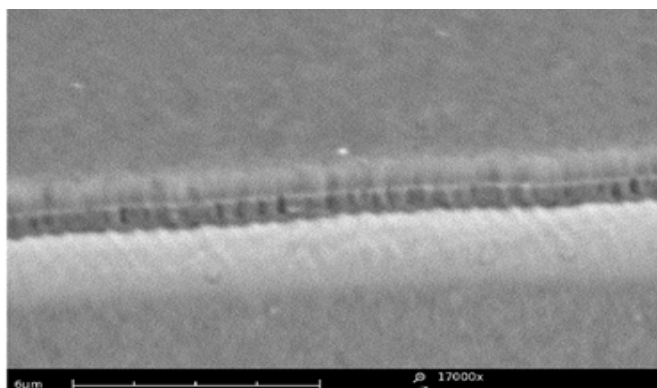


Рисунок 5 - Фото скола экспериментального образца МФС № 4

При облучении образцов УФ-светом эффект фотолюминесценции проявляется на образцах, изготовленных последовательным анодированием в ортофосфорной и щавелевой кислотах и анодированием в электролите на основе щавелевой кислоты (рисунок 6). На остальных образцах эффект фотолюминесценции отсутствует.



Рисунок 6 - Фотография образца № 4, изготовленного анодированием в ортофосфорной и щавелевой кислотах, после УФ- облучения

Эффект фотолюминесценции в синей области спектра образца № 4, наблюдается невооруженным глазом и сохраняется при хранении образца при комнатной температуре.

Образцы МФС при термообработке при температуре выше 450°C начинают светиться голубым цветом, что свидетельствует о наличии в МФС эффекта термолюминесценции.

Эффект люминесценции экспериментальных образцов МФС регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-2000.

Исследования свойства двулучепреломления в МФС осуществлялось на разработанной установке. Данная установка состоит из лазера, модулятора, экспериментального образца ФК, приемника, осциллографа.

Вначале устанавливается состояние поляризации с углом $\alpha = 45^{\circ}$ для параллельного и перпендикулярного расположения осей поляризатора и анализатора. Затем устанавливается экспериментальный образец МФС с приближением согласно схеме. Вращая образец по часовой стрелке от 0 до 90 градусов, фиксируется на экране осциллографа зависимость пропускания излучения источника излучения от угла поворота образца. По полученным данным строится зависимость, представленная на рисунке 7.

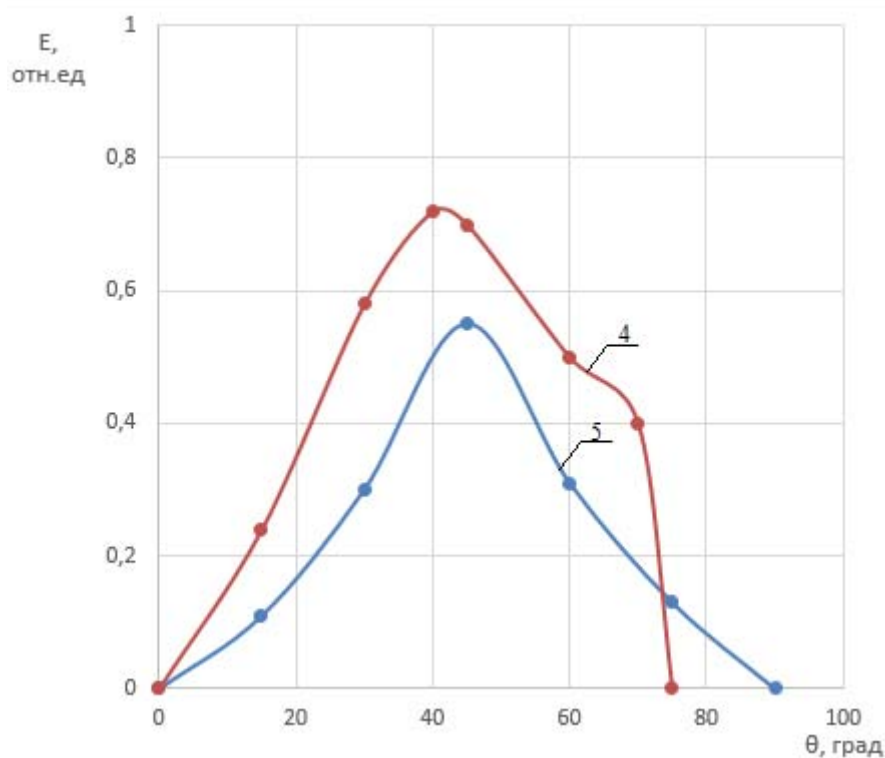


Рисунок 7 - Двулучепреломление в экспериментальных образцах МФС № 4 и № 5

При начальном фиксированном положении поляризатора ($\alpha - 45^{\circ}$) и поляризатора ($\alpha + 45^{\circ}$) при повороте по часовой стрелке образца наблюдается изменение интенсивности регистрируемого излучения, что свидетельствует о наличии двулучепреломления у измеренных образцов.

Исследования показали, что все изготовленные экспериментальные образцы обладают свойством двулучепреломления.

Литература

1. Денисов, А.И. Структурно-морфологические особенности пористых оксидов алюминия различной функциональности. Дисс. канд. физ-мат. наук 01.04.07 / Денисов Артем Игоревич; Петрозаводск, 2004, 151 с.
2. Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию / Е.Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
3. Патент RU 2 454 688 20123 Многослойная структура, образованная слоями наночастиц, со свойствами одномерного фотонного кристалла, способ ее изготовления и ее применение. Колодредо Перес, Оканья Хурадо, Мигес Гарсия.
4. Gao H., Mu Ch., Wang F., Xu D., Xie Yo., Liu Sh., Wang E., Xu J., Yu D. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P.5602.
5. Комаров Ф.Ф., Власукова Л.А., Муноз Э., Террадо Е., Мухуров Н.И., Карпович В.Б., Кирина И.К. // Сб. научн. трудов “Углеродные наноструктуры”, Минск: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова. 2006. С. 56.
6. Мухуров Н.И., Трофимов Ю.В., Манего С.А., Котова И.Ф. // Оптический журнал. 2002. Т. 69. С. 81.
7. Huang G.S., Wu X. L., Med Y.F., Shao X.F., Shi G.G. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 582.

THE STUDY OF LUMINESCENT PROPERTIES OF POROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE

Filonenko V.I.¹, Kodzasova T.L.¹, Magkoev T.T.²,
Makhoev X.O.¹, Silaev I.V.², Dedegkaeva L.M.¹

¹North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

²North Ossetian State Universit, Vladikavkaz

Studies of the luminescent properties of porous anodic aluminum oxide are presented in this work. The effect of photoluminescence in fabricated multilayer photonic crystal systems (MFS) is studied. Investigations of the birefringence property in multilayer photonic crystal systems are presented.

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ НА ОСНОВЕ CIGS

Козырев Е.Н.¹, Гаджиев Т.М.², Рембеза С.И.³,
Аскеров Р.О.¹, Гордеев Г.О.¹, Бекаури Э.Р.¹

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт

(государственный технологический университет), Владикавказ

²Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

³Воронежский государственный технический университет, Воронеж

В работе рассмотрены результаты исследований по созданию солнечных элементов на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений (CIGS). Приведена технология изготовления солнечных элементов и их характеристики.

В настоящее время проблема энергодефицита и способы ее решения, являются одними из самых обсуждаемых вопросов в мире. Решение энергетической проблемы - использование альтернативных (возобновляемых) источников энергии и в том числе преобразование солнечной энергии в электрическую.

Развитие солнечной энергетики идет по направлению увеличения КПД преобразователей солнечной энергии (ПСЭ), снижения их стоимости и увеличения срока службы.

В настоящее время наиболее распространены так называемые ПСЭ первого поколения – на основе кристаллического кремния, обладающие КПД в среднем до 20 % при высокой стоимости их производства.

Для устранения недостатков ПСЭ первого поколения получили новое развитие ПСЭ второго поколения, тонкопленочные.

Весьма перспективными преобразователями для солнечной энергетики являются ПСЭ на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений (CIGS). Они обладают чрезвычайно высокой способностью к поглощению солнечного излучения у диселенида меди и индия (CuInSe_2) – 99 % света поглощается в первом микроне этого материала [1].

CuGaSe_2 также весьма интересен как тонкопленочный элемент солнечных батарей. Благодаря запрещенной зоне шириной 1,68 эВ он используется как верхний элемент тандемной солнечной батареи с нижним элементом из CuInSe_2 .

Проводимые в последние годы работы по введению галлия в CuInSe_2 позволили увеличить ширину запрещенной зоны, что приводит к росту напряжения холостого хода и, следовательно, повышению эффективности устройства [2].

Синтетические подходы получения поликристаллических пленок диселенида индия- меди- галлия, так называемых CIGS, были разработаны при выполнении совместных работ СКГМИ (ГТУ) с Институтом физики

им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук (г. Махачкала). Целью проводимых совместных работ была разработка технологии получения тонких пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ методом управляемой селенизации на нанопористых подложках (НПАОА) $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Подложки из наноструктурированного пористого оксида алюминия для формирования интерметаллических пленок изготавливали анодированием 100 мкм алюминия в 5 %-ном растворе ортофосфорной кислоты, при плотности тока 5 мА/см^2 и температуре $5\text{--}6^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. (рис. 1, 2).

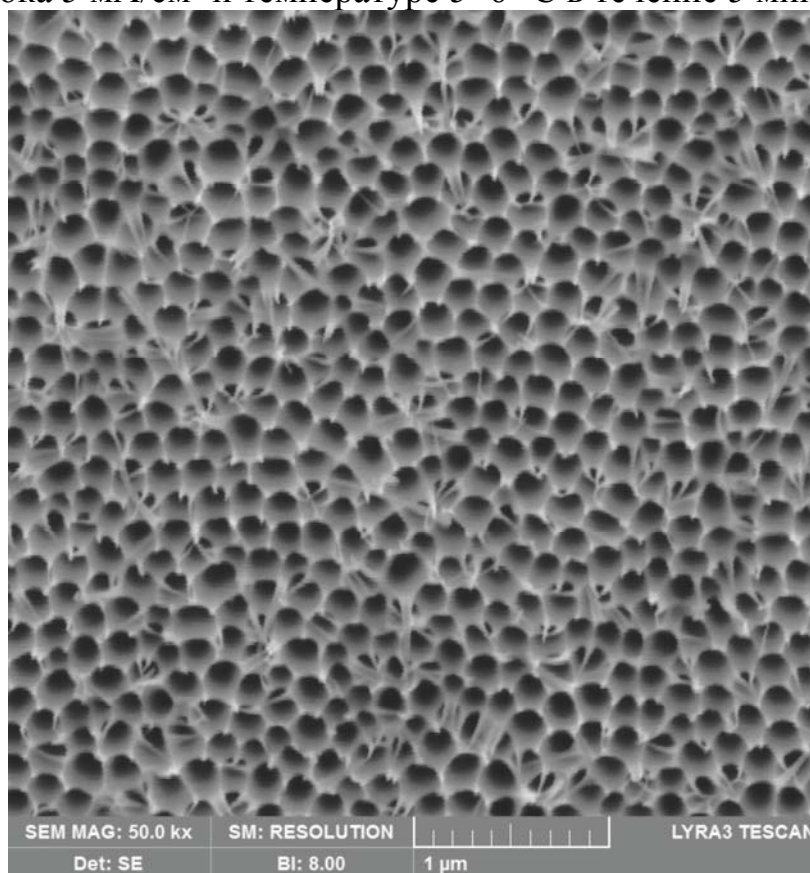


Рисунок 1 - Фотография поверхности подложки НПАОА для изготовления элементов преобразователей солнечной энергии в электрическую на основе CIGS

Для получения поликристаллических пленок диселенида индия- меди- галлия, так называемых CIGS, использовали исходные материалы высокой чистоты.

Были проведены исследования процесса осаждения предварительных интерметаллических пленок CuInGa на стеклянных подложках и нанопористых подложках $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для этого использовали метод магнетронного распыления постоянным током на установке «БАТТ АМК-МИ».

Тонкие пленки CuInGaSe_2 получали управляемой селенизацией медно-индий-галлиевых слоев двухэтапным методом, в двухзонной термодиффузионной установке с участием газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен).

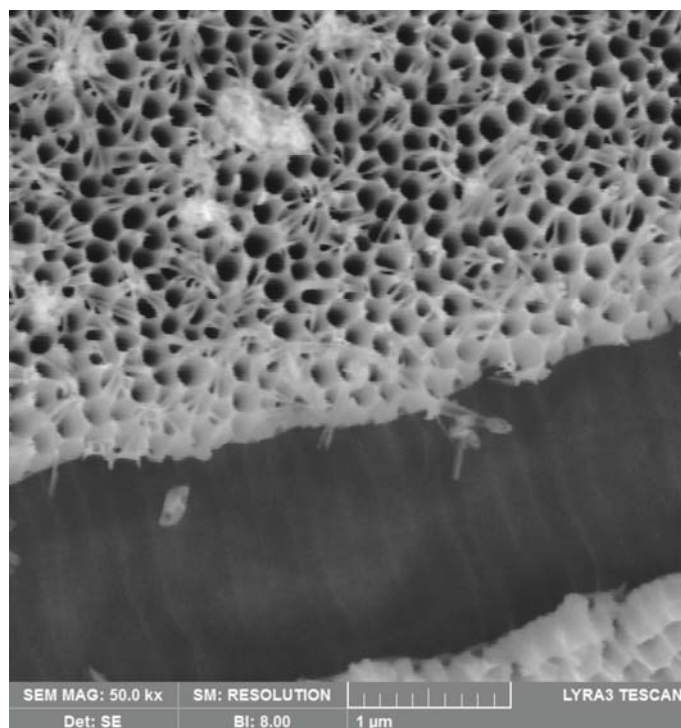


Рисунок 2 - Фотография скола подложки НПАОА для изготовления элементов преобразователей солнечной энергии в электрическую на основе CIGS

Морфология поверхности и химический состав пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ 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 ($\pm 3\%$). С ростом толщины пленок $\text{CuIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{Se}_2$ происходит рост диаметра и слияние микрозерен в конгломераты.

Измерение спектров комбинационного рассеяния выполнялись на конфокальном КР-спектрометре-микроскопе SENTERRA (Bruker-Optics GmbH, Германия). Исследования спектральных зависимостей комбинационного рассеяния тонких пленок CIGS показали, что нанопористые подложки $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладали высокой инертностью в процессе синтеза, не вызывая перераспределения и уменьшения индиевой компоненты из-за образования побочных продуктов (бинарных интерметаллидов).

Для формирования элемента преобразователя солнечной энергии в электрическую проводили послойное напыление на нанопористый оксид алюминия слоя CIGS (p-n переход) и Ag (прозрачный электрод). Далее на элементе формировали вывода и производили замеры фотопроводимости.

В данной структуре слой напыленного серебра выполняет роль прозрачного электрода, поэтому была исследована зависимость пропускания слоев серебра разной толщины, напыленных на стекло, в видимом диапазоне (рис. 3).

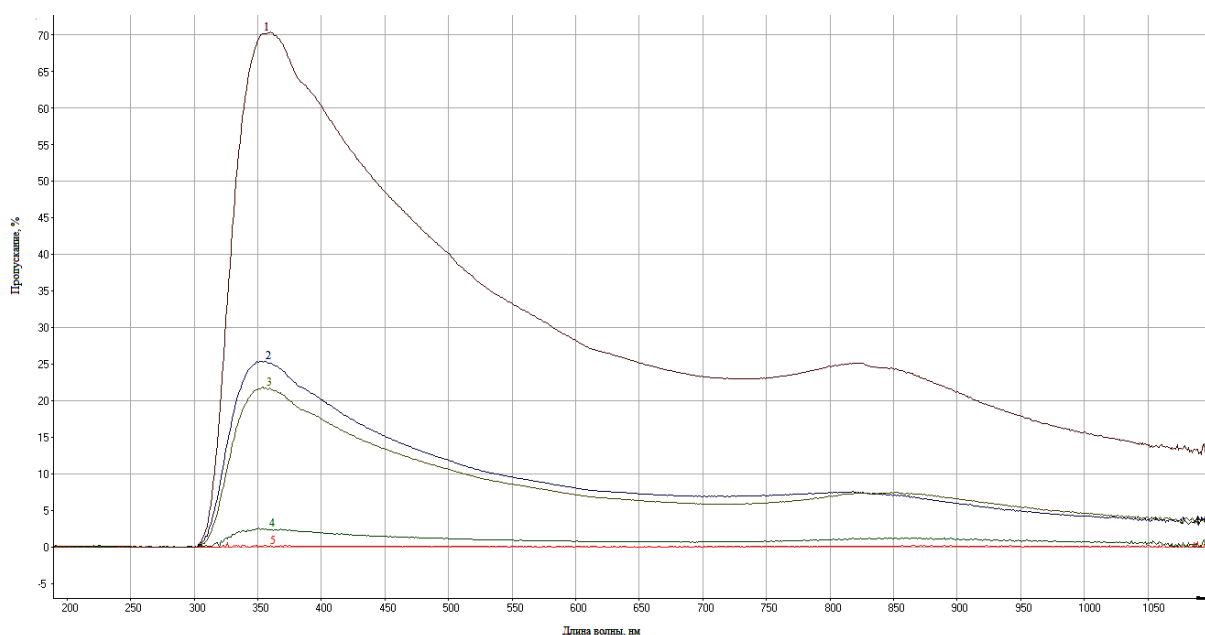


Рисунок 3 - Спектры пропускания слоев серебра разной толщины

Анализ светопропускания показывает, что напыленное серебро даже в тонком слое имеет большое поглощение в видимой части спектра, и при использовании такого электрода в солнечных элементах будут наблюдаться большие потери КПД. В качестве более перспективных электродов могут быть использованы электроды из оксида цинка, легированного алюминием (AZO) или станната цинка шпинельного типа (Zn_2SnO_4). Последний из-за его низкой стоимости, нетоксичности, высокой прозрачности и хорошей электропроводности находит применение в солнечных элементах [3–6].

Ортостаннат цинка Zn_2SnO_4 (ZTO – zinc tin oxide) обладает превосходными свойствами, такими как большая ширина запрещенной зоны ($E_g = 3,35$ эВ), высокая подвижность электронов, высокая электропроводность, термодинамическая стабильность и низкое поглощение в видимом диапазоне, по сравнению с простыми оксидами ZnO и SnO_2 . Также к достоинствам данного материала следует отнести химическую стабильность относительно процессов окисления, гладкость поверхности тонких пленок и высокое сопротивление царапанию.

Но основное применение станнат цинка нашел в прозрачной электронике, а именно использование его в качестве прозрачного проводящего канала.

Проведенные совместные работы с ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» показали перспективность использования Zn_2SnO_4 в качестве прозрачного электрода для преобразователей солнечной энергии.

Литература

1. Goncharov, I.N., Kabyshev, A.M., Kozyrev, E.N., Maldzigaty, A.I. Power source for electroluminescent panels. Journal of Communications Technology and Electronics. June 2017, Volume 62, Issue 6, pp. 634–63.

2. Филлк М.М., Каныгина О.Н. Особенности формирования анодного оксида алюминия в щелочных электролитах. Вестник ОГ, № 1 (150) январь 2013.
3. Kalinin, S.V. Electronic transport imaging in a multiwire SnO₂ chemical field-effect transistor device / S.V. Kalinin, J. Shin, S. Jesse, D. Geohegan, A.P. Baddorf // J. Appl. Phys. - 2005. - Vol. 98. - № 1 - P. 044503/1-044503/8.
4. Coutts, T.J. Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd₂SnO₄, and Zn₂SnO₄ / T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu // J. Vac. Sci. Technol. - 2000. - Vol. A18. - №6 - P. 2646-2660.
5. Wu, X. High-efficiency CdTe polycrystalline thin-film solar cells with an ultra-thin Cu_xTe transparent back-contact / X. Wu, J. Zhou, A. Duda, J. C. Keane, T.A. Gessert, Y. Yan, R. Noufi// J. MRS Online Proceedings Library (OPL). - 2005. - Vol. 865. - №F114. - P. 1-6.
6. Oh, L.S. Zn₂SnO₄-based photoelectrodes for organolead halide perovskite solar cells / L.S. Oh, D.H. Kim, J.A. Lee, S.S. Shin, J.-W. Lee, I.J. Park, M.J. Ko, N.-G. Park, S.G. Pyo, K.S. Hong, J.Y. Kim // J. Phys. Chem. C. - 2014. - Vol. 118. - №40 - P. 22991-22994.

THE CONVERTER OF SOLAR ENERGY INTO ELECTRICAL BASED ON CIGS

Kozyrev E.N.¹, Gadgiev T.M.², Rembeza S.I.³,
Askerov R.O.¹, Gordeev G.O.¹, Bekauri E.R.¹.

¹North Caucasian Mining and Metallurgical Institute
(State Technological University), Vladikavkaz

²Institute of Physics Dagestan Scientific Center of the RAS, Makhachkala

³Voronezh State Technical University

In work the results of researches on creation of solar cells on the basis of multicomponent semiconductor compounds (CIGS) are considered. The technology of manufacturing of solar elements and their characteristics is given.

СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Салказанов А.Т., Датиев М.К., Датиев К.М.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

alik1995salk@icloud.com

Приведен обзор современного состояния фотовольтаики. Рассмотрены некоторые перспективные разработки в этой области, их преимущества и недостатки.

Ключевые слова: СЭ (солнечный элемент), фотогенерация, КПД

В настоящее время наиболее распространенными преобразователями солнечной энергии, являются представители первого поколения – моно- и поликристаллические кремниевые солнечные элементы (СЭ). Объясняется это тем, что кремний очень распространенный и освоенный в технологии микроэлектроники материал, ширина запрещенной зоны 1,12 эВ, коэффициент поглощения $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-1}$, что являются благоприятными показателями для солнечных элементов. Поликристаллические элементы обладают КПД 17–18 %, а монокристаллические 20–22 %. Поликристаллические элементы на 10% дешевле монокристаллических и лишены зависимости от положения Солнца на небосводе, они обеспечивают наиболее дешевое солнечное электричество (0,5 \$ за ватт). Монокристаллические СЭ более гибкие, морозоустойчивые, практически не теряют эффективности при высокой облачности.

Альтернативой кремнию в изготовлении СЭ выступает арсенид галлия. Ширина запрещенной зоны у GaAs (1,43 эВ) близка к значению, оптимальному для целей преобразования солнечной энергии, у него высокое значение коэффициента поглощения оптического излучения ($8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$). Данный материал обладает малой чувствительностью к температуре, высокой радиационной стойкостью, что делает его незаменимыми в космосе. Добавление разного рода примесей (P, In, As, Al) позволяет корректировать параметры GaAs (например ширину запрещенной зоны). Это позволяет расширить возможности создания СЭ с точно заданными параметрами и структурой (таких, как сложные многопереходные элементы). Использование GaAs дает возможность разработчикам получать многослойные ячейки с различным составом слоев. За счет этого можно более точно управлять процессом генерации носителей заряда. Для кремниевых элементов эти возможности ограничены, поскольку материал имеет предельно допустимый уровень легирования. Типичный солнечный элемент на основе GaAs имеет структуру AlGaAs-GaAs, которая представляет собой гетеропереход,

где тонкий слой AlGaAs выполняет функции широкозонного окна. Использование гетероперехода позволяет увеличить спектральный отклик в коротковолновом диапазоне, понизить последовательное сопротивление, обеспечить высокую радиационную стойкость. На рис. 1 представлена зонная диаграмма этого перехода.

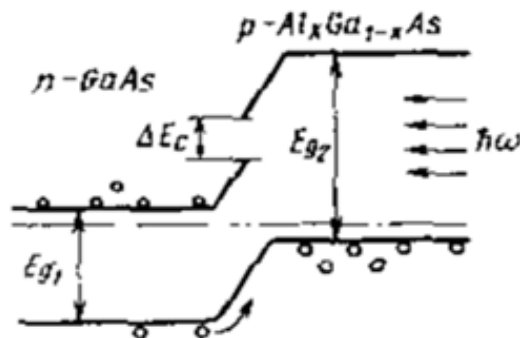


Рис. 1- Зонная диаграмма гетероперехода AlGaAs-GaAs

Сегодня одной из самых высокопроизводительных (но и самых дорогих) является трехслойная структура, состоящая из Ge (подложка), GaAs, InGaP (рис. 2). Эти слои последовательно выращиваются друг за другом. При этом каждый слой отвечает за поглощение определенной части спектра.

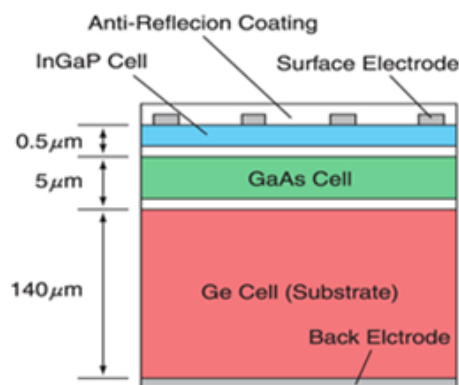


Рис. 2- Конструкция трехслойной структуры GaInP/GaAs/Ge

Такой подход позволяет получить наиболее полное поглощение солнечных лучей по всей длине волн, что для однопереходных ячеек недостижимо. КПД такой структуры составляет 32 %.

Несмотря на впечатляющие характеристики, высокая стоимость исходного материала и технологии изготовления СЭ обусловили строгую ориентацию производства СЭ на основе GaAs для концентраторных систем и космического использования.

Ученые из Иллинойского Университета (США) предложили для изготовления СЭ на основе GaAs вместо достаточно толстых пластинок, использовать тонкую пленку, которая наращивается на подложке из арсенида алюминия. Далее пленку можно снять и нанести на любую другую подложку. Использование тонких пленок не способствует ущербу для качества, так как на глубине около 2 мкм поглощается 97 % всех фотонов. Поэтому в толстых пластинах большая часть материала не задействуется, а тонкие пластины в составе ячейки будут работать полностью. Данная технология позволяет получить ячейки площадью лишь 0,5·0,5 мм, но при увеличении площади технология станет коммерчески оправданной и позволит значительно снизить затраты на производство СЭ этого типа.

Второе поколение представлено СЭ, изготовленными по тонкопленочной технологии. Производственный процесс тонкопленочных панелей

заключается в вакуумном напылении фотоэлектрического материала в виде тонкой пленки на подложку-основу, толщина пленки 1–3 мкм. В основном используются следующие материалы: теллурид кадмия (CdTe), смесь меди, индия, галлия, селена (CIGS) и аморфный кремний (a-Si:H). КПД составляет 7–15 %. Тонкопленочные СЭ характеризуются низкой себестоимостью производства, эстетичным внешним видом, гибкостью, небольшими потерями при нагреве и непрямом освещении. Но по сравнению с кремниевыми СЭ для получения заданной мощности требуется большая площадь тонкопленочных элементов и срок службы ниже. Рыночная доля СЭ второго поколения около 18 %.

Третье поколение СЭ элементов также основаны на тонкопленочных технологиях, однако они лишены привычного понятия р-п перехода, следовательно и использования полупроводников. Она включает различные технологии, но основным направлением являются фотоэлементы на основе органических полимерных материалов. Третье поколение характеризуется низкой стоимостью, простотой технологии изготовления, но относительно низким КПД (до 7 %). Рыночная доля третьего поколения около 0,5 %.

Ученые в 2012 году разработали полимерный СЭ с КПД 10,6 %. Она состоит из двух рабочих слоев (рис. 3.). Внешний слой чувствителен к видимому излучению, а внутренний к инфракрасному. За счет того что второй слой поглощает теплое инфракрасное излучение, удастся избежать нагрева СЭ и КПД не изменится. Производятся такие СЭ элементы пропечатыванием структуры в жидком виде с последующим застыванием. Они дешевле кремниевых тонкопленочных СЭ в три раза.

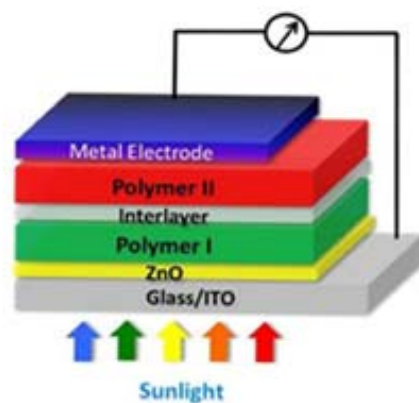


Рис. 3 - Конструкция полимерного СЭ

В последнее время большой интерес исследователей вызывают СЭ из перовскита (CaTiO₃). В 2016 году корейские ученые создали СЭ из перовскита с подтвержденным КПД 22 %.

КПД СЭ, созданных на квантовых точках составляет 11,5 %, но согласно теоретическим расчетам можно получить эффективность выше 40 %.

Перспективными являются СЭ на гетцель-ячейках. Теоретические расчеты показывают что КПД гетцель-ячеек может достигнуть 31 %, но пока что на практике была получена эффективность всего 15 %.

Заключение

Кремниевые СЭ пока что остаются наиболее распространенными промышленно производимыми преобразователями солнечной энергии.

Новейшие разработки, такие как СЭ на органике, более дешевые, но имеют пока что низкий КПД.

Литература

1. Sze S.M. Physics of semiconductor devices. Third edition. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2007.
2. Пихтин А.Н. Оптическая и квантовая электроника – М.: Высш.шк., 2001. - 573 с.: ил.
3. Солнечные батареи [Электронный ресурс]., URL: <http://solarb.ru/solnechnye-batarei-novogo-pokoleniya>.
4. Афанасьев В. П., Теруков Е.И., Шерченков А.А. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния (СПб: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2011).
5. Hamakawa Y (Ed.) Thin-Film Solar Cells: Next Generation Photovoltaics and Its Applications (Berlin: Springer, 2004).

STATE AND PROBLEMS OF IMPROVING SOLAR CELLS

Salkazanov Alexander T., Datiev Murat K, Prof. Datiev Kazbek M.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy
(State Technological University)

An overview of the current state of photovoltaics is given. Some prospective developments in this field, their advantages and disadvantages are considered.

Keywords: SC (solar cells), photogeneration, efficiency

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА
ГРАНИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ МДП-СТРУКТУР

Гусалов А.И., Датиев К.М., Датиев М.К.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ
Московский институт радиотехники, электроники и автоматики, Москва

При изучении поверхностных свойств полупроводников и их контакта с другими материалами приходится учитывать особенности как строения, так и электрических свойств приповерхностных слоев полупроводников. Данные особенности оказались столь существенными, что именно на их основе стали создавать новые полупроводниковые приборы: так называемые поверхностно-барьерные структуры, к которым относятся структуры «металл-диэлектрик-полупроводник» (МДП), «металл-полупроводник» и т.д. Вследствие этого физика МДП-структур, методы их получения, контроля и диагностики занимают важное место в современной физике полупроводников.

Ключевые слова: МДП-структура, поверхностные состояния, энергетический спектр

Поверхностные состояния играют важную роль в физике полупроводников. Под ними понимают состояния, находящиеся в запрещенной зоне, локализованные на границе раздела полупроводника с какой-либо средой (диэлектрик, металл, электролит, газ, вакуум). Заряд поверхностных состояний определяется их положением относительно уровня Ферми. В первую очередь особенности поверхности полупроводника проявляются в энергетическом спектре электронов, находящихся вблизи поверхности. Энергетическое состояние электрона у поверхности отличается от его состояния в объеме полупроводника. Это связано с рядом причин. Главная из них заключается в том, что поверхность представляет собой один большой структурный дефект, т.к. на ней решетка обрывается и потому имеются атомы с разорванными связями. Данные разорванные связи способны захватить по два электрона, но у атомов поверхностного атомного слоя со стороны вакуума подобных ему соседей нет. Поэтому недостающие электроны захватываются поверхностными атомами из валентной зоны или зоны проводимости полупроводника. В результате у электронов появляется возможность кроме разрешенных зон энергии занять эти разрешенные уровни энергии, которые ввиду их местоположения называют поверхностными состояниями (ПС) Тамма. Концентрация поверхностных состояний Тамма достаточно велика и достигает $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Однако, выделяют еще ПС типа Шокли, наличие которых обусловлено изменениями в точечной симметрии приповерхностного слоя как за счет изменений самой точечной

группы, так и за счет замыкания ковалентных связей соседних атомов друг на друга. Также имеются ПС еще одного вида происхождения которых связано с образованием на поверхности особых структурных дефектов: частичных и полных дислокаций, кластеров и преципитатов, а также загрязнением химическими веществами, использованными в технологии обработки поверхности полупроводника и при нанесении диэлектрика [1].

Наличие на поверхности полупроводника потенциального барьера для электронов и дырок, а также дополнительных состояний энергии для них приводят к появлению вблизи поверхности полупроводника новых свойств, которые с успехом используются в электронном приборостроении. Особые электрические свойства приповерхностных слоев полупроводников исследуют с помощью структуры металл – диэлектрик – полупроводник (МДП). Необходимость диэлектрического слоя вызвана потребностью создания вблизи поверхности электрического поля без появления омического тока, а металлический электрод задает размеры области воздействия поля.

Если к полевому электроду приложить постоянное электрическое напряжение, то ввиду отсутствия омического тока через диэлектрик в приповерхностном слое полупроводника будет действовать электрическое поле. Оно локализовано в тонком приповерхностном слое (обычно меньше 10^{-6} м) и, следовательно, искажает энергетическую диаграмму приповерхностного слоя полупроводника, изгибая энергетические зоны в области локализации поля [2]. Электрическое поле приповерхностного слоя полупроводника вызовет дрейф свободных электронов и дырок к поверхности одних и в объем – других в зависимости от знака приложенного напряжения рис. 1.

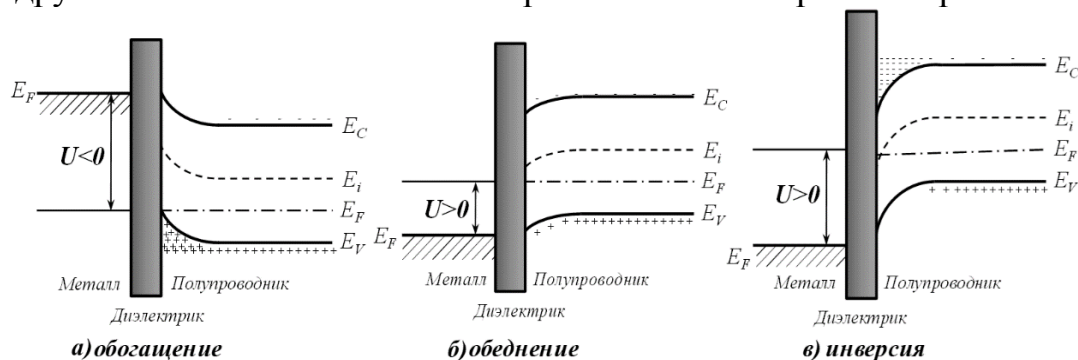


Рис. 1. Энергетические диаграммы идеальной МДП-структуры при различных V_G : а) – обогащение; б) –обеднение; в) –инверсия

Для измерения параметров полупроводниковых материалов используется большое количество разнообразных методов. Одним из наиболее распространенных является методы вольт-фарадных характеристик (C-V метод). Одной из отличительных черт данного метода является то, что исследуется не монолитный полупроводник, а структура на основе полупроводника, обладающая емкостью: металл–полупроводник, металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-структура) или p - n -переход. С их помощью проводят

измерения концентрации легирующих примесей, глубоких уровней и характеристик, генерационного времени неравновесных носителей заряда, плотности поверхностных состояний и их распределения по энергиям.

C-V методы измерения параметров полупроводников основаны на определении зависимости емкости структуры, обусловленной наличием объемного заряда в приповерхностной области полупроводника, от приложенного к ней напряжения. Отличительной особенностью данного метода является наличие двух электрических сигналов, подаваемых на структуру. Первый – напряжение смещения, которое обеспечивает поддержку рабочей точки прибора, и второй – переменное напряжение малой амплитуды (измерительный сигнал), необходимое для измерения собственно емкости структуры.

Наиболее обширная информация о состоянии границы раздела содержится в энергетическом спектре плотности поверхностных состояний $N_{ss}(E)$. Для его расчета, как правило, используют C-V характеристики, измеренные на низких (НЧ) или высоких (ВЧ) частотах. Использование высокочастотных или низкочастотных C-V характеристик для расчета $N_{ss}(E)$ имеют свои преимущества и недостатки. Основным преимуществом НЧ метода является возможность определения $N_{ss}(E)$ в более широком диапазоне энергий в запрещенной зоне. Также НЧ метод позволяет проводить исследования не только в области обеднения-обогащения, но и сильной инверсии [3]. Несмотря на все это предпочтительнее использовать ВЧ метод, т. к.:

- измерения ВЧ C-V характеристик технически проще;
- максимально достижимая чувствительность определения $N_{ss}(E)$ в ВЧ методе составляет $10^8 \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$ (в НЧ методе – $10^{10} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$);
- для использования ВЧ свойств полупроводников можно использовать характеристики МДП структур с диэлектриком, имеющим сквозные токи порядка 10^{-9} А/мм^2 (в НЧ методе ток утечки не должен превышать 10^{-15} А/мм^2).

Для изучения распределения плотности поверхностных состояний по ширине запрещенной зоны полупроводника использовалась методика, высокочастотных C-V характеристик МДП-структуры. Данная методика основана на сравнении теоретической и экспериментальной C-V характеристик, с последующим дифференцированием разности полученных значений по величине прикладываемого напряжения.

Экспериментальные исследования были проведены на основе, разработанной на кафедре электронных приборов установки для измерений вольт-фарадных характеристик. Электрическая принципиальная схема прибора приведена на рис. 2. Разработанный прибор позволяет измерять вольт-фарадные характеристики p - n -переходов и МДП-структур в довольно широком диапазоне частот от 1 Гц до 10 МГц. Кроме измерений параметров полупроводников, прибор может быть использован как генератор фиксированной частоты, а также как генератор меток для радиотехнических измерительных приборов.

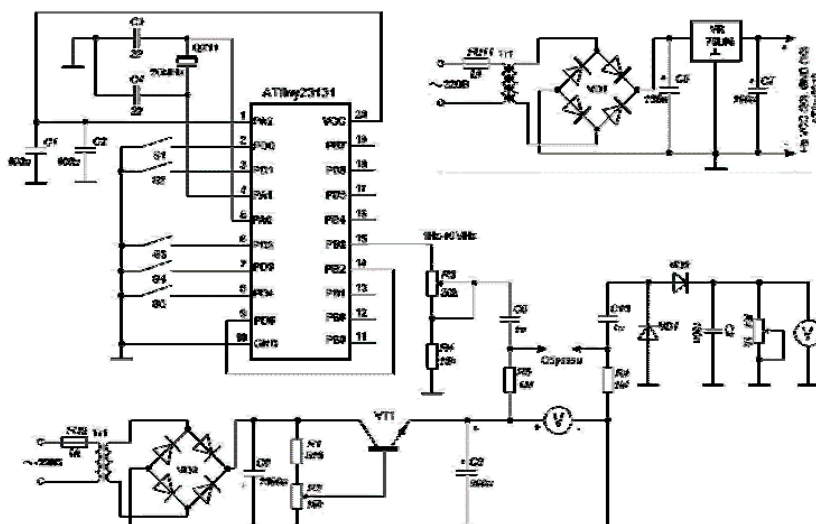


Рис. 2 Принципиальная схема измерителя C-V характеристик

Специфика измерения емкости МДП-структур состоит в том, что к исследуемому прибору помимо малого тестового сигнала измерения емкости, прикладывается постоянное смещение и протекает постоянный ток. Поэтому измеряемая емкость шунтируется генератором постоянного тока, причем постоянный ток может быть намного больше переменного емкостного тока. Минимальные значения измеряемой емкости и точность измерения параметров на пределе до 200 пФ определяет паразитная конструктивная емкость клемм или гнезд для подключения выводов элементов примерно равная 0,9 пФ, которая учитывается при первоначальной калибровке прибора, с помощью переменного резистора. На поддиапазоне 200–2000 пФ погрешность измерения составляет 5 % и в основном определяется классом точности цифрового вольтметра.

В качестве исследуемой МДП структуры были выбраны МДП транзисторы с изолированным затвором, КП305Д. Высокочастотная C-V характеристика, снятая при частоте измерительного сигнала 4 МГц, представлена на рис. 3. Плотность поверхностных состояний рассчитывалась из соотношения:

$$N_{ss} = \frac{C_{ox}}{q} \frac{\Delta V_G}{d\psi_s}, \quad (1)$$

где ΔV_G – сдвиг экспериментальной C-V характеристики относительно теоретической $\Delta V_G = \Delta V_{теор} + \Delta V_{эксн}$, C_{ox} – емкость подзатворного диэлектрика, ψ_s – поверхностный потенциал, q – заряд электрона.

На рис. 4а приведена зависимость сдвига напряжения ΔV_G от поверхностного потенциала ψ_s , полученная из сечения постоянной емкости МДП-структуры $C=const$. На рис. 4б приведено распределение плотности поверхностных состояний в зависимости от энергий рассчитанное графическим дифференцированием кривой $\Delta V_G(\psi_s)$ по уравнению (1).

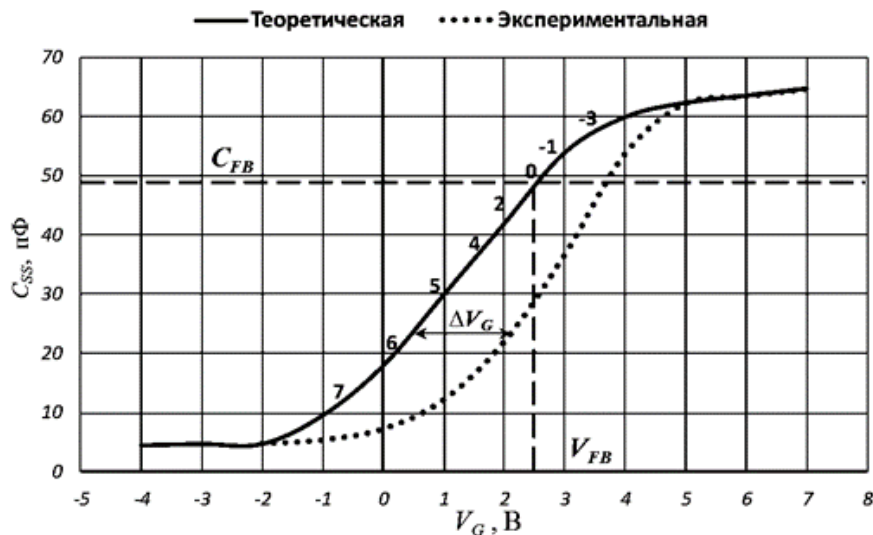


Рис. 3. Экспериментальная и теоретическая C - V характеристики МДП-транзистора

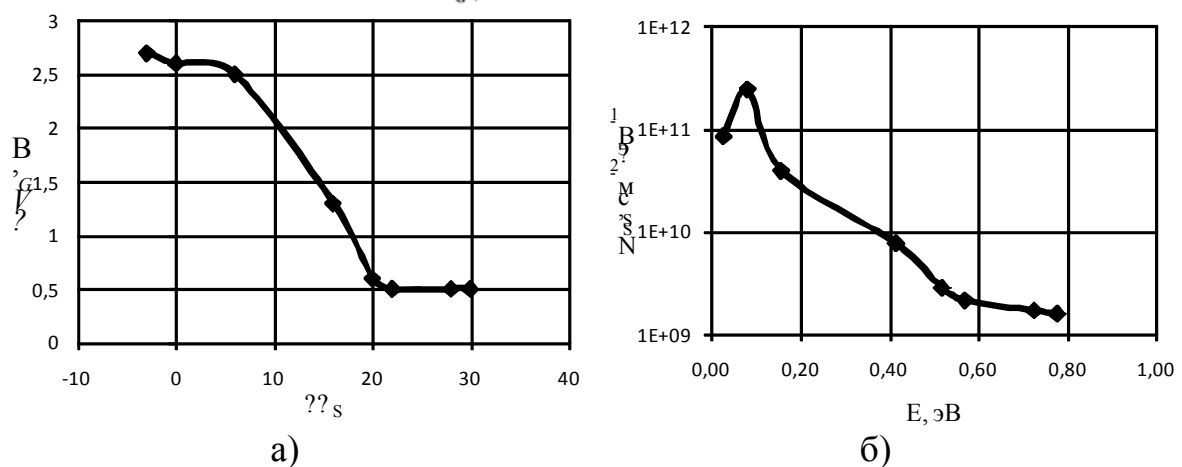


Рис. 4. Рассчитанные параметры энергетического спектра граничных состояний МДП-структуры: а) зависимость сдвига напряжения ΔV_G от поверхностного потенциала ψ_s ; б) спектр плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне

Для исследованного образца плотность поверхностных состояний на границе раздела металл – диэлектрик в области плоских зон составляет $N_{ss} = 2.4 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$.

Литература

1. Гуртов В.А. Твердотельная электроника: Учеб. Пособие – 3 – е изд., доп. Москва: Техносфера 2008.
2. Лифшиц В.Г., Репинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2003. – 700 с.
3. В.Н. Давыдов, П.Е. Троян, Н.Г. Зайцев. Программа расчета параметров МДП-структуры по методу Термана // Известия Томского политехнического университета. № 8. Том 309. 2006.

THE STUDY OF THE ENERGY SPECTRUM OF
THE BOUNDARY STATES OF MIS STRUCTURES

Gusalov A.I., Datiev M.K., Datiev K.M.

North Caucasus mining and metallurgical Institute
Moscow Institute of Radio Engineering, Electronics and Automation

When studying the surface properties of semiconductors and their contact with other materials, it is necessary to take into account the features of both the structure and electrical properties of the near-surface layers of semiconductors. These features turned out to be so significant that it was on their basis that new semiconductor devices were created: the so-called surface-barrier structures, which include the structures "metal-insulator-semiconductor" (MIS), "metal-semiconductor", etc. As a result, the physics of MIS structures, methods of obtaining, controlling and diagnosing them occupy an important place in modern semiconductor physics.

Keywords: *(MIS) structures, surface states, energy spectrum*

МИНИАТЮРНЫЙ МОЩНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ НАНО/СУБНАНОСЕКУНДНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬ ДЛЯ ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ РАДАРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Земляков В.Е.¹, Егоркин В.И.¹, Вайнштейн С.Н.²,
Маслевцов А.В.³, Wurz M.C.⁴, Филимонов А.В.³

¹Московский институт электронной техники, Москва

²CAS Group, Department of Electrical Engineering, University of Oulu

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург

⁴Institute for Microproduction Technology, Leibniz University of Hanover

Целью работы является создание миниатюрного импульсного оптического излучателя на инфракрасном лазерном диоде с длительностью импульса порядка 1 нс и импульсной мощностью более 30 Вт посредством высокоэффективного лавинного переключения в биполярных кремниевых транзисторах. Разработан оптический излучатель, способный существенно повысить точность работы оптических радаров. Рассмотрены пути повышения мощности излучения, повышения частоты следования импульсов (необходимой для повышения точности радара), а также выполнен поиск путей перехода в субнаносекундную область.

Введение

В современных оптических лидарах дальнего действия, работающих в ближнем инфракрасном диапазоне, используются передатчики с импульсной модуляцией на лазерных диодах, способные испускать оптические импульсы пиковой мощностью до 40 Вт продолжительностью 3-10 нс. Термин *лидар* (от англ. Light Detection and Ranging - LIDAR) относится к системам дальнометрии, работающим в оптическом диапазоне и использующим в качестве источника излучения газовый лазер или лазерный диод. Диапазон частот принимающего канала на сегодняшний день, как правило, составляет более 300 МГц, и, следовательно, продолжительность импульсов более 3 нс является существенным ограничением для таких задач, как увеличение точности оптической дальнометрии. Скорость современных высокоточных драйверов обычно ограничена временем переключения таких компонентов переключателя, как полевые транзисторы и лавинные переключатели. В данной работе показано, что в решении проблемы дальнодействующих лидаров дециметрового разрешения играют важную роль тип транзистора, рабочее напряжение, паразитная индуктивность в миниатюрной компоновке, а также метод монтажа на плату.

Для накачки широкополосных лазерных диодов высокой мощности, используемых в лазерных лидарах и прочих системах, есть необходимость

генерировать импульсы тока продолжительностью в несколько наносекунд и амплитудой $\sim 10 - 100 \text{ А}$ [1,2]. На наш взгляд, наилучшее из доступных решений этой проблемы связано с использованием высоковольтных ($\sim 300 \text{ В}$) лавинных транзисторов [3] для оптических импульсов продолжительностью $3 - 10 \text{ нс}$ из лазерных диодов мощностью $10 - 100 \text{ Вт}$. Такая продолжительность оптического импульса становится ограничением для лидаров высокой (дециметровой) точности, если задачей является максимальное увеличение расстояния дальнометрии (до нескольких километров и более). Действительно, диапазон частот принимающих каналов на основе лавинных детекторов на сегодняшний день выходит за пределы 300 МГц , что позволяет обнаруживать оптические импульсы продолжительностью в 1 нс без заметного уменьшения чувствительности детектора и выхода за критический предел уровня шума. Поэтому разработка передатчика на лазерных диодах, способного испускать оптические импульсы продолжительностью около 1 нс с как можно более высокой пиковой мощностью (несколько десятков Вт), становится весьма актуальной для дальнодействующих радаров высокой точности. Главная проблема заключается в наносекундных сильноточных драйверах. Сильноточные ($10 - 100 \text{ А}$) драйверы наносекундного, суб-наносекундного и даже пикосекундного диапазона представлены на рынке (например, см. <http://www.fidtechnology.com>), однако высокая цена и большой размер делает их использование в реальных условиях весьма затруднительным.

Эксперимент и обсуждение

Ранее нами была предложена конструкция миниатюрного наносекундного излучателя для оптического радара [4]. Принципиальная схема излучателя представлена на рис. 1. При измерении расстояния до объекта, имеется разброс результатов разовых замеров и точное определение расстояния требует усреднения результатов. Точность повышается как квадратный корень из числа измерений. Соответственно, работа радара в реальном времени требует достаточно высокой частоты повторения измерений. Например, при частоте 1 кГц точность измерения улучшается примерно в тридцать раз при времени измерения 1 с , а 10 кГц обеспечат стократное улучшение точности измерений. Основным фактором, ограничивающим частоту работы лавинного переключателя, является то, что при переключении имеется сильно локализованная область нагрева и допустимая частота повторения импульсов определяется временем тепловой диффузии от этой микронной области до теплоотвода.

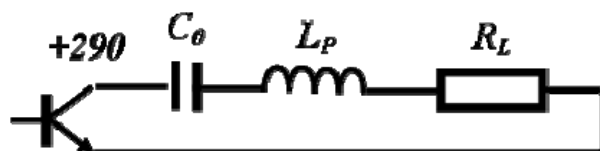


Рис. 1. Простейший и эффективный драйвер тока наименьших размеров, который можно реализовать в миниатюрной компоновке. Переключатель представлен биполярным транзистором, работающим режиме лавинного пробоя; конденсатор C_0 аккумулирует энергию между импульсами (заряжается) и разряжается через нагрузочный резистор R_L и полную паразитную индуктивность контура схемы L_p . В оптическом передатчике нагрузочный резистор заменяется лазерным диодом

В ранее разработанных модулях [4] это время составляет порядка 1 мс и гарантированная частота работы модуля составляет не более 0,5 кГц. Требовалось решить задачу значительного увеличения частоты, по крайней мере до 10 кГц.

На рис. 2 представлена сборка переключателя, выполненная исходя из вышеизложенных требований с использованием транзисторов FMMT491, лазерных диодов LCC и специально разработанных нами чип конденсаторов для поверхностного монтажа [5]. Сборка выполнена исходя из требований минимально возможного расстояния между эмиттером транзистора и лазерным диодом для обеспечения минимальной паразитной индуктивности, ограничивающей время переключения.

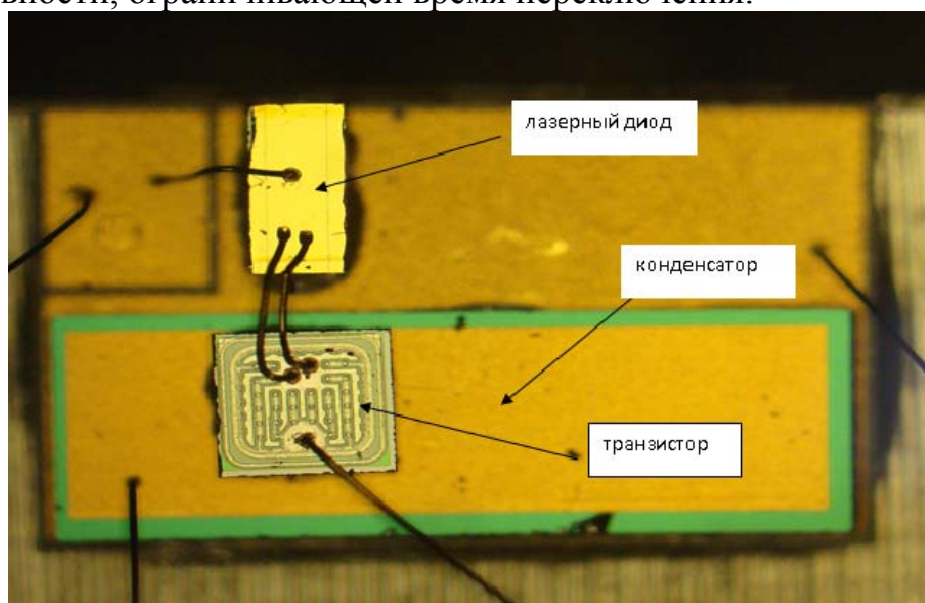


Рис. 2. Исходная сборка переключателя с монтажом транзистора на конденсатор для обеспечения минимальной паразитной индуктивности

Анализ текущей ситуации позволяет утверждать, что ни один из представленных на рынке промышленных конденсаторов не подходит в полной мере для наносекундных лазерных передатчиков высокой мощности вследствие неудовлетворительного качества диэлектрика или высокой

паразитной индуктивности, связанной с большими геометрическими размерами, не позволяющими минимизировать паразитную индуктивность конструкции излучателя.

Установлено, что основным фактором, ограничивающим частотный диапазон работы лавинного оптического переключателя, является механизм высокочастотной деградации. Сразу после однократного переключения температура в горячей области (поперечное сечение несколько мкм), находящейся на границе коллектор - субколлектор достигает 700-800 К. Остывание через подложку толщиной 200 мкм происходит с характерным временем тепловой диффузии несколько десятых миллисекунды (~ 0.4 мс). Это означает, что достаточно полное остывание, не допускающее постепенное накопление тепла от импульса к импульсу, требует несколько таких постоянных времени (> 1 мс), а следовательно 1 кГц является верхней границей допустимого диапазона рабочих частот излучателя. Если следующий импульс приходит раньше, чем несколько постоянных времени тепловой диффузии, начинается суммирование тепла в области пробоя, накопление тепла в горячей области, которое через некоторое время (порядка 10^5 импульсов) доведет температуру в этой области до тепловой деструкции кремния вблизи границы коллектор - субколлектор.

Еще раньше деградация прибора возникнет из-за теплового шнура, возникшего вследствие следующего процесса. После переключения прибора напряжение на нем начнет нарастать практически с нуля, стремясь через мс или несколько раньше достичь напряжения источника питания. В результате, на еще неостывшем приборе к «расплывающейся» и постепенно остывающей горячей области начнет прикладываться напряжение, в то время как носители в проводящем канале еще не рекомбинировали. Следовательно, начнется дополнительный нагрев всего канала, препятствующий полному остыванию горячей области. При определенном наборе параметров этот процесс приведет к формированию теплового шнура, а тот, в свою очередь, к деструкции прибора. Заметим, что максимальная температура ожидается вблизи границы p_0-n^+ коллектора, что приведет, прежде всего, к деструкции слоя коллектора, несколько удаленного от $p-n$ перехода, и можно ожидать не полную закоротку транзистора, а снижение напряжения пробоя до значения, определяемого толщиной неповрежденной части p_0 -коллекторного слоя.

Поскольку в настоящее время нет возможности получить кристаллы транзистора с утоненной подложкой, в этой работе проблема надежности работы переключателя на частотах до 10 кГц решается другими способами - устраняется дополнительный механизм разогрева горячей зоны и канала переключения между наносекундными импульсами. Так как для заряда емкости транзистор подключается к источнику питания порядка сотен вольт через некоторое сопротивление R (порядка нескольких десятков кОм), и еще не остывшая горячая область и лавинный канал прохождения

тока начинают разогреваться мощностью, определяющуюся произведением тока (снижающимся во времени от V_0/R до нуля, где V_0 напряжение источника питания) на напряжение (возрастающее от нуля до V_0). Ток протекает благодаря тому, что носители в канале переключения еще не вымерли к моменту, когда напряжение на структуре начало нарастать, и дополнительно имеют место носители, созданные тепловой генерацией в горячей зоне. Для устранения этого дополнительного разогрева мы сделали следующее. Схемотехнически транзистор перед моментом переключения отключается от источника напряжения, и после наносекундного токового импульса начинается сферическое растекание тепла от горячей области и вымирание неравновесных носителей. В итоге, перед приходом следующего импульса запуска все носители вымерли, а горячая зона успела существенно остыть (насколько позволила тепловая диффузия через подложку). После этого емкость, подсоединенная к коллектору транзистора, заряжается схемой активной зарядки до напряжения V_0 , зарядка отключается, и происходит следующий запуск лавинного транзистора. Этот подход не устраняет, разумеется, проблему остывания горячей области через подложку, но устраняет очень нежелательный механизм дополнительного разогрева, что позволило увеличить рабочую частоту почти на порядок.

Выводы

Экспериментально установлено, что при рабочем напряжении 127 В был получен оптический импульс мощностью 43 Вт длительностью 0.87 нс, на сборке с конденсатором размером 1x1 мм на транзисторе FMMT618. Достигнута уверенная работа платы оптического переключателя на частоте 10 кГц при использовании оригинальных конденсаторов со схемой динамической зарядки.

Дальнейшее увеличение частоты возможно при условии уменьшения толщины транзисторного кристалла. Уменьшение толщины приводит к квадратичной зависимости рабочей частоты переключения оптического драйвера, то есть утонение подложки в два - три раза позволило бы увеличить частоту в четыре - девять раз, а уменьшение расстояния от $n_0 - p^+$ границы коллектора до теплоотвода специальными технологическими способами до ~ 10 мкм могло бы в принципе позволить повысить рабочую частоту по крайней мере до 0.1–1 МГц.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ, проект 1.5861.2017/БЧ.

Литература

1. A. Biernat, G. Kompa. Powerful picosecond laser pulses enabling high - resolution pulsed laser radar. *J. Optics*. 1998. Vol. 29. P. 225-228.

2. A. Kilpela, J. Kostamovaara. Laser pulser for a time-of-flight laser radar. *Rev. Sci. Instr.* 1997. Vol. **68**. P. 2253-2258.
3. S.N. Vainshtein, G. Duan, A.V. Filimonov, J.T. Kostamovaara. Switching mechanisms triggered by a collector voltage ramp in avalanche transistors with short-connected base and emitter. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2016. Vol. 63. Iss. 8. P. 3044 – 3048.
4. Filimonov A.V., Zemlyakov V.E., Egorkin V.I., Maslevtsov A.V., Wurz M.C., Vainshtein S.N. Nanosecond miniature transmitters for pulsed optical radars. *Lecture Notes in Computer Science*. Vol. 10531 LNCS. 2017. P. 490-497.
5. Zemlyakov V.E., Egorkin V.I., Vainshtein S.N., Maslevtsov A.V., Filimonov A. Investigation of electro-physical and transient parameters of energy accumulating capacitors applied in nanosecond and sub-nanosecond high-current avalanche switches. *Lecture Notes in Computer Science*. Vol. 9870. 2016. P. 731-737.

MINIATURE POWERFUL PULSED NANO/SUBNANOSECOND OPTICAL EMITTER FOR FULL RESOLUTION FREQUENCY RADARS

V.E. Zemlyakov¹, V.I. Egorkin¹, S.N. Vainshtein²,
A.V. Maslevtsov³, Wurz M.C.⁴ and A.V. Filimonov³

¹National Research University of Electronic Technology – MIET, Moscow

²Department of Electrical Engineering, University of Oulu

³Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St.-Petersburg

⁴Institute for Microproduction Technology, Leibniz University of Hanover

The aim of the work is to create a miniature pulse optical emitter on an infrared laser diode with a pulse duration of the order of 1 ns and a pulse power of more than 30 W based on the effect of high-efficiency avalanche switching in bipolar silicon transistors. An optical emitter has been developed that can improve the accuracy of optical radar operation up to 10 times, which is a record indicator. The ways of increasing the radiation power, increasing the repetition rate of pulses (necessary to improve the accuracy of the radar), and searching for ways to transition to the subnanosecond region are considered.

УСТРОЙСТВО ДЛЯ МОНИТОРИНГА ДЫХАНИЯ И ФИЗИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЧЕЛОВЕКА НА ОСНОВЕ ИНТЕГРАЛЬНОГО АКСЕЛЕРОМЕТРА

Гуденко Ю.А.¹, Гутов А.З.¹, Курданов Х.А.¹,
Лосанов Х.Х.^{1,2}, Молоканов О.А.^{1,2}

¹Центр медико-экологических исследований ГНЦ РФ ИМБП РАН, Нальчик

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Разработано устройство для контроля дыхания и физической активности человека на основе микроакселерометра и мобильных технологий. Устройство работает совместно со смартфоном, с которым соединяется посредством интерфейса Bluetooth.

Ключевые слова: *Arduino, Bluetooth, акселерометр, дыхание, мобильные технологии, пластиковая карта*

Благодаря широкому распространению смартфонов, а также достижениям микроэлектроники (МЭ) и микросистемной техники (МСТ) появилась возможность создания устройств с недоступной ранее функциональностью. Общая концепция этих новых типов устройств состоит в том, что один или несколько интеллектуальных сенсоров и/или исполнительных устройств размещаются на объекте исследования или воздействия (в нашем случае это тело человека). Измерительная информация по одному из доступных интерфейсов передается на смартфон, где специальным приложением и реализуется вся основная часть функциональности. Благодаря достаточно высоким вычислительным возможностям и многогигабайтной встроенной памяти, а также коммуникационным интерфейсам смартфона, управляющая программа реализует управление устройством; прием, обработку, сохранение данных, а также вывод данных на дисплей смартфона и развитый диалог с пользователем. А благодаря развитым коммуникационным возможностям управляющая программа может отправлять свои выходные данные для архивирования и/или сложной обработки любым внешним узлам, а также принимать от внешних узлов управляющие команды и/или обработанные данные [1].

При многих физиологических состояниях человека необходим контроль дыхания. Профессиональные мониторы дыхания громоздки, неудобны, и ограничивают обычную физическую активность пациента. Встроенный акселерометр смартфона мог бы решить задачу мониторинга дыхания, но, если закрепить смартфон на груди пациента, то все телефонные функции смартфона станут для пациента недоступными.

Задача решается размещением на груди пациента маленького устройства с размерами стандартной пластиковой карты по ISO 7810 ID-1 [2],

включающего интегральный шестиосевой акселерометр MPU-6050 [3]. Акселерометр отслеживает как движение грудной клетки в процессе дыхания, так и перемещение человека

Схема соединения модулей устройства для мониторинга дыхания и физической активности человека на основе интегрального акселерометра приведена на рисунке 1.

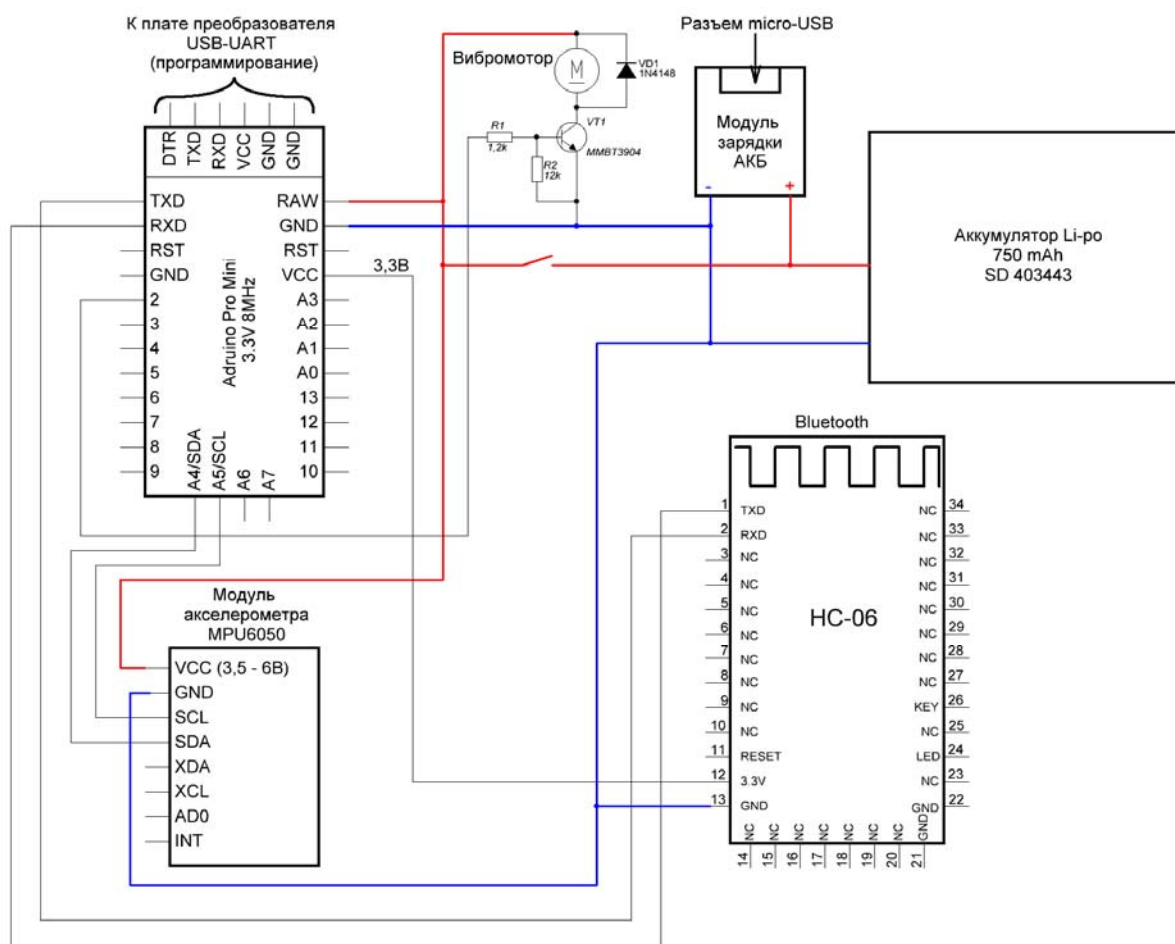


Рис. 1. Схема соединения модулей устройства для мониторинга дыхания и физической активности человека

Устройство питается от литий-полимерного аккумулятора типа 403443 емкостью 750 мА/ч. Ток потребления в режиме передачи данных не превышает 30 мА, что при полной зарядке аккумулятора обеспечивает приблизительно 25 часов непрерывной работы. Модуль зарядки TP4056 рассчитан на зарядный ток 500 мА и полностью заряжает аккумулятор менее, чем за 2 часа.

Плата Arduino и модуль акселерометра питаются напрямую от аккумулятора, поскольку модуль Arduino имеет встроенный DC/DC-преобразователь на 3,3 вольта, а модуль акселерометра нечувствителен к напряжению питания в диапазоне 3,5÷6 В. Модуль Bluetooth питается напряжением 3,3 В от модуля Arduino.

Для подачи тревожного сигнала человеку, предусмотрен стандартный дисковый вибромотор. Включение его осуществляется при помощи ключа ММВТ3904 управляемого с вывода D2 Arduino.

Программное обеспечение микроконтроллера написано в среде программирования Atmel Studio, которая, в отличие от стандартной среды программирования Arduino IDE, предоставляет больше возможностей для отладки и редактирования программы.

Для управления устройством, а также для приема, отображения и сохранения данных используется смартфон. Программное обеспечение для операционной системы Android разработано в среде Embarcadero RAD Studio C++ Builder. Данная среда программирования позволяет создавать как обычные Windows приложения с использованием библиотеки VCL (Visual Component Library), так и кроссплатформенное приложение с использованием новой библиотеки под названием FireMonkey. Поддерживаются операционные системы Windows, Mac OS, Apple iOS и Android.

На рис. 2 приведен скриншот экрана смартфона в режиме отображения модуля полного ускорения при быстрой ходьбе.

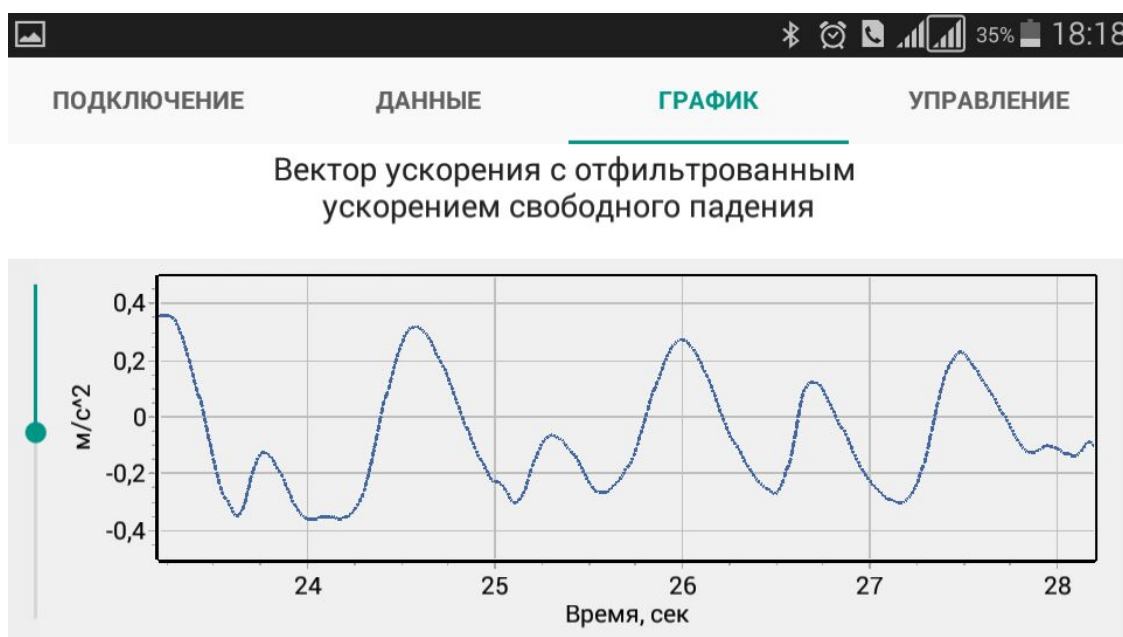


Рис. 2. Скриншот экрана смартфона в режиме отображения модуля полного ускорения при быстрой ходьбе

Литература

1. Молоканов О.А., Курданов Х.А. Концепция универсального диагностическо монитора. Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IV Международной научно-технической конференции. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2011. Стр. 238—240.
<http://mnte.kbsu.ru/wp-content/uploads/book2011.pdf>

2. ГОСТ Р ИСО/МЭК 7810—2015. Карты идентификационные. Физические характеристики.
<http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293759/4293759502.pdf>
3. MPU-6000 and MPU-6050. Register Map and Descriptions Revision 4.2.
<https://www.invensense.com/wp-content/uploads/2015/02/MPU-6000-Register-Map1.pdf>
4. Федоров Д.С., Ивойлов А.Ю., Жмудь В.А., Трубин В.Г. Использование измерительной системы MPU 6050 для определения угловых скоростей и линейных ускорений // Автоматика и программная инженерия. 2015, № 1 (11). С. 75—80.
<http://jurnal.nips.ru/sites/default/files/%D0%90%D0%98%D0%9F%D0%98-1-2015-11.pdf>
5. Bluetooth module HC-06. Datasheet.
<https://www.olimex.com/products/components/rf/bluetooth-serial-hc-06/resources/hc06.pdf>
6. TP4056. Datasheet
<https://dlnmh9ip6v2uc.cloudfront.net/datasheets/Prototyping/TP4056.pdf>

DEVICE FOR MONITORING BREATHING AND PHYSICAL ACTIVITY OF A PERSON BASED ON AN INTEGRAL ACCELEROMETER

Gudenko Yu.A.¹, Gutov A.Z.¹, Kurdanov Kh.A.¹,
 Losanov Kh.H.^{1,2}, Molokanov O.A.^{1,2}

¹CMER SSC RF IMBP RAS, Nalchik

²Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The device for monitoring breathing and physical activity of humans has been developed. The device operates on the basis of a microaccelerometer and mobile technologies. The device works in conjunction with a smartphone, which is connected via Bluetooth.

Keywords: *Arduino, Bluetooth, accelerometer, breathing, mobile technology, plastic card*

УСТРОЙСТВО МОНИТОРИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАММЫ И ПАРАМЕТРОВ АРТЕРИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОБИЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Гуденко Ю.А.¹, Гутов А.З.¹, Курданов Х.А.¹,
Лосанов Х.Х.^{1,2}, Молоканов О.А.^{1,2}

¹Центр медико-экологических исследований ГНЦ РФ ИМБП РАН, Нальчик

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Разработан аппаратно-программный комплекс для совместной синхронной регистрации, записи на собственную флеш-память и беспроводной передачи на смартфон электрокардиограммы и параметров артериального давления.

Ключевые слова: *Android, Bluetooth, артериальное давление, датчик давления, контроллер, мобильные технологии, мониторинг, смартфон, электрокардиограмма*

Электрокардиограмма и параметры артериального давления являются важнейшими неинвазивными инструментами диагностики сердечных заболеваний. Большой интерес представляют совместные синхронные записи электрокардиограммы (ЭКГ) и параметров артериального давления (АД). Существует немало моделей мониторов категории ЭКГ + АД. Однако, все они, во-первых, довольно дороги, во-вторых, все эти мониторы заметным образом ограничивают подвижность пациента.

Современные мобильные технологии предоставляют возможности создания новых типов устройств во многих областях, в том числе и для диагностики состояния сердечной и сердечно-сосудистой системы человека.

Для синхронного мониторинга артериального давления и ЭКГ на основе мобильных технологий создан монитор артериального давления и электрокардиосигнала. Монитор представляет собой устройство для регистрации, записи на микро-SD и передачи по Bluetooth-каналу сигналов ЭКГ и измерительных сигналов АД. Непосредственно регистрируются ЭКГ-сигналы двух отведений. При этом сигнал третьего отведения вычисляется в смартфоне математически из первых двух. Сигналы ЭКГ и измерительные сигналы АД регистрируются в синхронном режиме и передаются по Bluetooth-каналу. Прием и первичная обработка измерительной информации реализуется на смартфон либо планшет под управлением операционной системы Android. В стационарных условиях приемником сигналов монитора может служить персональный компьютер.

Устройство представляет собой моноблок, скрепленный с плечевой манжетой компрессионной манжетой. В моноблоке размещаются все электронные модули, аккумулятор, а также компоненты пневмосистемы обес-

печивающие подачу воздуха в компрессионную манжету. На корпусе моноблока имеются слот для карты памяти и разъемы для зарядки аккумулятора и подключения ЭКГ-электродов. Плечевая компрессионная манжета двумя трубками соединена с пневмосистемой монитора.

Блок-схема монитора показана на рисунке 1.

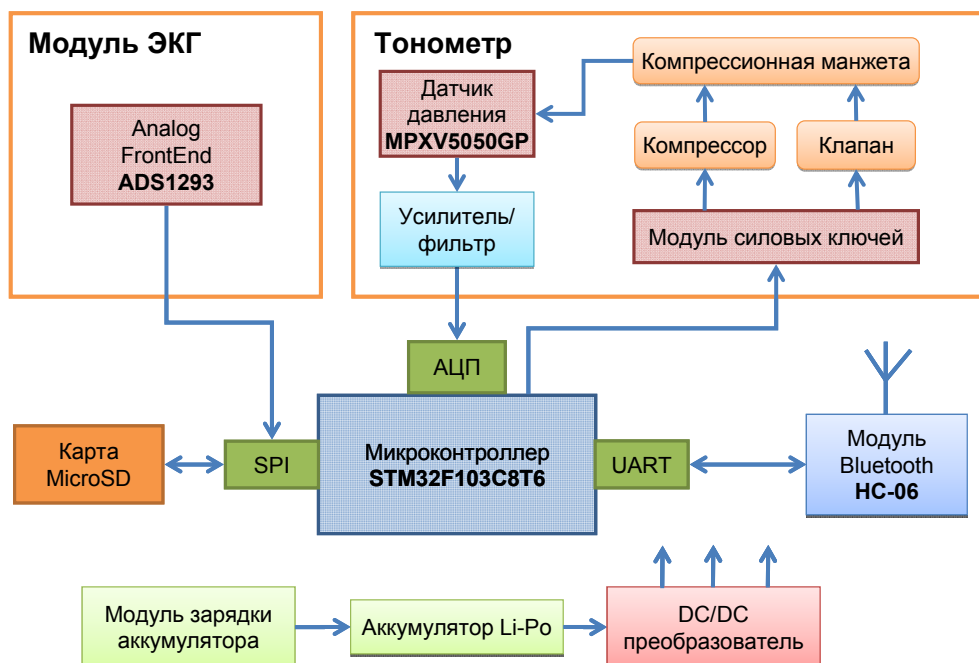


Рис. 1. Блок-схема монитора АД и ЭКГ

Работой монитора управляет плата контроллера на базе микроконтроллера STM32F103C8T6. Измерительная часть содержит модуль регистрации ЭКГ-сигналов и модуль регистрации измерительных сигналов АД.

Система электропитания включает литий-полимерный аккумулятор емкостью 1600 мАч, DC/DC преобразователь напряжения, формирующий необходимые стабильные напряжения для всей системы, а также модуль зарядки аккумулятора. Аккумулятор обеспечивает непрерывную работу системы в течение не менее 30-ти часов. Заряжается аккумулятор от любого источника +5 вольт через разъем микро-USB. Время полного заряда аккумулятора около трех часов.

Конструктивно монитор представляет собой моноблок, неразъемное соединенный с плечевой компрессионной манжетой. Разъемный корпус монитора состоит из прямоугольного основания и крышки полуовальной формы. Корпус выполнен из АБС-пластика и имеет размеры 120×45×15 мм. В нижней части корпуса размещается пневмосистема (компрессор, модуль измерения давления, выпускной клапан). Пневмосистема двумя трубками через отверстия в основании корпуса соединена с компрессионной манжетой. Все остальные компоненты размещены в корпусе тремя слоями. В первом слое, непосредственно на основании, у верхнего

торца закреплены модуль зарядки аккумулятора и модуль карты памяти. Разъем микро-USB и слот карты памяти микро-SD выходят на верхний торец корпуса. Кроме этого в первом слое находится модуль регистрации ЭКГ. Над первым слоем размещается аккумулятор. В третьем слое, над аккумулятором, находятся плата контроллера и модуль Bluetooth. Такое расположение Bluetooth-модуля минимизирует экранировку его антенны.

Расположение компонентов монитора показано на рисунке .2.

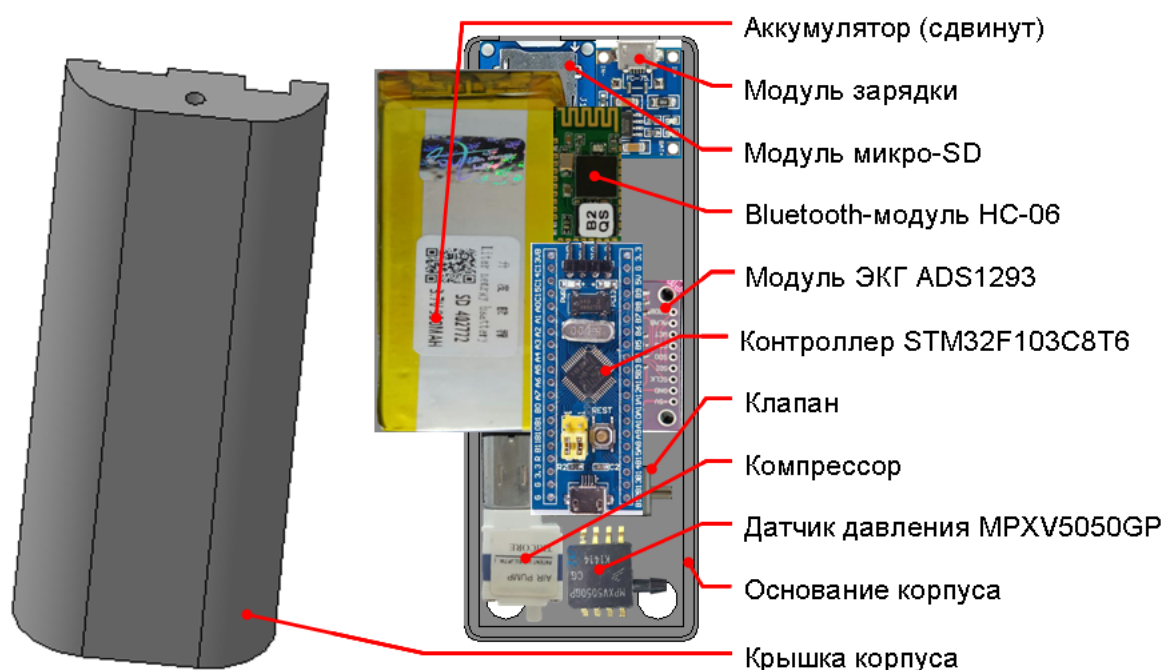


Рис. 2. Расположение компонентов монитора АД и ЭКГ

Было создано программное обеспечение для всех уровней системы. На языке С была создана управляющая прошивка микроконтроллера для обеспечения функционирования компонентов монитора.

Тестовое программное обеспечение под Windows для отладки системы было написано на языке C++.

Для управления всеми функциями и параметрами монитора, записи полученной измерительной информации и для связи с внешними серверами было создано в среде программирования RAD Studio программное обеспечение для смартфона на платформе Android. Скриншот экрана Android-смартфона при приеме сигнала ЭКГ приведен на рисунке 3.

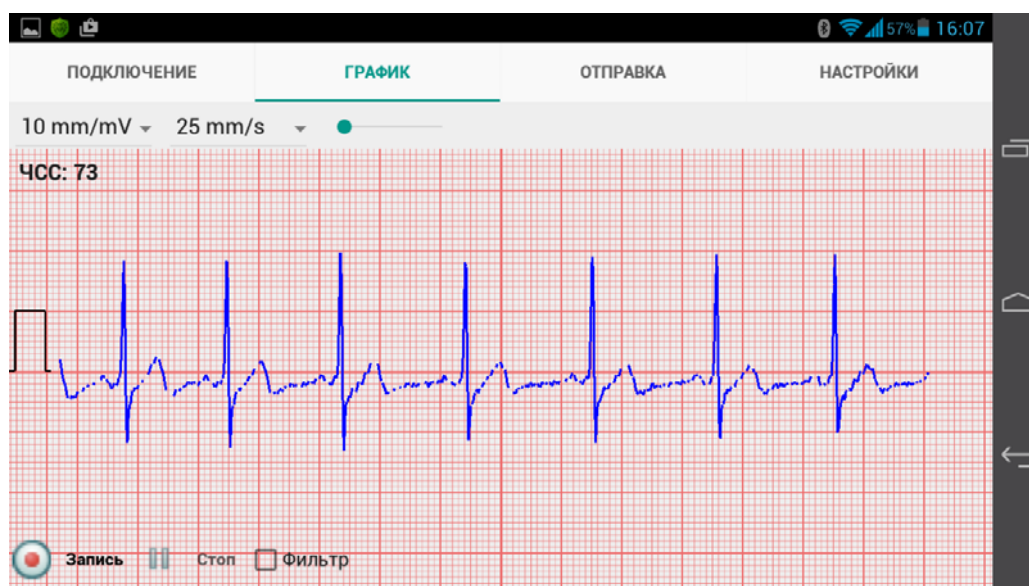


Рис. 3. Скриншот экрана Android-смартфона при приеме сигнала ЭКГ

Таким образом, создан аппаратно-программный комплекс для совместной синхронной регистрации, записи на собственную флеш-память и беспроводной передачи на смартфон электрокардиограммы и параметров артериального давления. Программная часть комплекса реализует функции разовых, кратковременных и непрерывных суточных записей на собственную флеш-память и на смартфон трехканальных сигналов ЭКГ и синхронно с этим параметров артериального давления. Аппаратная часть реализована в виде моноблока, скрепленного с компрессионной манжетой. Управление комплексом не требует специальной квалификации и доступно обычному пациенту.

THE DEVICE OF THE ELECTROCARDIOGRAM AND PARAMETERS OF ARTERIAL BLOOD PRESSURE MONITORING BASED ON THE MOBILE TECHNOLOGIES

Gudenko Yu.A.¹, Gutov A.Z.¹, Kurdanov Kh.A.¹,
Losanov Kh.H.^{1,2}, Molokanov O.A.^{1,2}

¹CMER SSC RF IMBP RAS, Nalchik

²Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The hardware and software complex for joint synchronous registration, recording on its own flash memory and wireless transmission to the smartphone of electrocardiograms and blood pressure parameters is developed.

Keywords: *Android, arterial blood pressure, Bluetooth, controller, electrocardiogram, mobile technologies, monitoring, pressure sensor, smartphone*

СЕКЦИЯ 4
СОВРЕМЕННЫЕ
ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА СВИНЦА

Мирошников Б.Н.^{1,2}, Зезин Д.А.¹, Роров I.A.¹

¹Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (ИНМЭ РАН), Москва

Моделирование характеристик фоточувствительных элементов (ФЧЭ) – достаточно сложная проблема, в случае поликристаллических структур моделирование становится еще более сложным.

Цель данной работы – показать возможность моделирование этих ФЧЭ и обсудить вероятные причины расхождения с экспериментальными кривыми.

В качестве основы мы взяли экспериментальные данные, представленные в [1]. Подвижность принята за $1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$; времена жизни дырок выбраны для «физического» элемента 50 мкс, для химического – 100 и 300 мкс. Геометрические размеры: площадь ФЧЭ $1 \times 1 \text{ см}$, толщина для химического слоя 0,5 мкм, для физического – 1 мкм. В качестве источника излучения используется абсолютно черное тело (АЧТ). Температура АЧТ – 500 К, спектр излучения АЧТ находим, исходя из формулы Планка. График зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего излучения взят из [2].

Темновая концентрация определяется из соотношений, представленных в этом же сборнике в статье И.Н. Мирошниковой и др. «Время релаксации фоторезисторов на основе халькогенидов свинца», т.е. двумя составляющими: p_1 (временная зависимость Оже-рекомбинации): $\tau \cdot p_1^2 = (2...3) \cdot 10^{27} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}$ и p_2 , определяемая концентрацией химически связанного кислорода (концентрацией ловушек акцепторного типа), т.е. увеличением числа свободных дырок за счет захвата электронов на акцепторные состояния по закону $p_2 = 1,4 \cdot 10^{20} \cdot \tau$, полученные экспериментально.

Концентрация носителей зарядов при наличии освещений определяется скоростью генерации носителей

$$G(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot \Phi(\lambda, T_{\text{АЧТ}}) \cdot \frac{1}{d}. \quad (1)$$

Концентрация носителей при освещении излучением от АЧТ определяется как

$$p_{\text{св}} = p_{\text{тем}} + G(\lambda) \cdot \tau. \quad (2)$$

Для определения спектральной токовой чувствительности используем формулу:

$$S_I(\lambda) = \frac{I_{\text{ф}}(\lambda)}{\Phi(\lambda, T_{\text{АЧТ}})}, \quad (3)$$

где $\Phi = N_{\text{ф}} \cdot h\nu$ – поток фотонов.

На рисунке 1 представлены три расчетные спектральные характеристики ФЧЭ: phys для физически осажденного слоя с $\tau=50$ мкс, chem τ_1 – химически осажденный слой с $\tau=100$ мкс и chem τ_2 – химически осажденный слой с $\tau=300$ мкс.

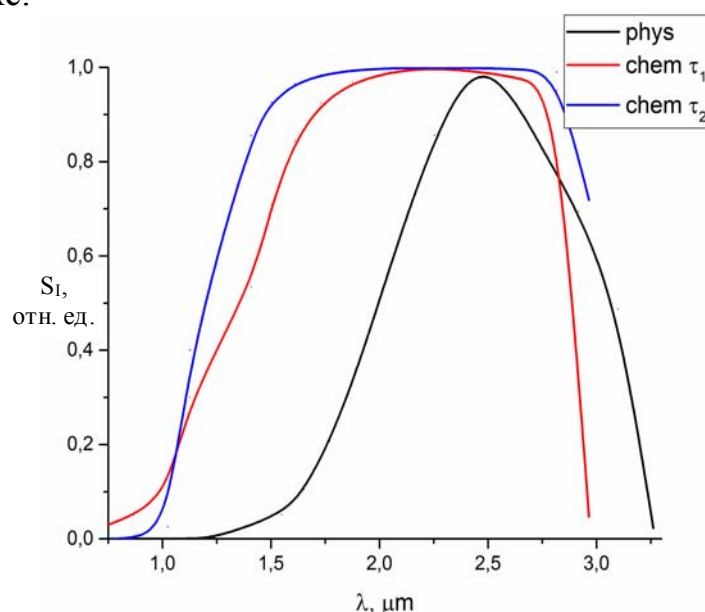


Рисунок 1 – Расчетные спектральные характеристики для фоточувствительных слоев с тремя временами жизни: phys для физически осажденного слоя с $\tau=50$ мкс, chem τ_1 – химически осажденный слой с $\tau=100$ мкс и chem τ_2 – химически осажденный слой с $\tau=300$ мкс

Обсуждение результатов (отн. ед.)

Для физически осажденного слоя моделирование достаточно хорошо совпадает с экспериментальными данными (рисунок 2)

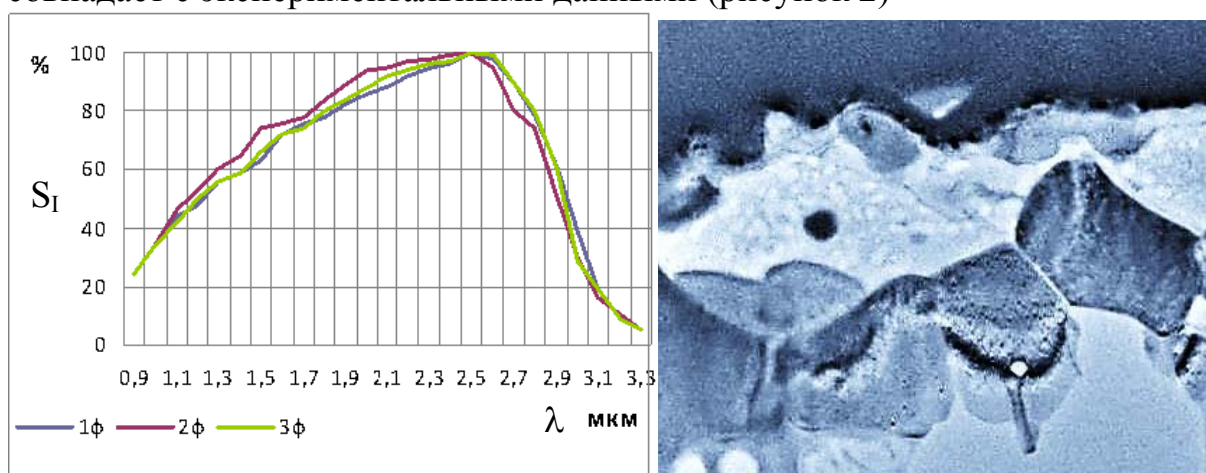


Рисунок 2 – Экспериментальная спектральная характеристика и микрофотография сечения физического ФЧЭ, полученного при помощи просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (П ЭМВР) [3]

Разница в наклоне кривой в высокоэнергетической спектральной области (до 2,3 мкм) определяется толщиной нефотоактивного слоя окислов свинца, окрашенного на рисунке 2 светлыми тонами.

Моделирование спектральной характеристики ФЧЭ, полученного химическим методом, также достаточно хорошо соответствует эксперименту (рисунок 3). Неучтенным является изменение ширины запрещенной зоны сульфида свинца под действием встроенного в структуру PbS кислорода – изоэнергетической примеси, приводящей к локальному увеличению ширины запрещенной зоны материала [4]. Второй причиной является малая толщина ФЧЭ – 0,5 мкм, приводящая к тому, что уже длинноволновая (низкоэнергетическая) часть излучения проходит сквозь пленку без фотоионизации.

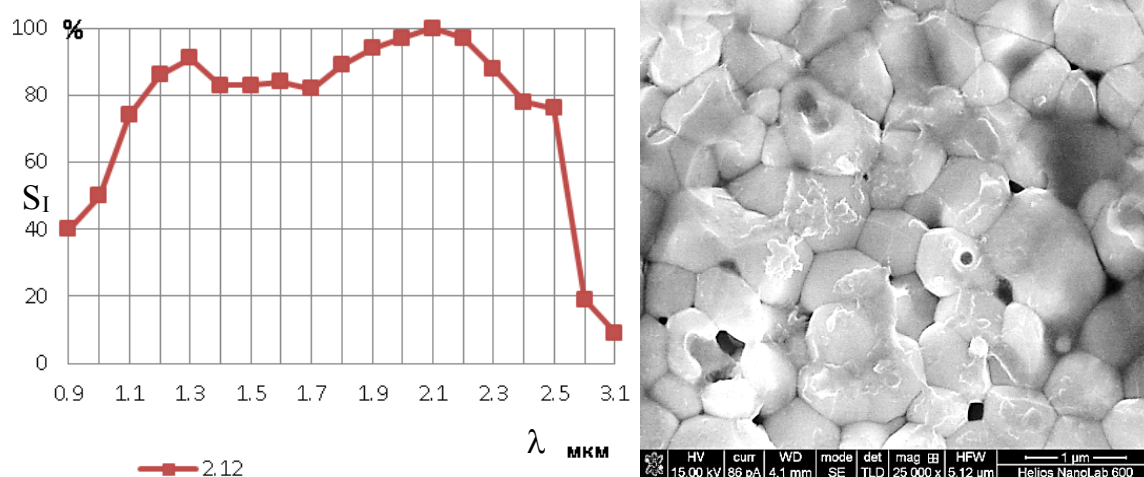


Рисунок 3 – Экспериментальная спектральная характеристика и микрофотография сечения поверхности ФЧС, полученных химическим осаждением с максимальной чувствительностью [3]

Таким образом, было показано, что моделирование столь сложной структуры, какой является поликристаллический ФЧЭ возможно, а результаты моделирования близки к экспериментальным данным.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 16-07-00417.

Литература

1. Оптимизация параметров поликристаллических фоторезисторов на основе PbS / Мирошников Б.Н., Мирошникова И.Н., Попов А.И. // ФТП, 2018, Вып. 2, с. 245-249.
2. Равич, Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов // М.: «Наука» . – 1968. – 383 с.

3. Spectral characteristics and morphology of nanostructured Pb–S–O thin films synthesized via two different methods / 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.
4. Изоэлектронные центры кислорода и проводимость кристаллов CdS в сравнении с PbS / Морозова Н.К., Мирошников Б.Н. // ФТП. Вып. 3. С. 295–298 DOI: 10.21883/FTP.2018.03.45611.8493.

SIMULATION OF CHARACTERISTICS OF PHOTSENSITIVE ELEMENTS BASED ON POLYCRYSTALLINE LEAD SULPHIDE

Miroshnikov B. N.^{1,2}, Zezin D. A.¹, Popov I.A.¹.

¹National research university MPEI, Moscow

²Institute of Nanotechnology of Microelectronics, RAS, Moscow

The results of spectral characteristics of polycrystalline photosensitive elements based on lead sulphide simulation are presented. The possible reasons of experimental data discrepancy are discussed.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕЗАРЯДКИ
И ТОКОПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОФАЗНЫХ
ФОТОПРОВОДЯЩИХ СТРУКТУРАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Харитонов П.Г., Стецюра С.В., Маляр И.В.

Саратовский национальный исследовательский
государственный университет, Саратов

Моделирование электронных процессов в гетерофазном полупроводнике проведено с учетом кластеров PbS, образующихся на поверхности и в приповерхностном слое. Проведен расчет плотности включений, обеспечивающих радиационную стойкость CdS микронной толщины при облучении электронами допороговых энергий. Показано, что скорости радиационно-стимулированной диффузии позволяют дефектам типа Cd^+ геттерировать в узкозонные включения из любого участка микронной пленки CdS.

Фотопроводящие тонкопленочные структуры на основе сульфида кадмия (CdS) являются перспективными материалами при создании полупроводниковых приборов для использования в оптоэлектронике и фотонике, в частности, для создания солнечных элементов с улучшенными параметрами и свойствами [1-3]. Но радиационное воздействие вызывает деградацию материала CdS, а именно изменение функциональных характеристик приборов. В результате ряда исследований [4,5] было показано, что повысить стойкость CdS к электронному и γ – облучению можно созданием в объеме и приповерхностном слое фотопроводника узкозонных полупроводниковых (PbS) или металлизированных (свинцовосодержащих) наноразмерных включений, обеспечивающих сток и геттерирование (связывание, удержание) точечных дефектов. Введение таких фаз, нефотоактивных в видимой области спектра, приводит к необходимости нахождения компромисса между фоточувствительностью и деградационной стойкостью материала. В связи с этим рассматривались различные технологии и режимы получения радиационно-стойкого материала CdS-PbS, такие как термическое испарение в вакууме [6], гидрохимическое осаждение [7] и метод с использованием технологии Ленгмюра-Блоджетт [8] путем нанесения покрытия из арахината свинца (ArhPb) на CdS. Нами экспериментально было показано [9], что повышенная радиационная стойкость возникает не только у структур, в исходную шихту которых непосредственно вводился PbS, но и при нанесении свинцовосодержащего наноразмерного покрытия поверх CdS с применением или без последующего высокотемпературного отжига. Наибольший интерес в связи с развитием нанотехнологий представляет способ повышения радиационной стойкости CdS при нанесении монослойного островкового покрытия из ArhPb без его последующего отжига. Поскольку метод хорошо зарекомендовал себя при проведении ра-

диационных испытаний с применением электронов допороговых энергий (20 кэВ) и интенсивного освещения, то было высказано предположение, что покрытие ArhPb является источником ионов Pb, образующим на поверхности и в приповерхностной области (благодаря РСД) свинецсодержащие фазы (кластеры молекул).

В работе [10] это предположение было подтверждено результатами исследований структуры и элементного состава пленки CdS, погруженной на некоторое время в раствор ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$. Исследования проводились методами спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгенографического анализа и растровой электронной микроскопии с применением энергодисперсионного анализа. Показано что обменные процессы на поверхности (Pb вытесняет Cd из узлов кристаллической решетки CdS с образованием молекул PbS) начинаются уже при комнатной температуре. При повышении температуры до 100 °С вероятность ионообменного замещения Cd на Pb (II) значительно возрастает. В статье [11] показано, что во время реакции замещения тепловой эффект реакции составляет $\Delta G = -4,618$ кДж/моль:



В работе [11] также было проведено моделирование процесса образования кластеров PbS для образцов CdS-PbS, полученных с помощью технологии Ленгмюра - Блоджетт и последующего высокотемпературного (500-550 °С) отжига. Образцы CdS-PbS получали путем нанесения полислоистого покрытия ArhPb из водной субфазы на поверхность поликристаллического образца CdS. Образование преципитатов PbS происходило во время отжига на воздухе при температуре 550 °С в течение 15 мин, во время которого происходила диффузия Pb вглубь CdS. Экспериментальные исследования, проведенные методом вторичной масс-спектропии, и расчет с использованием эмпирических данных показали, что наиболее крупные преципитаты PbS образуются в приповерхностном слое. Размер преципитатов уменьшается по мере удаления от поверхности и, начиная с глубины 0,2 мкм, преципитаты PbS отсутствуют. Показано, что такая модификация приповерхностного слоя CdS увеличивает его радиационную стойкость в 8-10 раз. При нанесении монослойного покрытия из ArhPb без последующего высокотемпературного отжига радиационная стойкость пленок CdS микронной толщины увеличивалась также почти на порядок, но при этом сохранялась более высокая фоточувствительность.

В данной работе мы расширили модель радиационно-стойкого гетерофазного полупроводника, учитывая кластеры PbS, образующиеся на поверхности и в приповерхностном слое, не превышающем десятки нанометров (рис.1) Основная задача моделирования заключалась в расчете плотности включений PbS, обеспечивающих радиационную стойкость CdS микронной толщины при облучении электронами допороговых энергий (20 кэВ). Для этого мы совместили зонную и пространственную модели гете-

рофазного полупроводника, учитывающие процессы в «пространстве энергии» и «пространстве координат». На рис. показана область пространственного заряда (ОПЗ) в CdS и пространственный ход напряженности электрического поля в ней. Ввиду того, что фаза PbS является высоколегированным полупроводником n^{++} типа, то предполагаем, что все поле ОПЗ гетероперехода находится в широкозонном CdS.

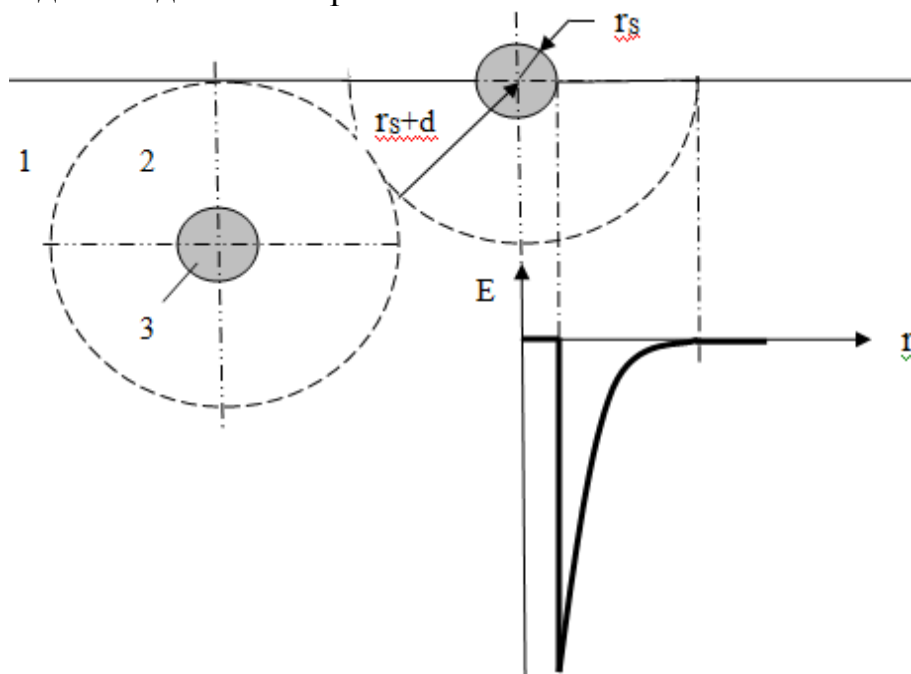


Рис. 1. ОПЗ в широкозонной фазе CdS и пространственный ход напряженности электрического поля в ней: 1- часть широкозонной фазы; 2 – ОПЗ в широкозонной фазе; 3 – геттерирующие включения PbS

Расстояние между узкозонными включениями PbS должно обеспечивать смыкание ОПЗ в CdS, чтобы все точечные дефекты, образующиеся в CdS при облучении, попадали в это поле и «скатывались» в фазу PbS за счет дрейфа и РСД. Ширина ОПЗ L рассчитывалась по формуле [12], поскольку CdS является квазимонополярным:

$$L = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \varphi}{q \cdot N_d}}$$

где диэлектрическая проницаемость CdS $\epsilon=10$; высота потенциального барьера гетероперехода $\varphi \approx 1$ В. Исходя из удельного сопротивления CdS и согласно данным работы [13] концентрация доноров $N_d \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Основной вид дефектов, образующийся при электронном и γ -облучении полупроводника CdS, это междоузельные ионы Cd^+ [14], повышение концентрации которых приводит к увеличению темновой проводимости и уменьшению фотократности. Геттерированию Cd^+ в PbS будет способствовать потенциальный рельеф гетерофазного полупроводника и различие коэффициентов РСД в CdS и PbS. Очевидно, что для эффективного геттери-

рования максимальное расстояние между фазами PbS не должно превышать $2L$. Расчетное значение L составляет ≈ 1 мкм. Таким образом, достаточно, чтобы для образца CdS толщиной до 2 мкм кластеры PbS располагались только на поверхности с поверхностной плотностью $2,5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Максимальный коэффициент РСД Cd^+ в PbS составляет по данным работы [15] $D^* = 10^{-29} \text{ м}^2/\text{с}$, а для CdS – $D^* = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$. Оценивая среднюю скорость дефектов при РСД по формуле $v = D^* / a$, где a – постоянная решетки CdS или PbS; D^* – коэффициент РСД, получим, что в CdS v составляет $0,24 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$. Это означает, что расстояние в 1-2 мкм (толщина пленки CdS) до фазы-геттера на поверхности будет пройдено дефектом менее, чем за 0,08 секунды. Попад в фазу PbS диаметром около 10 нм, дефект будет двигаться по ней со скоростью $0,17 \cdot 10^{-19} \text{ м/с}$. Это означает, что дефект «задержится» наноразмерной фазой PbS не менее, чем на $1,6 \cdot 10^8$ часов. Таким образом, за время облучения электронами все точечные дефекты, образованные в микронной пленке CdS успеют продиффундировать на достаточное расстояние, чтобы попасть в поле узкозонных включений и, будучи захваченными полем ОПЗ, будут захвачены геттерными включениями PbS.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант №16-08-00524_a).

Литература

1. Chander Subhash, Dhaka M.S. Optical and structural constants of CdS thin films grown by electron beam vacuum evaporation for solar cells. // *Thin Solid Films*. – 2017. – V. 638. – P. 179-188.
2. Hernández-Borja J., Vorobiev Y.V., Ramírez-Bon R. Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2011. – V.95. - № 7. – P. 1882-1888.
3. Хрипунов Г.С., Черных Е.П., Ковтун Н.А., Белоногов Е.К. Гибкие солнечные модули на основе сульфида и теллурида кадмия. // *ФТП*. – 2009. – Т. 43. – Вып. 5. – С. 1084–1089.
4. Маляр И.В., Стецюра С.В. Влияние морфологии и состава фаз поверхности на радиационную стойкость гетерофазного материала CdS-PbS. // *ФТП*. – 2011. - Т. 45. - Вып. 7. – С. 916-922.
5. Бухаров В.Э., Роках А.Г., Стецюра С.В. Влияние электронного облучения на рекомбинацию и прилипание в пленочных фотопроводниках на основе A_2B_6 -- A_4B_6 . // *ПЖТФ*. - 1999. - Т. 25. - № 3. - С. 66-72.
6. Роках А.Г., Кумаков А.Г., Елагина Н.В. Гетерогенный фотопроводник на основе CdS-PbS. // *ФТП*. - 1979. - Т.13. - Вып. 4. - С. 787–790.
7. Маскаева Л.Н., Ваганова И.В., Марков В.Ф., Воронин В.И. Пленки пересыщенных твердых растворов прогнозирование состава, химический синтез, микроструктура. // *ЖПХ*. - 2017. - Т. 90. - № 5. - С. 553-563.

8. Stetsyura S.V., Klimova S.A., Wenig S.B. et al. Preparation and probe analysis of Langmuir–Blodgett films with metal-containing dendritic and cluster structures // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2012. - Т.109. - № 3. - С. 571-578.
9. Стецюра С.В., Глуховской Е.Г., Сердобинцев А.А., Маляр И.В. Способ изготовления фотопроводящих радиационно-стойких пленок. / Патент RU 2328059 С1, МПК H01L 31/18, опубл. 27.06.08. Бюл. № 18.
10. Маскаева Л.Н., Форостяная Н.А., Марков В.Ф., Воронин В.И. Синтез пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ методом ионообменного замещения. // ЖНХ. - 2015. - Т. 60. - № 5. - С. 618-625.
11. Стецюра С.В., Маляр И.В., Сердобинцев А.А., Климова С.А. Влияние параметров узкозонных включений на тип и величину вторично-ионного фотоэффекта в гетерофазных фотопроводниках. // ФТП. – 2009. - Т. 43. - Вып. 8. – С. 1102-1108.
12. Шаскольская М.П. Кристаллография: учеб. пособие для вузов; 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.
13. Роуз А. Основы теории фотопроводимости / пер. с англ. под. ред. С.М. Рывкина. М.: Мир, 1966. – 192 с.
14. Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Торчинская Т.В., Шейнкман М.К. Исследование дрейфа дефектов в электрическом поле в кристаллах $CdS:Li$. // ФТП. – 1979.- Т.13. - №3. – С. 435-440.
15. Бухаров В.Э., Роках А.Г., Стецюра С.В. Диффузионная модель деградационной стойкости гетерогенной фотопроводящей системы. // ЖТФ. - 2003. - Т.73. - № 2. - С. 93-98.

MODELING OF CHARGE-EXCHANGE AND CHARGE
TRANSPORT PROCESSES IN HETEROPHASE
PHOTOCONDUCTING STRUCTURES UNDER IRRADIATION

Kharitonova P.G., Stetsyura S.V., Malyar I.V.

Saratov State University, Saratov

We carried out modeling of electronic processes in a heterophase semiconductor with PbS clusters formed on the surface and in the near-surface layer. We calculated of the density of inclusions which ensure the radiation hardness of CdS of micron thickness under electron irradiation of subthreshold energies. It is shown that the rates of radiation-enhanced diffusion allow Cd^+ defects to getter into narrow-band inclusions from any area of the CdS micron film.

ТОЧНЫЙ РАСЧЕТ НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЫ ИЗИНГА ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Алиев А.Р.^{1,2}, Ахмедов С.А.², Алиев Г.А.², Алиев З.А.¹

¹Институт физики им. Х. И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала

²Дагестанский государственный университет, Махачкала

Проведен точный расчет двумерной ($N=L \times L$) модели Изинга во внешнем поле при $L = 4, 5, 6$. Установлено, что в исследованной системе при низких температурах имеет место упорядоченное состояние с отличной от нуля спонтанной намагниченностью. Из-за конечности размеров системы переход в неупорядоченное (парамагнитное) состояние имеет характер размытого фазового перехода и происходит в температурном интервале. С увеличением поля температурный интервал перехода расширяется и сближается поведение систем с разными L .

Модель Изинга (МИ) играет важную роль в теоретической физике. Аналитическое решение получено для 1d МИ во внешнем поле и 2d МИ без поля. При небольшом числе частиц возможен прямой точный расчет термодинамических параметров МИ с учетом поля H [1 – 8].

В 2D квадратной МИ спины $\sigma(i, j) = \pm 1$; $i = 1, \dots, L$; $j = 1, \dots, L$. Число частиц $N=L^2$. Энергия отдельной конфигурации системы равна:

$$E(\sigma, H) = E_0(\sigma) - H \cdot m(\sigma), \quad (1)$$

$$E_0 = -J \cdot \sum_{i,j} [\sigma(i, j) \cdot \sigma(i, j+1) + \sigma(i, j) \cdot \sigma(i+1, j)], \quad m = \mu \cdot \sum_{i,j} \sigma(i, j), \quad (2)$$

Здесь E_0 – энергия системы в некоторой конфигурации при $H = 0$, m – магнитный момент системы, J – константа взаимодействия, μ – магнитный момент частицы. Учитывается взаимодействие ближайших соседей. Граничные условия: $\sigma(i, L+1) = \sigma(i, 1)$, $\sigma(L+1, j) = \sigma(1, j)$.

Пусть $A(\sigma, H)$ есть параметр системы, зависящий от конфигурации системы и H . Среднее значение $\langle A \rangle$ есть функция температуры T и H :

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \cdot \sum A \cdot \exp[-E/(k \cdot T)], \quad Z(T, H) = \sum \exp[-E/(k \cdot T)]. \quad (3)$$

Здесь Z – статистическая сумма системы, k – постоянная Больцмана, сумма берется по всем возможным 2^N конфигурациям системы, т.е. N -кратная сумма, в которой все спины $\sigma(i, j)$ принимают значения -1 и $+1$. Производная от $\langle A \rangle$ по T равна: $(\partial \langle A \rangle / \partial T)_H = k^{-1} \cdot T^{-2} \cdot (\langle A \cdot E \rangle - \langle E \rangle \cdot \langle A \rangle)$.

По формуле (3) находим среднюю энергию $\langle E \rangle$ (при $A=E$) и средний магнитный момент $\langle m \rangle$ (при $A=m$) системы. Теплоемкость c_H системы при $H=\text{const}$ получим как $(\partial \langle A \rangle / \partial T)_H$ при $A=E$. Далее вычисляем свободную энергию и энтропию: $f(T, H) = -k \cdot T \cdot \ln(Z)$, $s(T, H) = (\langle E \rangle - f) \cdot T^{-1}$.

Мы проводили расчеты для квадратной ($N=L \times L$) системы при $L = 4, 5, 6$ для $J > 0$. Отношения тепловой kT и магнитной μH энергий к константе

взаимодействия J выбирались в пределах $0.0456 \leq kT/J \leq 30$ с шагом 10^{-4} и $-10 \leq \mu H/J \leq 10$ с шагом 10^{-4} .

На рис. 1 даны температурные зависимости (ТЗ) удельных значений макропараметров при различных размерах системы ($L=4, 5, 6$) и для различных значений внешних полей ($\mu H/J=0, 1, 2, 3$), а на рис. 2 показаны полевые зависимости удельной намагниченности при различных температурах ($kT/J=0.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 9$): $S=s/N$, $U=\langle E \rangle/N$, $M_2=\langle m^2 \rangle/N^2$, $C_H=c_H/N$, $M=\langle m \rangle/N$. На ТЗ удельных значений энтропии S , внутренней энергии U , среднего квадрата намагниченности M_2 и теплоемкости C_H можно выделить по три характерных участка (рис. 1).

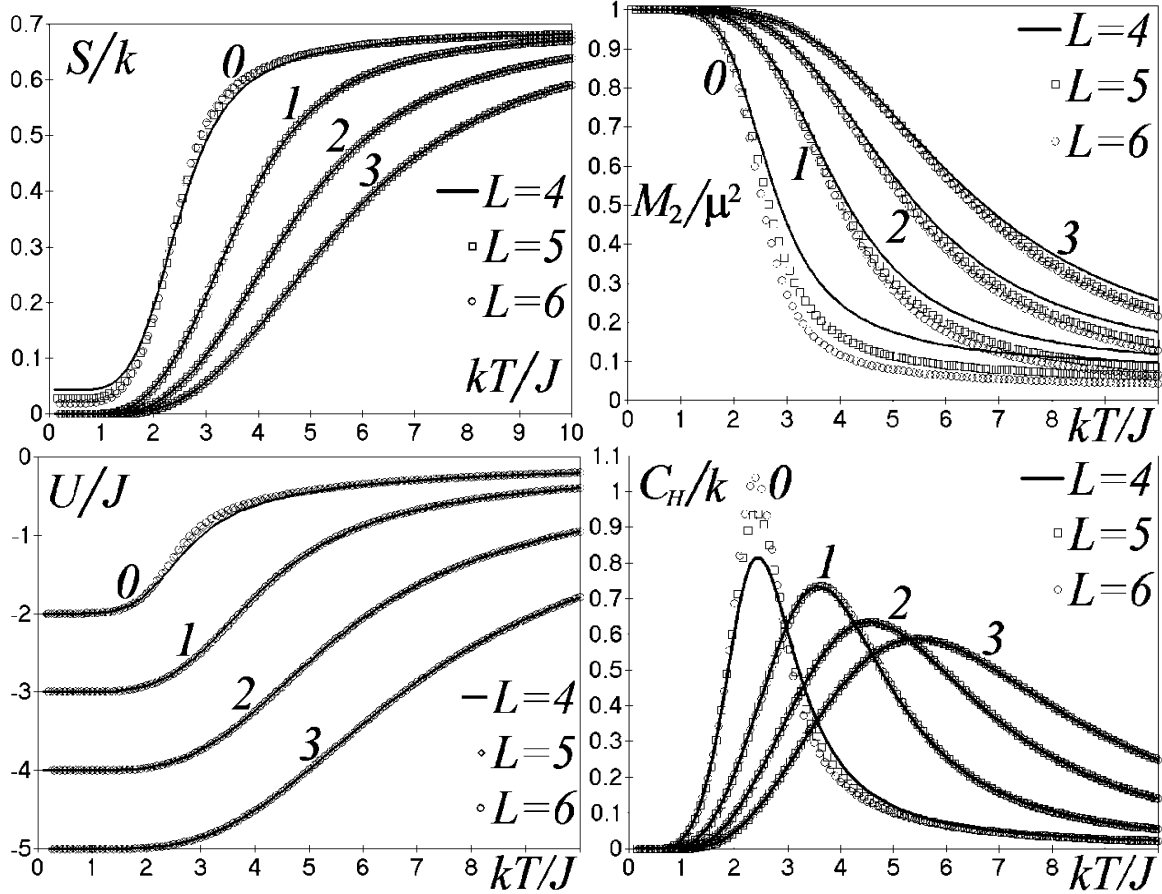


Рис. 1. Температурные зависимости удельных значений энтропии, внутренней энергии, среднего квадрата намагниченности и теплоемкости систем разных размеров при разных внешних полях. Цифры соответствуют значению величины $\mu H/J = 0, 1, 2, 3$

Первый участок $0 \leq T \leq T_1$ соответствует низким температурам. Здесь S , U , C_H сохраняют минимальные, а M_2 – максимальные значения. Минимум S указывает на упорядоченное состояние системы. Нулевое значение C_H означает, что с изменением T состояние системы не меняется. В квадратной системе из N частиц имеем $2N$ пар ближайших соседей. Энергия пары параллельных спинов равна $-J$. Если все $\sigma(i, j)=+1$, то $m=\mu N$, $E=-2 \cdot J \cdot N - \mu \cdot N \cdot H$, $(E/N)/J = -2 - \mu H/J$, $m^2 = \mu^2 N^2$, $(m^2/N^2)/\mu^2 = 1$. Эти значения U/J

и M_2/μ^2 имеем на первом участке при различных $\mu H/J$. Из рис. 1 видно, что $kT_1/J \approx 2$ при $H=0$, а при увеличении H верхняя граница T_1 упорядоченного состояния смещается в сторону высоких температур.

На втором участке $T_1 < T < T_2$ происходит размытый фазовый переход (ФП) из упорядоченного в неупорядоченное состояние. Температура T_2 может рассматриваться как нижняя граница неупорядоченного состояния. Зависимость $C_H(T)$ имеет вид, характерный для размытых ФП. Температура ФП $T_{\max}$ соответствует максимуму теплоемкости. Выполняется условие $T_1 < T_{\max} < T_2$. С увеличением H максимум теплоемкости смещается в сторону более высоких температур, становится менее резким и более широким. Поле H способствует упорядочению системы, и ее разупорядочение происходит при больших T . Из рис. 1 видно, что при $H=0$ $kT_2/J \approx 3$, а при увеличении H нижняя граница T_2 неупорядоченного состояния смещается в сторону высоких T . Температурный интервал перехода $\Delta T = T_2 - T_1$ расширяется при увеличении H . Соответственно ФП становится более размытым.

Сравнение температурных зависимостей (рис. 1) при различных размерах системы ($L = 4, 5, 6$) показывает, что чем меньше L , тем больше ΔT . При уменьшении N ФП становится более размытым. Это справедливо в отсутствие H . Из рис. 1 видно, что при $H=0$ пик теплоемкости для $L=6$ более высокий и более узкий, чем такой пик для $L=5$, а последний выше и уже пика теплоемкости для $L=4$.

При увеличении H различие в размытости ФП при различных L постепенно исчезает. В таблице приведены характеристики такого совпадения. Здесь $T_{\max 6}$ и $T_{\max 4}$ – температуры максимумов теплоемкости, $C_{\max 6}$ и $C_{\max 4}$ – максимумы теплоемкости, $C_{\text{int}6}$ и $C_{\text{int}4}$ – интегралы по температурным зависимостям теплоемкости для $L=6$ и $L=4$ соответственно. С увеличением H разности этих величин уменьшаются и стремятся к нулю.

Третий участок $T \geq T_2$ соответствует высоким T . На этом участке S и U имеют максимумы, а M_2 и C_H – минимумы. Это характерно для разупорядоченной конфигурации: $\langle E \rangle = 0$, $(\langle E \rangle / N) / J = 0$, $s = k \cdot \ln(2^N) = k \cdot N \cdot \ln(2)$, $(s/N)/k = \ln(2)$, $\langle m^2 \rangle = \mu^2 N$, $(\langle m^2 \rangle / N^2) / \mu^2 = 1/N$. Эти значения U/J , S/k и M_2/μ^2 имеем на третьем участке. Поэтому мы можем сделать вывод о том, что на третьем участке имеем разупорядоченное состояние.

Из рис. 2 видно, что полевая зависимость намагниченности при $kT/J < 2$ проявляет черты, характерные для упорядоченного состояния. То, что $M=0$ при $H=0$ не означает, что при $H=0$ имеет место неупорядоченное состояние, а является следствием того, что без внешнего поля конфигурации с $m = -\mu N$ и с $m = +\mu N$ равновероятны при любой температуре. Из рис. 1, 2 видно, что при $0 \leq T \leq T_1$ имеем упорядоченное состояние, в интервале $T_1 < T < T_2$ происходит размытый ФП, а при $T \geq T_2$ имеем неупорядоченное состояние.

Таблица. Разница температурных зависимостей
теплоемкости для систем с $L=6$ и $L=4$ при различных H

$\mu H/J$	$(T_{\max 6} - T_{\max 4})/T_{\max 6}$	$(C_{\max 6} - C_{\max 4})/C_{\max 6}$	$(C_{\text{int}6} - C_{\text{int}4})/C_{\text{int}6}$
0.0	-0.020630	0.213782	0.001285
0.1	0.009996	0.209314	0.001217
0.2	0.033249	0.134876	0.001154
0.3	0.035184	0.076184	0.001096
0.4	0.030836	0.042735	0.001042
0.5	0.025547	0.024541	0.000991
0.6	0.020770	0.014518	0.000943
0.7	0.016857	0.008840	0.000897
0.8	0.013734	0.005520	0.000853
0.9	0.011260	0.003519	0.000811
1.0	0.009318	0.002279	0.000770
2.0	0.002107	-0.000039	0.000431
3.0	0.000771	-0.000076	0.000200
4.0	0.000348	-0.000050	0.000066
5.0	0.000181	-0.000032	0.000003

Наши расчеты (рис. 1, 2) показывают, что в конечной 2d модели Изинга нет критической точки, но имеет место размытый ФП между упорядоченным и неупорядоченным состоянием системы. Теплоемкость имеет конечный максимум в области размытого ФП. При $H=0$ наш расчет (рис. 1) совпал с аналитическим решением для $L=4, 5, 6$ (рис. 3).

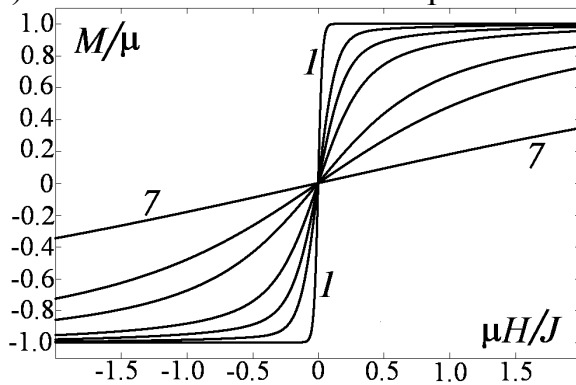


Рис. 2. Полевая зависимость удельной намагниченности при разных температурах: $kT/J = 0.5$ (1), 2, 2.5, 3, 4, 5, 9 (7)

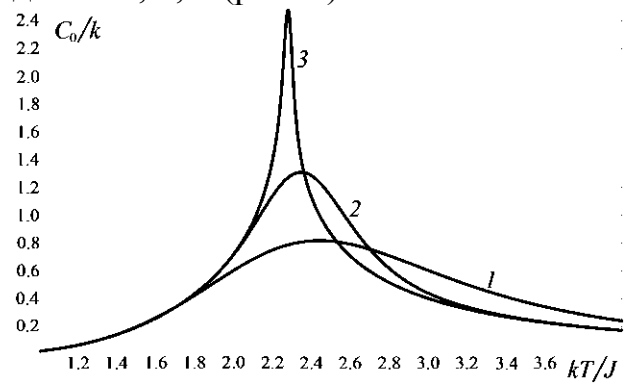


Рис. 3. Аналитическое решение при $H=0$. Удельная теплоемкость для $L=4$ (1), $L=10$ (2) и $L=100$ (3)

При $H=0$ с уменьшением L конечной 2d модели Изинга (рис. 1, 3) максимум C смещается в сторону более высоких T , становится менее резким и более широким. Относительные флуктуации $\sim N^{-1/2}$. Поэтому в большой системе флуктуации M играют роль только в узкой (критической)

области вблизи T_c . В малой системе флуктуации M проявляют себя в более широком интервале T . Соответственно ФП становится более размытым.

Таким образом установлено, что в конечной 2d модели Изинга с $J>0$ при низких температурах ($0 \leq T \leq T_1$) имеет место упорядоченное состояние с отличной от нуля спонтанной намагниченностью, а при высоких температурах ($T \geq T_2$) имеет место неупорядоченное состояние с близкой к нулю спонтанной намагниченностью. Из-за конечности размеров системы переход из упорядоченного в неупорядоченное состояние имеет характер размытого ФП и происходит в температурном интервале $T_1 < T < T_2$. Температурой ФП из упорядоченного в неупорядоченное состояние можно считать температуру $T_{\max}$, соответствующую положению максимума теплоемкости. Показано, что ФП становится более размытым при уменьшении размеров системы. При нулевом ($H=0$) внешнем поле $kT_1/J \approx 2$ и $kT_2/J \approx 3$. С ростом поля, как и с уменьшением размеров системы, значения T_1 , $T_{\max}$, T_2 повышаются так, что выполняется условие $T_1 < T_{\max} < T_2$ и увеличивается разность $\Delta T = T_2 - T_1$. Другими словами, рост поля, как и уменьшение размеров системы, приводит к повышению температуры $T_{\max}$ ФП, который становится еще более размытым: температурный интервал перехода $\Delta T = T_2 - T_1$ расширяется. При увеличении внешнего поля различие в размытости ФП при различных размерах системы исчезает. Температурные зависимости макропараметров систем различных размеров совпадают в достаточно сильных полях.

Литература

1. Алиев А.Р., Ахмедов С.А., Алиев Г.А., Алиев З.А. // Вестник ДГУ. 2015. № 6. С. 62-67.
2. Алиев А.Р., Ахмедов С.А., Алиев З.А., Алиев Г.А. // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. PSP&PT-5. Ростов-на-Дону, 2015, с. 8-11.
3. Алиев А.Р., Ахмедов С.А., Алиев З.А., Алиев Г.А. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. МиШР-14. Екатеринбург: УрО РАН, 2015, с. 88-89.
4. Алиев Г.А., Ахмедов С.А., Алиев А.Р., Алиев З.А. // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем. Крестовские чтения. Иваново: ИХР РАН, 2015, с. 198-199.
5. Алиев А.Р., Ахмедов С.А., Алиев З.А., Алиев Г.А. // Магнитные фазовые переходы. Махачкала: Институт физики ДагНЦ РАН, 2015, с. 136-139.
6. Алиев А.Р., Ахмедов С.А., Алиев З.А., Алиев Г.А. // Труды IX-й Всероссийской конференции по физической электронике. ФЭ-2016. Махачкала: ДГУ, 2016, с. 250-253.
7. Алиев А.Р., Ахмедов С.А., Алиев З.А., Алиев Г.А. // Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ-2016. Минск: Ковчег, 2016, Т. 1, с. 80-82.

8. Алиев А.Р., Ахмедов С.А., Алиев З.А., Алиев Г.А. // Среды со структурным и магнитным упорядочением. Multiferroics-6, Вып. 6, Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования, 2017, с. 20-23.

CALCULATION OF 2D ISING MODEL IN THE EXTERNAL FIELD

A.R. Aliev^{1,2}, S.A. Akhmedov², Z.A. Aliev¹, G.A. Aliev²

¹Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan SC, RAS, Makhachkala

²Dagestan State University, Makhachkala

Carried out an accurate (exact) calculation of the two-dimensional ($L \times L$) Ising model in an external field for $N = 16, 25, 36$. An increase of the field leads to an increase of high-temperature border of the ordered state and diffused the transition to the disordered state.

ДИНАМИКА НАНОЧАСТИЦЫ ПРИ ВРАЩАТЕЛЬНОМ ДВИЖЕНИИ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ОДНОРОДНОЙ ПОЛЯРИЗУЮЩЕЙСЯ СРЕДЫ

Тленкопачев М.В., Уначев А.С.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Целью работы является анализ динамики вращательного движения сферической наночастицы вблизи поверхности однородной поляризующейся среды (пластины) при произвольном направлении вектора угловой скорости относительно нормали к поверхности пластины.

Следуя [1], используем нерелятивистское приближение $c \rightarrow \infty$, считая, что электрически нейтральная сферическая частица с радиусом R имеет температуру T_1 и находится в зоне ближнего поля пластины с температурой T_2 (рис. 1). Материальные свойства частицы и пластины определяются зависящими от частоты поляризуемостью $\alpha(\omega)$ и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$. Декартовы системы координат Σ и Σ'' выберем таким образом (рис. 1), что Σ соответствует покоящейся пластине (лабораторная система отсчета), а Σ'' – собственной системе координат частицы, вращающейся вместе с ней с угловой скоростью Ω . Не умаляя общности, единичный вектор $\mathbf{n}$ направления угловой скорости выберем в плоскости x', z' вспомогательной системы координат Σ' с проекциями $\cos\theta, 0, \sin\theta$ на ее оси. Предполагаем также, что $R \ll z$, где z – расстояние центра частицы от пластины. Динамика вращательного движения определяется моментом сил, действующих на частицу

$$\mathbf{M} = \langle \mathbf{d}^{\text{sp}} \times \mathbf{E}^{\text{ind}} \rangle + \langle \mathbf{d}^{\text{ind}} \times \mathbf{E}^{\text{sp}} \rangle, \quad (1)$$

где $\mathbf{d}^{\text{sp}}, \mathbf{d}^{\text{ind}}$ – спонтанные и индуцированные компоненты дипольного момента частицы (точки обозначают производные во времени), $\mathbf{E}^{\text{sp}}, \mathbf{E}^{\text{ind}}$ – спонтанные и индуцированные компоненты электрического поля, заданные в Σ' , а угловые скобки означают полное квантостатистическое усреднение. Вектор момента сил $\mathbf{M}$ не инвариантен относительно вращения вокруг нормали к поверхности, поэтому на первом этапе расчета мы найдем его в системе координат Σ' , а затем преобразуем в систему Σ . Вычисление величин, входящих в (1)), проводится методом, описанным в [1]. В результате расчета для проекций момента на оси Σ' получим

$$M_{x'} = -\frac{3\hbar \cos\theta}{16\pi z_0^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Delta''(\omega) \alpha''(\omega_+) [\Pi(\omega/T_2) - \Pi(\omega_+/T_1)], \quad (2)$$

$$M_{z'} = -\frac{2\hbar \sin\theta}{16\pi z_0^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Delta''(\omega) \alpha''(\omega_+) [\Pi(\omega/T_2) - \Pi(\omega_+/T_1)], \quad (3)$$

$$M_{y'} = -\frac{\hbar \sin \theta \cos \theta}{16 \pi z_0^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left\{ \Delta'(\omega) [\alpha''(\omega) \Pi(\omega/T_2) - \alpha''(\omega_+) \Pi(\omega_+/T_1)] + \right. \\ \left. + \Delta''(\omega) [\alpha'(\omega) \Pi(\omega/T_2) - \alpha'(\omega_+) \Pi(\omega_+/T_1)] \right\}, \quad (4)$$

где $\Pi(x) = (\exp(x) - 1)^{-1}$, $\omega_+ = \omega + \Omega$, $\Delta(\omega) = [\varepsilon(\omega) - 1] / [\varepsilon(\omega) + 1]$, а величины с одним и двумя штрихами обозначают вещественные и мнимые компоненты соответствующих функций.

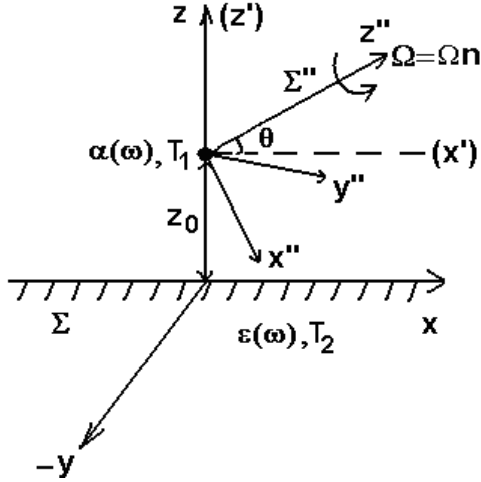


Рис. 1. Геометрическая конфигурация. Система координат Σ связана с покоящейся пластиной, система координат Σ'' жестко связана с вращающейся частицей; оси x' , y' соответствуют координатной системе Σ' на рис. 2

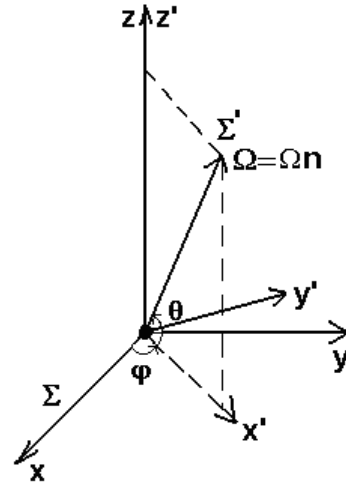


Рис. 2. Общий случай ориентации вектора Ωn относительно пластины

Запишем уравнения вращательной динамики частицы в системе координат Σ (где $I = (2/5)mR^2$, m – масса частицы)

$$I d\omega_x/dt = M_x, \quad I d\omega_y/dt = M_y, \quad I d\omega_z/dt = M_z. \quad (5)$$

Проекции момента сил M_x, M_y, M_z в (5) связаны с проекциями момента (2)–(4) преобразованиями поворота на угол φ . С учетом этого уравнения динамики (5) приводятся к виду

$$I d\Omega/dt = M_{x'} \cos \theta + M_{z'} \sin \theta = M_n, \quad (6)$$

$$I \Omega d\theta/dt = -M_{x'} \sin \theta + M_{z'} \cos \theta = M_{\perp}, \quad (7)$$

$$I \Omega \cos \theta d\varphi/dt = M_{y'}, \quad (8)$$

$$M_n = -\frac{\hbar (2 + \cos^2 \theta)}{16 \pi z^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Delta''(\omega) \alpha''(\omega_+) [\Pi(\omega/T_2) - \Pi(\omega_+/T_1)], \quad (9)$$

$$M_{\perp} = \frac{\hbar \sin \theta \cos \theta}{16 \pi z^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Delta''(\omega) \alpha''(\omega_+) [\Pi(\omega/T_2) - \Pi(\omega_+/T_1)]. \quad (10)$$

Момент $M_{y'}$ перпендикулярен к плоскости (x', z') и определяется формулой (4). Знаки моментов M_n и $M_{\perp}$, вообще говоря, могут быть различными в зависимости от знака частотного интеграла в правой части (9) и

(10). Если $M_n > 0$, то угловая скорость на начальной стадии движения может расти. Однако нетрудно показать, что скорость установления квазиравновесной температуры частицы $T_1 \approx T_2$ (эта температура находится, приравняв правую часть (5) к нулю) значительно выше, чем скорость установления динамического равновесия, а в этом случае всегда $M_n < 0$. В итоге большую часть времени до остановки реализуется режим непрерывного замедления, когда $M_n < 0$, а знак $M_\perp$ зависит только от знака θ , но не изменяется после установления квазиравновесной температуры частицы.

Из (6), (7), учитывая (9) (10), получим общее соотношение между Ω и углом θ в произвольный момент времени t :

$$\frac{\Omega}{\Omega_0} = \frac{\sin \theta_0 \tan^2 \theta_0}{\sin \theta \tan^2 \theta}, \quad (11)$$

где Ω_0 и θ_0 – значения этих величин при $t = 0$. Из (11) следует, что $\theta \rightarrow \pm \pi/2$ на стадии замедления частицы, в зависимости от знака θ_0 . Таким образом, при любых начальных условиях ($\theta_0 \neq 0$) вектор $\Omega \mathbf{n}$ стремится ориентироваться перпендикулярно поверхности, но состояния $\theta = \pm \pi/2$ достигаются только в момент полной остановки, являясь асимптотически устойчивыми. Состояние с осью вращения параллельной поверхности ($\theta = 0$) является неустойчивым, и при любом малом отклонении от него модуль угла θ будет возрастать.

Изменение азимутального угла φ не влияет на величину Ω и θ , вызывая прецессию вектора углового момента относительно вертикальной оси z со скоростью $d\varphi/dt$ в соответствии с формулами (4) и (8). В случае пластины без диэлектрических потерь ($\varepsilon''(\omega) = 0$) скорость прецессии $d\varphi/dt$ не зависит от времени, $\theta = \theta_0 = \text{const}$ и $\Omega = \Omega_0 = \text{const}$. Такая ситуация, однако, характерна только для незапаздывающего взаимодействия с пластиной. При учете запаздывания вращающаяся частица вблизи прозрачной пластины (при $\varepsilon''(\omega) = 0$) тормозится за счет излучения [1].

Литература

1. Дедков Г. В., Кясов А. А. Успехи физических наук 187 (6), 599 (2017).

ENERGY LOSSES OF ELECTRON AND ION BEAMS MOVING NEAR GRAPHENE SURFACE

Tlenkopachev M.V., Unachev A.S.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The paper aims at analyzing the dynamics of the rotational motion of a spherical nanoparticle near the surface of a homogeneous polarizing medium (plate) with an arbitrary direction of the angular velocity vector relative to the normal to the surface of the plate.

УРАВНЕНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ ДЛЯ ОДНОРОДНОЙ ПОГЛОЩАЮЩЕЙ ПЛЕНКИ

Калмыков Ш.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

shagir@kbsu.ru

Введение

Предложено представлять решение прямой задачи эллипсометрии для поглощающей пленки не в традиционной форме $\Delta(\Psi)$, а в виде двух отдельных зависимостей $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$. Такие графики более наглядно показывают характер изменений параметров Ψ и Δ , более удобны для решения обратной задачи эллипсометрии и могут быть использованы вместо традиционных номограмм в повторяющихся технологических процессах. Методом численного эксперимента найдены более простые, относительно основного уравнения эллипсометрии, выражения для поляризационных углов Δ и Ψ поглощающей пленки. Предложен один из возможных способов решения обратной задачи эллипсометрии этими уравнениями с помощью стандартных математических пакетов программ.

В основе эллипсометрии лежит анализ состояния поляризации света, отраженного от исследуемого образца.

В общем случае поляризационные углы Ψ и Δ отражающей системы, измеряемые эллипсометром в процессе эксперимента, связаны с комплексными коэффициентами отражения R_p и R_s поляризованного света основным уравнением эллипсометрии [1]:

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = R_p / R_s. \quad (1)$$

Конкретное аналитическое выражение коэффициентов R_p и R_s , следовательно, и конкретный вид уравнения (1) зависит от выбора модели исследуемой системы.

В простейшем случае, когда свет отражается от плоской границы между изотропными средами (рис. 1) основное уравнение эллипсометрии (ОУЭ) имеет вид [1]:

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = r_p / r_s, \quad (2)$$

где r_p и r_s – коэффициенты Френеля. Комплексное уравнение (2) можно представить в виде системы из двух действительных уравнений:

$$n_1^2 - k_1^2 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \left[1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right]; \quad (3)$$

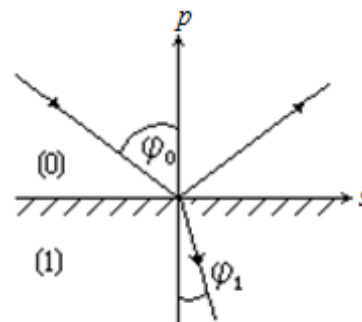


Рис. 1

$$2n_1k_1 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \Psi \frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2}, \quad (4)$$

где n_1 и k_1 показатели преломления и поглощения исследуемого материала; n_0 - показатель преломления окружающей среды; φ_0 - угол падения света на образец.

Подставив значения n_0 , φ_0 и Ψ , Δ в формулы (3) и (4), можно вычислить значения n_1 и k_1 .

Основное уравнение эллипсометрии (1) для системы «однородная изотропная подложка-однородная изотропная плоскопараллельная пленка» с резкими границами раздела между фазами (рис. 2) имеет вид [1, 2]:

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-2i\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-2i\beta}} \times \frac{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-2i\beta}}{r_{01s} + r_{12s} e^{-2i\beta}}, \quad (5)$$

где r_{01p} , r_{01s} , r_{12p} , r_{12s} - коэффициенты отражения Френеля для p - и s -компонент электрической составляющей светового поля от границ раздела 0-1 и 1-2. Фазовый угол β , которого называют еще фазовой толщиной пленки, связан с длиной волны в вакууме λ , углом падения φ_0 , комплексными показателями преломления среды N_0 и пленки N_1 и толщиной пленки d выражением:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi_0)^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

Основное уравнение эллипсометрии (5) выражает функциональную связь эллипсометрических параметров трехслойной отражающей системы Ψ и Δ , измеренных в заданных условиях эксперимента (λ , φ_0), с показателями преломлений и поглощений подложки (n_2 и k_2) и пленки (n_1 и k_1) и ее толщиной d .

Расчет поляризационных углов Ψ и Δ отражающей системы с известными параметрами с помощью основного уравнения (1) называют прямой задачей эллипсометрии (ПЗЭ). Решение ПЗЭ для системы среда-пленка-подложка с известными оптическими константами традиционно принято представлять в декартовой системе координат в виде зависимостей $\Delta(\Psi)$. При этом толщина пленки является переменным параметром, изменяющемся вдоль кривой $\Delta(\Psi)$.

Семейство таких кривых, рассчитанных для различных значений показателя преломления прозрачной пленки n_1 для системы воздух-пленка-кремниевая подложка, которое называют номограммой, представлено на рис. 3, а на рис.4 – для системы воздух-германиевая пленка-кремниевая подложка.

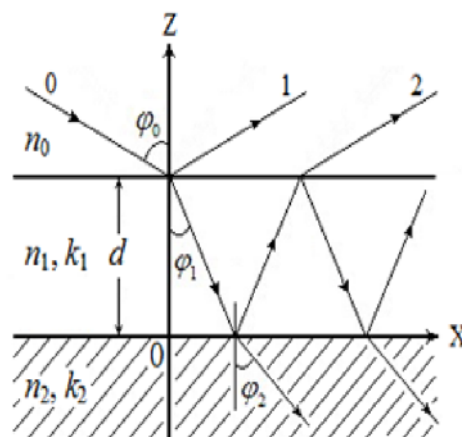
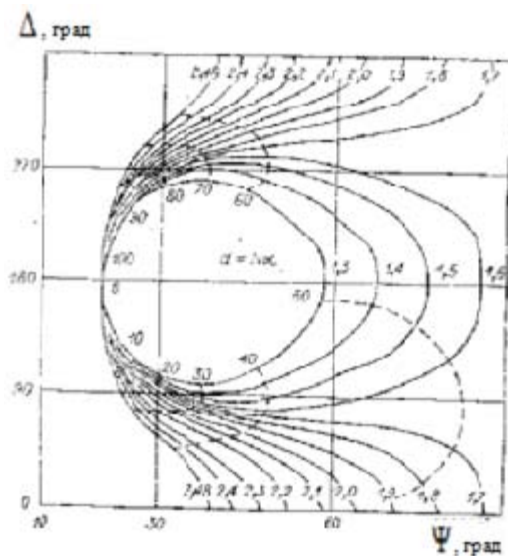
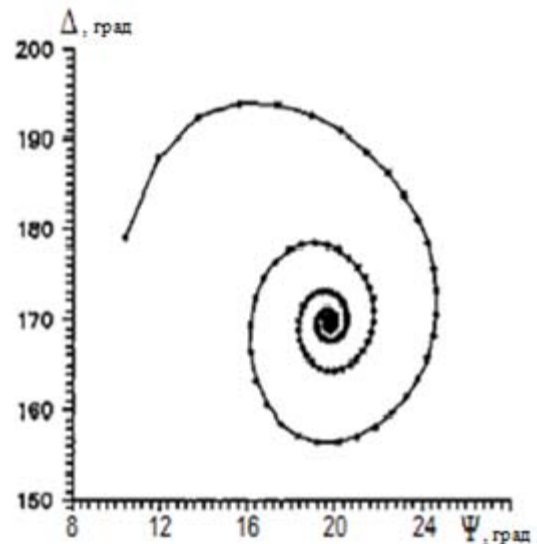


Рис. 2. Отражение света от системы среда(0)-пленка(1)-подложка(2)



а



б

Рис. 3. Решение ОУЭ для систем: а—прозрачная пленка — кремниевая подложка ($\lambda=632,8$ нм; $\varphi_0=70^\circ$; $N_2=3,865-0,023i$) [1]; б — германиевая пленка — кремниевая подложка ($\lambda=632,8$ нм; $\varphi_0=70^\circ$; $N_1=5,4-0,77i$; $N_2=3,865-0,023i$)

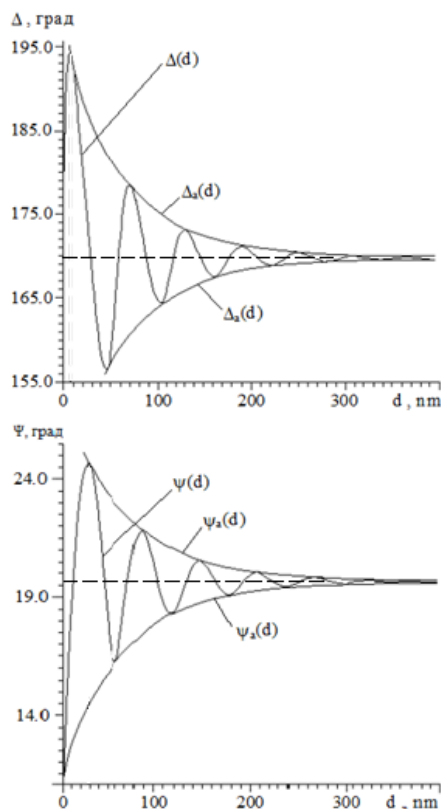


Рис. 4. Решения ПЗЭ для системы германиевая пленка-кремниевая подложка ($\lambda = 632,8$ нм; $\varphi_0 = 70^\circ$; $N_1 = 5,4 - 0,77i$; $N_2 = 3,865 - 0,023i$)

Номограмма для прозрачной пленки позволяет по измеренным значениям поляризационных углов Ψ и Δ найти толщину пленки d и ее показатель преломления n_1 , т.е. решить обратную задачу эллипсометрии (ОЗЭ). В случае поглощающей пленки по такой номограмме можно найти только толщину пленки.

Графический (номографический) метод решения (ОЗЭ) впервые был применен Р. Арчером [3] в исследованиях пленок двуокиси кремния на поверхности монокристаллического кремния и оказался целесообразным использовать в часто повторяющихся технологических процессах, в которых требуется контроль однотипных структур, и широко используется до настоящего времени. Номографический метод применяется также для анализа результатов эллипсометрических измерений в научных исследованиях.

Определение параметров однородной поглощающей пленки по эффективным оптическим постоянным неоднородной подложки

Решение (ПЗЭ) можно представить и в виде отдельных зависимостей поляризационных углов Ψ и Δ от толщины пленки d , т.е. в виде функции $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$.

Представим решение ПЗЭ для однопленочной модели, в котором пленка и подложка - поглощающие (рис. 2), не в традиционной форме $\Delta(\Psi)$, как на рис. 3, б, а в виде двух отдельных зависимостей $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$ (рис. 4). Такие графики более наглядно показывают характер изменений параметров Ψ и Δ , более удобны для решения ОЗЭ и могут быть использованы вместо традиционных номограмм в повторяющихся технологических процессах, и из них можно сделать некоторые полезные выводы [4, 5].

По измеренным значениям Δ и Ψ можно найти толщину пленки d . Вертикальная линия к оси абсцисс, проходящая через пару измеренных значений Δ и Ψ , найденных на кривых, укажет на толщину пленки с точностью, определяемой погрешностью измерения углов Δ и Ψ .

Если известна область, в которой находится искомая толщина пленки и в этой области графики $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$ не имеют экстремумов, то по любому из двух графиков можно найти толщину пленки, т.е. в принципе можно обойтись измерением только одного из поляризационных углов Δ или Ψ .

Погрешности измерения $\delta d / \delta \Psi$ и $\delta d / \delta \Delta$ возрастают с ростом толщины пленки. Это дает возможность определить допустимый предел измерения толщины пленки, соответствующий требованием задачи.

Как видно, значения функций $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$, совершая квазипериодические колебания с увеличением толщины слоя, симметричные относительно их предельных значений $\Delta(\infty)$ и $\Psi(\infty)$ соответственно, затухают. Δ и Ψ принимают постоянные значения при $d \rightarrow \infty$, т.е. указанные зависимости превращаются в прямые горизонтальные линии, каждая из которых является средней для всей кривой и пересекает ось ординат в точках $\Delta(\infty) - \Delta_1$ и $\Psi(\infty) - \Psi_1$, которые соответствуют оптическим константам пленки. Следовательно, вычисленные по этим значениям оптические постоянные n_1 и k_1 по формулам (3) и (4) будут соответствовать материалу пленки. Таким образом, прямые горизонтальные средние линии, проведенные по графикам $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$, определяют значения поляризационных углов Δ_1 и Ψ_1 , соответствующие объемным свойствам пленки. Этим обстоятельством можно воспользоваться, когда требуется установить экспериментально оптические свойства выращенного слоя, которые часто отличаются от свойств исходного материала. Для этого нужно выращивать достаточно толстую пленку, чтобы можно было провести усредняющую прямую горизонтальную линию по экспериментальным графикам $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$, измеряя углы Δ и Ψ через определенные промежутки времени t , пока не получатся графики с минимум тремя экстремумами. Далее, провести изло-

женную выше процедуру нахождения оптических констант n_1 и k_1 . При этом нет необходимости в точном измерении толщин пленок в каждом цикле измерений, так как поиск параметров пленки Δ_1 и Ψ_1 можно провести и по графикам $\Delta(t)$ и $\Psi(t)$. Также нет необходимости знать значения оптических характеристик подложки.

Этот простой графический способ определения оптических постоянных поглощающей пленки существенно облегчает решение ОЗЭ, так как таким образом можно уменьшить число неизвестных параметров отражающей системы.

Приближенные уравнения эллипсометрии

Из рис. 4 видно, что графики $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$, полученные решением основного уравнения эллипсометрии (5), имеют вид затухающих колебаний, которые стремятся к предельным значениям Δ_1 и Ψ_1 , соответствующим значениям оптических постоянных n_1 и k_1 материала пленки. В [6] нами было показано, что верхние и нижние асимптоты этих графиков могут быть аппроксимированы с высокой точностью экспонентами вида:

$$\Delta_a(d) = A_1 \exp(-a_1 d) + \Delta_1; \quad (7)$$

$$\Psi_a(d) = A_2 \exp(-a_2 d) + \Psi_1, \quad (8)$$

где A_1, A_2 и a_1, a_2 - параметры уравнений; Δ_1 и Ψ_1 - поляризационные углы, соответствующие оптическим константам n_1 и k_1 пленки.

По трем максимальным (минимальным) значениям зависимостей $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$, полученным решением ОУЭ (5) для пяти модельных образцов, были рассчитаны параметры для верхних и нижних асимптот и поляризационные углы Δ_1 и Ψ_1 по уравнениям (7) и (8), а также среднеквадратичные ошибки U методом численной регрессии. Затем по значениям $\Delta_{1в}, \Delta_{1н}$ и $\Psi_{1в}, \Psi_{1н}$, найденным из решения уравнений (7) и (8) для верхних и нижних асимптот, были рассчитаны параметры пленки n_1 и k_1 по уравнениям (3) и (4). Вычисленные значения n_1 и k_1 совпали с заданными во всех случаях. Относительная ошибка не превышала 1 %. Здесь важно заметить, что для расчета оптических постоянных пленки n_1 и k_1 данным способом не требуется знание оптических характеристик подложки (n_2 и k_2).

На основании этих результатов было сделано предположение, что затухающие с ростом толщины пленки зависимости $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$ на рис. 4, подобно уравнению затухающей электромагнитной волны, которая вытекает из уравнений Максвелла для однородной изотропной проводящей среды [1, с. 31], можно описать выражениями вида [7]:

$$\Delta(d) = A_1 \exp(-a_1 d) \sin(\omega_1 d + \varphi_{01}) + \Delta_1; \quad (9)$$

$$\Psi(d) = A_2 \exp(-a_2 d) \sin(\omega_2 d + \varphi_{02}) + \Psi_1, \quad (10)$$

где ω_1 и ω_2 - циклические частоты колебаний углов Δ и Ψ с толщиной пленки; φ_{01} и φ_{02} - начальные фазы. Остальные параметры те же, что и в уравнениях (7) и (8).

Зависимости $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$, рассчитанные по формулам (9) и (10) для тех же пяти модельных образцов [4] сравнивались с полученными из основного уравнения эллипсометрии (5). Пример графического сравнения для одного случая приводится на рис. 5.

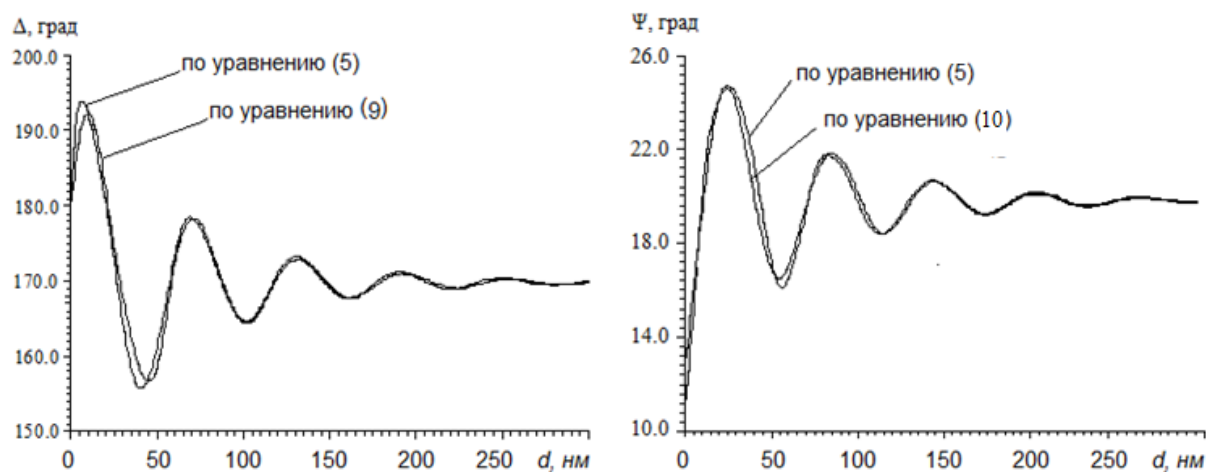


Рис. 5. Зависимость поляризационных углов Δ и Ψ от толщины однородной поглощающей пленки d при $\lambda=632.8$ нм; $\varphi_0=70^\circ$; $N_1=5,4-0,77i$; $N_2=3,865-0,023i$

Расчеты показывают, что выражения (9) и (10) описывают решение основного уравнения эллипсометрии (5) с относительной погрешностью в основной части около 1 %, достигая наибольших значений (3-6 %) в некоторых узких областях толщин. Такая точность выше практически достижимой точности при измерениях Δ и Ψ на поглощающих пленках. Поэтому и в связи с тем, что эти уравнения значительно проще, чем ОУЭ (5), следовательно, и расчет по ним менее трудоемкий, целесообразно их применение для практических целей.

Обработка табличных данных решений ПЗЭ по уравнению Друде (5) как экспериментальных в среде пакета Origin, дает следующее выражение для $\Delta(d)$ и $\Psi(d)$:

$$y=y_0 + A*\exp(-x/t_0)*\sin(\pi*(x-x_c)/w), \quad (11)$$

где следует иметь в виду, что $y=(\Delta \text{ или } \Psi)$, $y_0=(\Delta_1 \text{ или } \Psi_1)$, $A=(A_1 \text{ или } A_2)$, $(1/t_0)=(a_1 \text{ или } a_2)$, $(\pi*(1-c)/w)=(\omega_1 \text{ или } \omega_2)$ и совпадающее с ранее полученными нами уравнениями (9) и (10).

Из вычисленных параметров уравнения (11) в пакете Origin наиболее важными являются поляризационные углы $\Delta_1 (169,80445^\circ \pm 0,07162^\circ)$ и $\Psi_1 (19,761^\circ \pm 0,01761^\circ)$, по которым рассчитываются оптические постоянные $n_1 = 5.410185$ и $k_1 = 0.766697$ материала пленки по формулам для полубесконечной среды (3) и (4). Эти результаты совпадают с заданными значениями оптических постоянных массивной Ge ($n_1 = 5.4$ и

$k_1 = 0.77$) и с соответствующими им поляризационными углами ($\Delta_1 = 169.7138^\circ$, $\Psi_1 = 19.7264^\circ$) с точностью $\pm 0,01$. Совпадения результатов расчета по уравнению (11) с заданными не хуже и для других рассмотренных 4-х модельных образцов.

Таким образом, методом численного эксперимента найдены более простые, относительно уравнения Друде (5), выражения (9) и (10) для поляризационных углов поглощающей пленки.

Значения рассчитываемых параметров пленки по найденным нами уравнениям совпадают с высокой точностью (до 1 %) с вытекающими из основного уравнения эллипсометрии.

Зависимости эффективных оптических постоянных $n_{эф}$ и $k_{эф}$ от толщины однородной поглощающей пленки d тоже имеют вид затухающих колебаний. Поэтому также можно предположить, что $n_{эф}(d)$ и $k_{эф}(d)$ можно описать выражениями типа (9) и (10):

$$n_{эф}(d) = B_1 \exp(-b_1 d) \sin(\omega_1 d + \varphi_{01}) + n_1; \quad (12)$$

$$k_{эф}(d) = B_2 \exp(-b_2 d) \sin(\omega_2 d + \varphi_{02}) + k_1. \quad (13)$$

Графики $n_{эф}(d)$ и $k_{эф}(d)$, построенные по расчетам на основе уравнения Друде (5) и полученных нами уравнений (12) и (13) на рис. 6, практически не различимы. Расчеты параметров уравнений (12) и (13) в среде пакета Origin дают значения оптических постоянных пленки ($n_1 = 5,40071 \pm 0,00298$ и $k_1 = 0,77303 \pm 0,00285$), совпадающие с более высокой точностью с заданными значениями тех же величин ($n_1 = 5,4$ и $k_1 = 0,77$) чем уравнения (9) и (10).

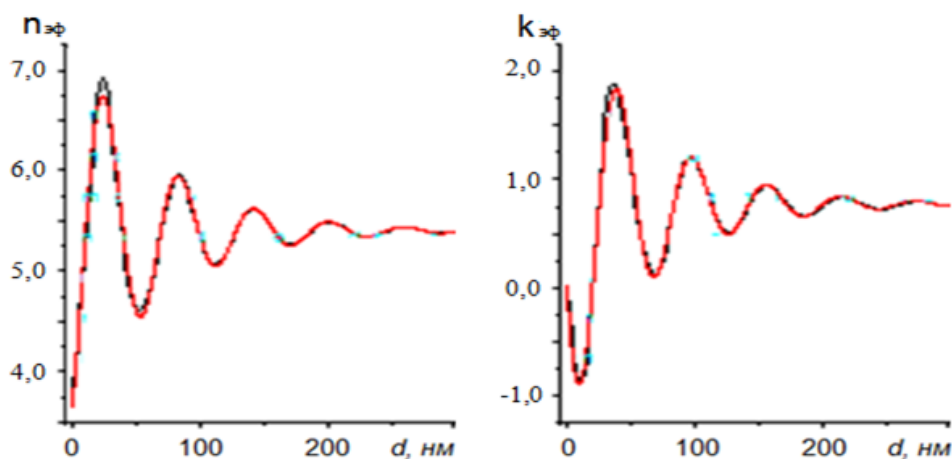


Рис. 6. Зависимости эффективных оптических постоянных $n_{эф}$ и $k_{эф}$ от толщины однородной поглощающей пленки d при $\lambda = 632.8$ нм; $\varphi_0 = 70^\circ$; $N_1 = 5,4 - 0,77i$; $N_2 = 3,865 - 0,023i$

В [8] нами предложен один из возможных способов решения ОЗЭ с помощью пакетов программ: Mathematica, Mathcad и Maple. Все пакеты дали очень близкие результаты. При одновременном расчете параметров плен-

ки Δ_1 , Ψ_1 и d с помощью пакета Mathematica получены результаты с наименьшими ошибками (2,636, 0,865 и 7,785 %, соответственно). Пакет Maple позволяет получить результаты точнее при задании более широкого диапазона поиска. Отсюда следует, что для решения эллипсометрических задач по уравнениям (9) и (10) более предпочтительным является пакет Maple.

Литература

1. Ржанов А.В., Свитащев К. К., Семененко А. И. и др. Основы эллипсометрии.- Новосибирск: Наука, 1979 г. - 424 с.
2. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
3. Archer R.J. Determination of the properties of films by the method of ellipsometry. J .Opt. Soc. Amer., 1962, vol. 52, № 9, p.970-977.
4. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Хоконов Х.Б.Определение оптических констант поглощающих слоев по их эффективным значениям. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Хоконов Х.Б. Статья. Сб. Физика и химия поверхности. Нальчик: КБГУ, 1985, с. 100-112.
5. Калмыков Ш.А. – В дисс.: Влияние ионного облучения и окисления на поверхностные свойства кремния. Нальчик, 1986, с. 122 - 132.
6. Калмыков Ш.А. Новый подход определения оптических постоянных тонкой поглощающей пленки. Статья. Сб. Вестник КБГУ. Серия физико-математических наук. Вып. 1. Нальчик: КБГУ, 1996. с. 189-196.
7. Калмыков Ш.А. Новый подход определения оптических постоянных тонкой поглощающей пленки. Статья. Сб. Вестник КБГУ. Серия физико-математических наук. Вып. 3. Нальчик: КБГУ, 1999, с. 36-41.
8. Решение уравнений эллипсометрии с помощью пакетов программ. Калмыков Ш.А., Губжоков Р.Б. Статья. Вестник КБГУ. Серия Физические науки. Вып. 9. - Нальчик: КБГУ, 2004. – с. 39 – 41.

THE ELLIPSOMETRY EQUATION FOR A HOMOGENEOUS ABSORBING FILM

Kalmykov Sh. A.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

shagir@mail.ru

It is proposed to represent the solution of the direct ellipsometry problem for an absorbing film in the untraditional form of $\Delta(\Psi)$, but in the form of two separate dependences $\Delta(d)$ and $\Psi(d)$. Such graphs more clearly show the nature of the changes of the parameters Ψ and Δ . There are more convenient for solving the inverse ellipsometry problem and can be used instead of traditional nomograms in repetitive technological processes. Using the method of the numerical experiment, we found expressions for the polarization angles Δ and Ψ of the absorbing film that are simpler, with respect to the basic equation of ellipsometry. Using standard mathematical packages of programmes the one of the possible ways of solving the inverse ellipsometry problem by these equations is proposed.

РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ МКП

Мискаров С.Г., Кудяев А.А., Лосанов Х.Х.,
Молоканова О.О., Шомахов З.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Определение различных физико-химических свойств стекол расчетными методами является важной частью теоретических исследований специалистов в этой области. К настоящему времени исследователями проведена большая работа с целью разработки новых высокоточных расчетных методов определения величин физико-химических свойств стекла по его составу и уточнения расчетных коэффициентов, отражающих влияние отдельных окислов на свойства стекла. При использовании этих методов в практических целях следует учитывать присущие им специфические недостатки: меньшая по сравнению с экспериментальными методами точность; ограничение применения расчетных методов определенными областями составов стекол [1].

Применение аддитивного метода расчета, разработанного Винкельманом и Шоттом, основано на предположении, что величина свойства стекла является суммой величин, зависящих от содержания в стекле компонентов (под которыми в различных разновидностях аддитивного метода могут пониматься окислы, силикаты или структурные единицы). Исходный вариант аддитивного метода расчета, предложенный Винкельманом и Шоттом, основан на предположении о линейной и аддитивной зависимости свойств стекол от весового содержания окислов.

Внимание исследователей привлекают стекла для электронной технике. К таковым относятся, в частности, используемые для производства микроканальных пластин (МКП) свинцово-силикатные С87-2 и С78-4, а также боратно-бариевое С78-5, составы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы стекол МКП, масс. % оксида

Оксид	С87-2	С78-5	С78-4
SiO ₂	40,2	2,2	36,8
PbO	41		54
B ₂ O ₃		57,8	
Na ₂ O	7		0,5
K ₂ O		8,2	1,7
BaO	7	19,0	3
CaO		3,5	
Al ₂ O ₃	3,5	8,8	2
Bi ₂ O ₃	1		1
As ₂ O ₃	0,3	0,5	
Всего	100	100	100

Если задан состав стекла, в котором содержание окислов в вес. % равно соответственно $P_1, P_2, P_3, \dots, P_i$. Тогда свойства стекла K может быть математически определено по следующей аддитивной формуле, иначе называемой формулой сложения:

$$K = P_1 k_1 + P_2 k_2 + P_3 k_3 + \dots + P_i k_i, \quad (1)$$

где $k_1, k_2, k_3, \dots, k_i$ – коэффициенты или факторы, соответствующие вкладу отдельного окисла на 1 вес. % его содержания. Безусловно, не следует думать, что эти величины могут быть равны величине этого свойства окислов в свободном состоянии.

Упругие свойства стекол характеризуются модулем упругости (модуль Юнга), коэффициентом Пуассона и модулем сдвига [2].

Модуль упругости E характеризует сопротивление материала деформации, поэтому является одной из важнейших констант. Предел прочности силикатных стекол лежит ниже предела пропорциональности, поэтому для стекол закон Гука применим при всех нагрузках вплоть до разрушения. Величина модуля E закаленных стекол на 8–10 % ниже, чем у отожженных. Химическая обработка (травление и покрытие пленками) не изменяет значения E .

Так как предел прочности стекол не превосходит предела пропорциональности, то отношение поперечной деформации к продольной является величиной постоянной и служит характеристикой упругих свойств стекла. Абсолютная величина этого отношения называется коэффициентом поперечной деформации или коэффициентом Пуассона μ .

Модуль сдвига σ характеризует способность стекол сопротивляться деформации сдвига (скола). Значение вычислили по формуле:

$$\sigma = \frac{E}{2(1 + \mu)}, \quad (2)$$

Недавно на основе представлений физики твердого тела и теории упругости установлена связь между двумя важными характеристиками твердых тел – параметром Грюнайзена γ и коэффициентом Пуассона [3]

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (3)$$

где γ назван «упругим параметром Грюнайзена». Предварительные результаты указывают на наличие определенной взаимосвязи между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона для некристаллических стеклообразных твердых тел [4].

Результаты теоретических расчетов некоторых физико-химических величин представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Стекло	Модуль Юнга, 10^5 кГ/см ²	Коэффициент Пуассона	Модуль сдвига, 10^5 кГ/см ²	Параметр Грюнайзена
C87-2	6,5196	0,2256	2,660	1,38916
C78-5	6,970	0,2942	2,692	1,7375
C78-4	7,217	0,1891	3,035	1,2449

Из полученных результатов следует, что окислы CaO и B₂O₃ повышают значение модуля упругости, щелочные окислы понижают его. Окислы MgO, ZnO, BaO, PbO, Al₂O₃ при замещении ими кремнезема увеличивают модуль упругости стекол, но они влияют меньше, чем CaO и B₂O₃.

Несмотря на все ограничения, присущие расчетным методам определения свойств стекла, применять их в исследовательской и технологической практике целесообразно, поскольку главное преимущество расчетных методов – быстрота получения результата.

Применение расчетных методов определения свойств стекла, разумеется, не исключает применения экспериментальных методов. Напротив, только совместное использование в ходе исследования расчетных и экспериментальных методов позволяет быстро прийти к правильным результатам.

Литература

1. Матвеев М.А. Расчет по химии и технологии стекла. М.: Издательство литературы по строительству, 1972.
2. Бокин П.Я. Механические свойства силикатных стекол. Л.: Наука, 1970.
3. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // Журнал технической физики. 2004. Т. 74. № 8. С.140.
4. Сандитов Б.Д., Цыдыпов Ш.Б. // Высокомолекулярные соединения. Б. 2006. Т. 48. №7. С.1198.

CALCULATION OF SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES GLASS OF MICROCHANNEL PLATES

Miskarov S.G., Kudaev A.A., Losanov Kh.Kh., Molokanova O.O., Shomakhov Z.V.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The determination of the various physicochemical properties of glasses by calculation methods is an important part of the theoretical studies of specialists in this field. To date, the researchers have done a great deal to develop new high-precision calculation methods for determining the physicochemical properties of glass by its composition and to refine the calculation coefficients that reflect the effect of individual oxides on glass properties.

УКАЗАТЕЛИ

Авторский указатель

A		Алиева А.И.	160
Al-Alwani A.J.K.	189, 302	Амирова А.А.	239
B		Антонов А.С.	275
Begletsova N.N.	189	Ануфриев Ю.В.	372
Bratashov D.N.	189	Аргунов Е.В.	302
C		Аскеров Р.О.	398, 403, 412
Chumakov A.S.	189	Аскерова П.А.	152
G		Ахадов А.Р.	77
Glukhovskoy E.G.	189	Ахкубеков А.А.	231
Gorbachev I.A.	189	Ахмедов И.Р.	166, 171
K		Ахмедов С.А.	452
Kurmashev V.	323	Ахмедова Д.А.	152
P		Ашижев Э.В.	116
Popov I.A.	443	Б	
S		Бабаева А.Э.	160
Sakava A.	323	Багиров С.Б.	265
Shinkarenko O.A.	189	Багирова С.М.	157
T		Багов А.М.	226, 231
Timoshkov I.	323	Баззал Ходор	281
Timoshkov V.	323	Баринов А.Д.	72
V		Башиев А.Х.	312, 315
Venig S.B.	189	Баянкин Г.В.	403
W		Беглецова Н.Н.	297
Wurz M.C.	427	Бекаури Э.Р.	412
A		Бекбузаров И.А.	213
Абакарова Н.С.	211	Беков И.И.	217
Абдулзаде Н.Н.	152	Беляева Т.Н.	398, 403
Абдуллаев Н.М.	47	Бойко А.Н.	312
Абдуллаев Х.Х.	239	Булойчик Ж.И.	284
Аветисов И.Х.	43	B	
Аветисов Р.И.	43	Вайнштейн С.Н.	427
Агаев Т.Н.	120, 122, 127	Ванеева Д.Д.	398
Агаева Г.И.	157	Ветров А.А.	377
Азизов И.К.	244	Вилейшикова Н.П.	288
Аккузина А.А.	43	Воронцов В.А.	13
Алибеков А.Г.	39	Воропаев К.О.	394
Алиев А.Р.	166, 171, 452	Воропаев С.А.	261
Алиев Г.А.	452	Воропай Е.С.	281
Алиев З.А.	166, 171, 452	Г	
Алиев И.И.	152	Гавриков М.В.	202, 335
Алиев Р.А.	211	Гаджиалиев М.М.	39

Гаджиев Г.Г.	239
Гаджиев Г.М.	211
Гаджиев Т.М.	412
Гаджиева Е.Г.	130
Гаев Д.С.	312, 315
Гаева З.С.	312, 315
Гамзатов А.Г.	211
Гасанов М.А.	47
Гашымова Н.Н.	163
Глуховской Е.Г.	297, 302
Гончаров И.Н.	398, 403
Гордеев Г.О.	398, 412
Гуденко Ю.А.	433, 437
Гуляев А.М.	367, 372
Гусалов А.И.	421
Гусейнов В.И.	120
Гутов А.З.	433, 437
Гущин О.П.	270

Д

Датиев К.М.	417, 421
Датиев М.К.	417, 421
Дедегкаева Л.М.	407
Дежуров С.В.	81
Душенко Н.В.	261
Дышекова А.Х.	181

Е

Егоркин В.И.	427
Ершов П.М.	92

Ж

Желаннов А.В.	363, 389
Жуков Н.Д.	81, 202, 207, 345

З

Зажогин А.П.	281, 284, 288
Заманова А.К.	152
Захаревич А.М.	335
Захвалинский В.С.	39
Зезин Д.А.	443
Земляков В.Е.	427
Зенова Е.В.	67

И

Ибрагим А.С.	312, 315
Иванов Д.В.	275
Иманова Г.Т.	127

К

Казадаева Е.В.	312
Кайгермазов А.И.	312, 315
Какагасанов М.Г.	166, 171
Калёнов В.Е.	377
Калмыков Р.М.	253, 319
Калмыков Ш.А.	191, 461
Калугин С.М.	367
Камилов И.К.	19
Канаметов А.А.	185
Карданова З.И.	249
Кармоков А.М.	22, 176, 181, 253, 319
Кармоков М.М.	22
Карпачева Г.П.	133
Кауль А.Р.	211
Кахраманов А.Ш.	265
Кахраманов К.Ш.	62
Кахраманов С.Ш.	47
Керимова Э.М.	213, 217
Клековкин А.В.	359
Кодзасова Т.Л.	403, 407
Козлова Н.Н.	43
Козловский А.В.	143, 292, 350
Козырев Е.Н.	398, 403, 412
Колосов А.Ю.	92
Комяк А.И.	288
Комяк Е.Н.	288
Коновалов А.В.	372
Корляков А.В.	377
Котиев С.В.	221
Котов В.А.	367, 372
Кошелева Н.Н.	148
Кудаев А.А.	469
Курбонов Н.Б.	77
Курбонов Ч.Б.	77
Курданов Х.А.	433, 437

Л

Лосанов Х.Х.	433, 437, 469
Лычковский В.В.	281
Люев В.К.	22
Люев И.В.	176

М		Омаров З.М.		239
Магеррамов А.А.	62	П		
Магеррамов А.М.	130	Павлов А.Ю.	355, 359, 385	
Магкоев Т.Т.	407	Павлов В.Ю.	355, 359, 385	
Магомедов М.М.	239	Панов М.Ф.	105	
Мадатов Р.С.	221	Патапович М.П.	284	
Майтама М.В.	359	Перепечина Т.А.	96, 148	
Макоев Х.О.	407	Петров С.А.	116	
Маляр И.В.	447	Пирмагомедов З.Ш.	39	
Маммадова И.Т.	47	Подболотов К.Б.	275	
Маренкин С.Ф.	39	Попов А.И.	13	
Маркелова М.Н.	211	Попов И.А.	13	
Марков А.В.	105	Пресняков М.Ю.	67	
Мартынов Л.Ю.	261	Просветов Р.Е.	101	
Маслевцов А.В.	427	Пшуков А.М.	244	
Матиев А.Х.	213, 217, 221	Р		
Матюшкин И.В.	270	Рагимли Н.Х.	163	
Меликова С.З.	122	Рагимов С.С.	157, 160, 163	
Мельникова Н.В.	39	Растегаев В.П.	105	
Мирошников Б.Н.	67, 443	Резниченко Л.А.	239	
Мирошникова И.Н.	67	Рембеза Е.С.	96, 101	
Мискаров С.Г.	469	Рембеза С.И.	96, 101, 148, 412	
Митин Д.М.	350	Роках А.Г.	335	
Митрохин В.И.	148	Романовский В.И.	92	
Михайлова О.Н.	377	С		
Мицын Н.Г.	270	Сабанов В.Х.	398	
Мокроусов Н.С.	101	Сабзалиева Ч.Э.	152	
Молоканов О.А.	22, 176, 181, 433, 437	Сайпулаева Л.А.	39	
Молоканова О.О.	469	Салказанов А.Т.	417	
Мосияш Д.С.	202	Сарач О.Б.	367, 372	
Мурсакулов Н.Н.	152	Свистова Т.В.	96, 101	
Мусаев М.А.	163	Сдобняков Н.Ю.	92, 275	
Мустафаев Г.А.	305, 308	Севастьянов Е.Н.	105	
Мустафаев М.Г.	305, 308	Селезнев Б.И.	363, 389, 394	
Мустафаева Д.Г.	305, 308	Селим-Заде Р.И.	160	
Мустафаева С.Н.	213, 217	Селифонова Е.И.	297	
Мясниченко В.С.	92	Сергушичев А.Н.	377	
Н		Сердобинцев А.А.	350	
Наджафов А.И.	221	Силаев И.В.	407	
Непша Н.М.	92	Слаповский Д.Н.	355, 359	
О		Соколов Д.Н.	92, 275	
Озкан С.Ж.	133	Соцков В.А.	116	
		Старцев Ю.К.	53, 86	

Стецюра С.В. 143, 292, 350, 447
 Строганов Д.А. 367
 Суханов Г.В. 39

Т

Тамаев Т.Х. 226, 231
 Тебаев И.И. 226, 231
 Тебеньков А.В. 39
 Тевяшов А.А. 367
 Тимошенков С.П. 312
 Тленкопачев М.В. 185, 458
 Томош К.Н. 385
 Трушлякова В.В. 105
 Туйчиев Ш.Т. 77

У

Уначев А.С. 185, 458

Ф

Федоров Д.Г. 363
 Филимонов А.В. 27, 427
 Филоненко В.И. 398, 403, 407

Х

Хазанов А.А. 81, 202, 345, 380

Халилова К.Г. 47
 Ханина А.С. 302
 Харитонов П.Г. 447
 Хатукаев Х.М. 176
 Хупов А.Э. 253

Ц

Цветкова О.Ю. 302, 380

Ч

Чернова Р.К. 297
 Чинь Н.Х. 284

Ш

Шинкаренко О.А. 302
 Шишкин М.И. 81, 335, 340, 345
 Шомахов З.В. 22, 469

Э

Эмирасланова Л.Л. 211
 Эфендиева Т.Н. 39

Я

Ягудин И.Т. 207, 340, 345
 Яшина Н.Ю. 380

Указатель организаций

Babylon University 189
 BSUIR 323
 CAS Group 427
 Leibniz University 427
 Азербайджанский ГУНП 163
 Азербайджанский ТУ 47
 БелГУ 39
 Белорусский ГТУ 92
 Белорусский ГУ 281, 284, 288
 ВГАУ 77
 ВГИ 312, 315
 ВГТУ 96, 101, 148, 412
 ВГУ 96
 ГЕОХИ РАН 261
 ДГУ 211
 ИКНХ НАН Азербайджана 152
 ИнГУ 213, 217, 221
 ИНМЭ РАН 13, 67, 72, 372, 443
 ИНХС РАН 133
 ИОНХ РАН 39

ИРП НАН Азербайджана 120, 122, 127, 130
 ИСВЧПЭ РАН 355, 359, 385
 ИФ ДагНЦ РАН 19, 39, 166, 171, 211, 239, 412, 452
 ИФ НАН Азербайджана 47, 62, 152, 157, 160, 163, 213, 217, 221, 265
 КБГУ 22, 116, 176, 181, 185, 191, 226, 231, 244, 249, 253, 312, 315, 319, 433, 437, 458, 461, 469
 Курчатовский институт 67
 ЛЭТИ 105, 377
 МГУ 211
 МИРЭА 421
 МИЭТ 312, 427
 МЭИ 13, 67, 72, 367, 372, 443
 НИИМЭ 270
 НИИПА 81
 НИИФ ЮФУ 239

НовГУ	363, 389, 394	СОГУ	407
ОКБ-Планета	363, 389, 394	СПбГТИ	53, 86
Реф-Свет	81, 202, 207, 340, 345, 380	СПбГУГА	53, 86
Российские космические системы		СПбПУ	27, 427
	367	Таджикский НУ	77
РХТУ	43	ТвГУ	92, 275
СГУ	81, 143, 189, 292, 297, 302, 335, 345, 350, 380, 447	УрФУ	39
СКГМИ	305, 308, 398, 403, 407, 412, 417, 421	ФТИ НАН Беларуси	275
		ЦМЭИ ИМБП РАН	433, 437

Указатель городов

Babylon	189	Махачкала	19, 39, 166, 171, 211, 239, 412, 452
Hanover	427	Минск	92, 275, 281, 284, 288, 323
Oulu	427	Москва	13, 39, 43, 72, 133, 211, 261, 270, 312, 355, 359, 367, 372, 385, 421, 427, 443
Баку	47, 62, 67, 120, 122, 127, 130, 152, 157, 160, 163, 213, 217, 221, 265	Нальчик	22, 116, 176, 181, 185, 191, 226, 231, 244, 249, 253, 312, 315, 319, 433, 437, 458, 461, 469
Белгород	39	Ростов-на-Дону	239
Великий Новгород	363, 389, 394	Санкт-Петербург	27, 53, 86, 105, 377, 427
Владикавказ	305, 308, 398, 403, 407, 412, 417, 421	Саратов	81, 143, 189, 202, 207, 292, 297, 302, 335, 340, 345, 350, 380, 447
Воронеж	77, 96, 101, 148, 412	Тверь	92, 275
Дубна	81		
Душанбе	77		
Екатеринбург	39		
Магас	213, 217, 221		

Уважаемые коллеги!

В декабре 2018 года кафедра общей физики Тверского государственного университета планирует юбилейный - 10 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.

ПУБЛИКАЦИЯ БЕСПЛАТНАЯ. ЭЛЕКТРОННАЯ ВЕРСИЯ СБОРНИКА ВЫСЫЛАЕТСЯ ВСЕМ УЧАСТНИКАМ. ПЕЧАТНАЯ ВЕРСИЯ РАССЫЛАЕТСЯ ПО ДОГОВОРУ ПОДПИСКИ ИЛИ ПО ОТДЕЛЬНОЙ ДОГОВОРЕННОСТИ.

Срок предоставления материалов 15 сентября 2018 года.

Сборник включен в перечень ВАК, индексируется в Chemical Abstracts (<http://cassi.cas.org/search.jsp>) и РИНЦ (<http://e-library.ru>) и осуществляется печать обязательных экземпляров сборника и рассылка их в ведущие библиотеки. Электронная версия и статистика по сборнику размещена в сети Интернет. Вы также можете подать статью через интерактивную форму сайта: <http://physchemaspects.ru>, на котором размещены правила для авторов, лицензионный договор, правила рецензирования и другие материалы.

Планируемая дата выпуска **декабрь 2018 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. При возможности сообщите о своем намерении участвовать в формировании сборника.

Подробная информация (правила публикации, лицензионный договор, информация об авторах) на сайте: <http://physchemaspects.ru>

ВОЗМОЖНО РАЗМЕЩЕНИЕ РЕКЛАМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ВОЗМЕЗДНОЙ ОСНОВЕ.

С уважением и надеждой на плодотворное сотрудничество,
Самсонов Владимир Михайлович – профессор, д.ф.-м.н. (главный редактор);
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. главного редактора, ответственный секретарь).

Научное издание

Микро- и нанотехнологии в электронике

Материалы X Международной научно-технической конференции

Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2018. – 478 с.

ISBN 978-5-93-681-091-6



Подписано к печати 25.05.2018. Тираж 100 экз.

Отпечатано: ООО «ТехАвтоматСервис»
КБР, г. Нальчик, ул. Кабардинская, 162
При участии ООО «Полиграфсервис и Т»